

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

PRODUÇÃO E ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DO ADUBO DE DESCARTE DE  
COURO BOVINO COM ÊNFASE NO IMPACTO AMBIENTAL E ENERGÉTICO

por

Elizete Maria Possamai Ribeiro

Tese para obtenção do título de  
Doutor em Engenharia

Porto Alegre, 14 de dezembro de 2006

PRODUÇÃO E ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DO ADUBO DE DESCARTE DE COURO  
BOVINO COM ÊNFASE NO IMPACTO AMBIENTAL E ENERGÉTICO

por

Elizete Maria Possamai Ribeiro

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica,  
PROMEC, da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte  
dos requisitos necessários para a obtenção do Título de

Doutor em Engenharia

Área de Concentração: Fenômeno de Transporte

Orientador: Prof. Dr. Pedro Barbosa Mello

Aprovada por:

Prof. Dr<sup>a</sup> Adriane Prisco Petry

Prof. Dr<sup>a</sup> Annelise Engel Gerbase

Prof. Dr<sup>a</sup> Edna Regina Amante

Prof. Dr. Flávio José Lorini  
Coordenador do Curso

Porto Alegre, 14 de dezembro de 2006

*Dedico:*  
*A meu esposo Uilton L. Ribeiro e aos*  
*meus filhos Renata e Ricardo*  
*Com carinho.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por estar presente em cada momento da minha vida.  
Aos meus pais, Maria e Severino Possamai (in memoriam), por terem me dado a vida e por terem me ensinado a lutar por meus ideais.  
*Ao Prof. Dr. Pedro Melo, pela orientação e pelo apoio ao meu trabalho, desde o momento em que era apenas uma proposta.*  
*Ao Sr. administrador José Geraldo Brasil, pelo incentivo na realização desta pesquisa.*  
*Aos funcionários da empresa JGB e a Mecalves, pela disposição em assessorar a montagem e o funcionamento do protótipo.*  
*Ao Eng. Agr. Dr. Ronaldo Berton, paciência, apoio e sugestões durante a monitoração do sistema experimental.*  
*Aos Engenheiros Agrônomos Dr. Airton Bortoluz, Marcos Rosso, Fabiano M. Silva e a Eng. Agr. Fabiana Delavecchia, pelo interesse em buscar materiais para a elaboração deste trabalho.*  
*Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica - PROMEC, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, cuja vivência contribuiu para acrescentar-me novos conhecimentos.*  
*À Coordenação e ao secretário do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica - PROMEC, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela atenção dispensada.*  
*À Fátima e Antônio Luiz Ribeiro pela disponibilidade, carinho durante o período de elaboração deste trabalho.*  
*À Escola Agrotécnica Federal de Sombrio, que possibilitou o meu afastamento para a realização de meu aperfeiçoamento docente.*  
*À Leda de F. Ribeiro pelo interesse em reunir materiais para a elaboração deste trabalho.*  
*À minha sogra Ilma, por ter me encorajado.*  
*À Rosana Môro, Claudia R. da Silva Fernandes, Fernanda M. Búrigo, Silvane Daminelli, Deivi Scarpar e Luiz A. Cirimbelli, com quem pude contar.*  
*A Uilton, meu marido, à Renata e Ricardo, meus filhos pelo incentivo e pela compreensão.*  
*Aos Membros da Banca do exame de qualificação pelas sugestões e recomendações.*  
*A todos aqueles que, mesmo indiretamente, contribuíram para que um sonho se tornasse realidade: este trabalho.*

## **RESUMO**

Este trabalho tem por objetivo analisar a produção do adubo obtido a partir do resíduo da raspa do couro bovino, curtido ao cromo (III), bem como avaliar a viabilidade de ganhos ambientais e energéticos que ao adubo se atribui. A metodologia usada foi estabelecida a partir de uma revisão bibliográfica sobre as alternativas para o gerenciamento de resíduo sólido da indústria de beneficiamento do couro e no estudo do efeito do cromo no meio ambiente, fundamentada na teoria das restrições no aspecto ambiental e energético. Para a implementação da parte experimental e produção do adubo da raspa do couro bovino hidrolisado foi montado um protótipo composto de três componentes: caldeira, autoclave e secador, considerando-se os parâmetros termodinâmicos: temperatura de 403 a 433 K e a pressão de 700 a 800 kPa. No decorrer desse processo automaticamente controlado, calcularam-se as incertezas das medidas efetuadas nos parâmetros do adubo e do solo, da pressão e a produção de vapor gerado pela caldeira, bem como nas medições dos equipamentos, autoclave e secador com suas respectivas densidades, obtendo-se a relação de massa e volume. As amostras foram analisadas para verificar os teores máximos e mínimos dos macro e micronutrientes, assim como seus elementos de maior relevância. Foram avaliadas as características físico-químicas e agronômicas do produto, o balanço de massa e a energia da produção do adubo. A experiência aplicada com o adubo na cultura do milho foi realizada em casa de vegetação, com delineamento inteiramente casualizado com quatro repetições. Os tratamentos constituíram-se a partir da utilização de dois tipos de adubo de apra de couro (resíduo italiano e resíduo brasileiro) e sulfato de amônio como fonte de nitrogênio em três doses. Foram utilizados dois tipos de solo: Latossolo Férrico e Latossolo Vermelho Amarelo. A produção desse adubo será implantada industrialmente para a redução do impacto ambiental provocado pelas indústrias de beneficiamento do couro e também para a agricultura, uma vez que esse adubo é um produto rico em nitrogênio.

**Palavras-chave:** Resíduo, couro, adubo, cromo.

## **ABSTRACT**

The purpose of this study is to analyze the production of fertilizer obtained from cow leather shavings cured with Chrome (III), as well as the viability for this fertilizer to contribute for environmental and energetic gains. The methodology was based on a review of bibliographic material of the alternatives for management of solid waste from the leather industry and on a study of the effect of chrome on the environment based on the theory of restrictions, with concern for environmental and energy factors. The experimental portion of the study involved the assemblage of a prototype composed of three pieces of equipment: a boiler, an autoclave and a dryer, for the production of fertilizer from hydrolyzed cow leather shavings. In relation to the thermodynamic process, the temperature was maintained at 403 and 430 K and pressure at 700 and 800 kPa. During this automatically controlled process, the uncertainties in the measurements conducted in the parameters of fertilizer and soil were calculated of pressure and production of steam generated by the boiler and the readings of the autoclave and dryer equipment were calculated in addition to their respective densities, to obtain the ratio of mass and volume. The samples were analyzed to determine the maximum and minimum amounts of the macro and micro nutrients and their most important elements. The physical-chemical and agronomic characteristics of the product were evaluated as well as the balance of mass and energy of the fertilizer production. The experiment conducted with fertilizer from cow leather applied to a corn crop, was conducted in a vegetable greenhouse, with completely arbitrary delineation and four repetitions. The treatment involved the use of two types of fertilizer made from leather shavings (Italian residue and Brazilian residue) and ammonia sulfate as a nitrogen source in three doses. Two types of soil were used: Ferric Latosol and Red-Yellow Latosol. The fertilizer can be produced industrially to reduce the environmental impact caused by leather manufacturing companies and to agriculture because it is rich in nitrogen.

**Key words:** Residue, leather, fertilizer, chrome.

## SUMÁRIO

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1 INTRODUÇÃO .....</b>  | <b>1</b>  |
| <b>1.1 Formulação do problema e justificativa .....</b>                              | <b>2</b>  |
| <b>1.2 Objetivos .....</b>   | <b>5</b>  |
| <b>2 CURTIMENTO DO COURO .....</b>   | <b>6</b>  |
| <b>2.1 Natureza das peles .....</b>  | <b>7</b>  |
| <b>2.2 Curtimento do couro .....</b>   | <b>7</b>  |
| <b>2.3 Operações mecânicas após o curtimento ao Cr(III) .....</b>                    | <b>9</b>  |
| 2.3.1 Acabamento .....   | 10        |
| 2.3.1.1 Operações mecânicas .....  | 10        |
| 2.3.1.2 Acabamento final .....   | 11        |
| <b>3 GERENCIAMENTO DE RESÍDUO SÓLIDO DE INDÚSTRIA DE CURTUME .....</b>               | <b>12</b> |
| <b>3.1 Resíduos sólidos de indústria de curtume .....</b>                            | <b>12</b> |
| <b>3.2 Alternativas para o gerenciamento de resíduo .....</b>                        | <b>14</b> |
| 3.2.1 Incineração .....  | 14        |
| 3.2.2 Aterro sanitário .....   | 15        |
| 3.2.3 Couro regenerado .....   | 17        |
| 3.2.4 Materiais compostos .....  | 18        |
| 3.2.5 Aplicação de processos químicos e enzimáticos .....                            | 18        |
| 3.2.6 Fazenda de lodo .....  | 19        |
| 3.2.7 Compostagem .....  | 20        |
| 3.2.8 Processos de descromagem .....   | 20        |
| 3.2.9 Processos cerâmicos de construção civil .....                                  | 21        |
| 3.2.10 Produção de adubos de retalhos do couro .....                                 | 22        |
| 3.2.11 Disposição dos resíduos em tanque de concreto .....                           | 22        |
| <b>4 FUNÇÃO DO CROMO, DOS MACRO E MICRONUTRIENTES NO MEIO<br/>    AMBIENTE .....</b> | <b>23</b> |
| <b>4.1 Importância e função dos macro e micronutrientes .....</b>                    | <b>23</b> |
| <b>4.2 Contaminação de solos por metais pesados .....</b>                            | <b>27</b> |
| <b>4.3 Estados de oxidação e toxicidade do cromo .....</b>                           | <b>30</b> |

|            |  |           |
|------------|--|-----------|
| <b>4.4</b> | <b>Essencialidade do cromo na saúde humana .....</b>   | <b>31</b> |
| <b>4.5</b> | <b>Absorção e excreção do cromo .....</b>  | <b>34</b> |
| <b>4.6</b> | <b>O cromo nos solos .....</b>   | <b>35</b> |
| <b>4.7</b> | <b>O cromo nas plantas .....</b>   | <b>36</b> |
| <b>4.8</b> | <b>O cromo nos alimentos e forragens .....</b>   | <b>39</b> |
| <b>5</b>   | <b>GANHO ENERGÉTICO NA MONTAGEM DO PROTÓTIPO .....</b>   | <b>42</b> |
| <b>5.1</b> | <b>Os princípios da teoria das restrições .....</b>  | <b>42</b> |
| <b>5.2</b> | <b>Aplicação da teoria das restrições para a montagem do protótipo .....</b>                         | <b>44</b> |
| 5.2.1      | Gerador de vapor .....   | 48        |
| 5.2.2      | A Autoclave .....  | 51        |
| 5.2.2.1    | Montagem e procedimento do processo produtivo de adubo do couro<br>bovino em autoclave .....         | 51        |
| 5.2.2.2    | Importância da autoclave no processo de hidrólise .....  | 53        |
| 5.2.3      | Montagem e procedimento de secagem do adubo .....  | 54        |
| <b>5.3</b> | <b>Importância da seleção granulométrica do adubo .....</b>  | <b>57</b> |
| <b>5.4</b> | <b>Aplicação do adubo do couro bovino na cultura do milho .....</b>                                  | <b>57</b> |
| <b>5.5</b> | <b>Cromo hexavalente em solo suprido com dois adubos de resíduos da indústria de<br/>couro .....</b> | <b>61</b> |
| <b>5.6</b> | <b>Balanço de massa e de energia .....</b>   | <b>61</b> |
| 5.6.1      | Conservação de massa .....   | 61        |
| 5.6.2      | Conservação de energia .....   | 62        |
| 5.6.3      | A segunda lei da termodinâmica .....   | 64        |
| <b>5.7</b> | <b>Propagação da medida e do erro .....</b>  | <b>65</b> |
| <b>6</b>   | <b>ADUBO ORGÂNICO DO COURO BOVINO HIDROLISADO .....</b>  | <b>66</b> |
| <b>6.1</b> | <b>Capacidade de troca de cátions (C.T.C) .....</b>  | <b>67</b> |
| <b>6.2</b> | <b>Potencial hidrogeniônico (pH) .....</b>   | <b>68</b> |
| <b>6.3</b> | <b>Nitrogênio (N) .....</b>  | <b>69</b> |
| <b>6.4</b> | <b>Carbono (C) .....</b>   | <b>70</b> |
| <b>6.5</b> | <b>Relação carbono / nitrogênio .....</b>  | <b>71</b> |
| <b>6.6</b> | <b>Cromo .....</b>   | <b>72</b> |
| <b>6.7</b> | <b>Características do adubo .....</b>  | <b>73</b> |
| 6.7.1      | Características químicas .....   | 73        |



|   |           |
|---|-----------|
| 6.7.2 Características físico-químicas .....   | 74        |
| 6.7.3 Características agronômicas do produto .....  | 75        |
| 6.7.4 Características físicas .....   | 76        |
| <b>6.8 Estrutura .....</b>  | <b>77</b> |
| <b>6.9 Características químicas dos Adubos Italiano, Brasileiro e do Brasileiro de<br/>Couros Adequados para Luvas .....</b>                            | <b>79</b> |
| <b>6.10 Resultados na cultura do milho com o adubo do couro .....</b>   | <b>81</b> |
| 6.10.1 Produção de matéria seca .....   | 82        |
| 6.10.2 Disponibilidade de nitrogênio .....  | 83        |
| 6.10.3 Índice de eficiência agronômica (%) .....  | 86        |
| 6.10.4 Absorção de cálcio e de magnésio .....   | 86        |
| 6.10.5 Acúmulo de cromo na parte aérea .....  | 88        |
| 6.10.6 Concentração de Cr nas raízes .....  | 88        |
| 6.10.7 Análise do solo após a colheita da parte aérea .....   | 89        |
| <b>6.11 Estudo dos efeitos do cromo hexavalente no solo com dois tipos de adubos .....</b>  | <b>91</b> |
| <b>6.12 Análise dos custos do processo de produção: balanço de massa e de energia .....</b>   | <b>93</b> |
| <br>  |           |
| <b>7 AVALIAÇÃO DAS INCERTEZAS E ERROS DAS MEDIDAS .....</b>   | <b>99</b> |
| 7.1 Teoria dos erros .....  | 99        |
| 7.2 Resultado de uma medição .....  | 99        |
| 7.3 Mensurando invariável versus variável .....   | 100       |
| 7.4 Uma medida versus várias medidas .....  | 101       |
| 7.5 Propagação do erro .....  | 101       |
| 7.6 Cálculo do erro das medidas das grandezas físicas da autoclave .....  | 101       |
| 7.7 Cálculo do erro das medidas das grandezas físicas do secador .....  | 103       |
| 7.8 Cálculo do erro de outras grandezas físicas de operação da caldeira .....   | 104       |
| 7.9 Cálculo do erro das medidas da corrente e da tensão elétrica nos motores da<br>autoclave, do secador e do alimentador de água para a caldeira ..... | 105       |
| 7.10 Cálculo do erro das medidas das características físicas do Adubo Brasileiro .....  | 106       |
| 7.11 Cálculo do erro da medida do balanço de massa e de energia da produção de<br>adubo proveniente do couro bovino .....                               | 107       |
| 7.12 Cálculo do erro das medidas da composição dos solos e do adubo de apra de<br>couro utilizados no ensaio .....                                      | 107       |

|  |            |
|--|------------|
| <b>8 CONCLUSÃO .....</b>   | <b>110</b> |
| <b>8.1 Recomendações .....</b>   | <b>112</b> |
| <br>   |            |
| <b>9 BIBLIOGRAFIA .....</b>  | <b>113</b> |
| <br>   |            |
| <b>ANEXOS .....</b>  | <b>124</b> |
| <b>ANEXO I: Resultados de análise dos Adubos Brasileiro, Italiano e do Brasileiro de<br/>          Couros Adequados para Luvas .....</b> | <b>125</b> |
| <b>ANEXO II: Resultados de análise do Adubo Brasileiro .....</b>   | <b>126</b> |
| <b>ANEXO III: Confirmação de compra de toda a produção pela indústria LICOA .....</b>  | <b>128</b> |
| <b>ANEXO IV: Laudo de análise do teor de cromo hexavalente (PROAMBIENTE) .....</b>   | <b>129</b> |
| <b>ANEXO V: Laudo de análise do teor de potássio (PROAMBIENTE) .....</b>   | <b>130</b> |
| <b>ANEXO VI: Resultados de análise do Adubo Italiano .....</b>   | <b>131</b> |
| <b>ANEXO VII: Análise de substratos hortícolas .....</b>   | <b>133</b> |
| <b>ANEXO VIII: Resultados de análise da raspa e pó de couro wet blue proveniente da<br/>          rebaixadeira .....</b>                 | <b>134</b> |
| <b>ANEXO IX: Portaria nº 49, de 25 de abril de 2005 .....</b>  | <b>135</b> |
| <b>ANEXO X: Cálculo das medidas dos erros .....</b>  | <b>139</b> |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 2.1:</b> Primeiros passos para o processo de curtimento. ....  | 6  |
| <b>Figura 3.1:</b> Tijoboi. ....   | 21 |
| <b>Figura 5.1:</b> Fluxograma do processo produtivo do adubo do couro bovino. ....   | 47 |
| <b>Figura 5.2:</b> Caldeira à lenha para o fornecimento de vapor. ....   | 49 |
| <b>Figura 5.3:</b> Pó e raspa da rebaixadeira de couro bovino. ....  | 52 |
| <b>Figura 5.4:</b> Carregamento da autoclave. ....   | 53 |
| <b>Figura 5.5:</b> O Secador do adubo do couro bovino hidrolisado. ....  | 56 |
| <b>Figura 5.6:</b> Adubo separado de acordo com a granulometria. ....  | 57 |
| <b>Figura 5.7:</b> Aspecto geral do experimento em casa de vegetação. ....   | 59 |
| <b>Figura 6.1:</b> Partição do carbono. ....   | 71 |
| <b>Figura 6.2:</b> Características físico-químicas. ....   | 75 |
| <b>Figura 6.3:</b> As peneiras de malha circular de < 2, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 mm. ....  | 77 |
| <b>Figura 6.4:</b> Granulometria do Adubo Brasileiro. ....   | 78 |
| <b>Figura 6.5:</b> Concentração de N nas folhas do milho cultivado no solo LF tratado com<br>adubos da apara de couro. ....  | 83 |
| <b>Figura 6.6:</b> Concentração de N nas folhas do milho cultivado no solo LVA tratado com<br>adubos da apara de couro. .... | 84 |
| <b>Figura 6.7:</b> Fluxograma de massa dos resíduos. ....  | 93 |
| <b>Figura 6.8:</b> Balanço de massa e de energia da produção de adubo do couro bovino. ....                                  | 94 |
| <b>Figura 6.9:</b> A dinâmica energética do adubo com o meio ambiente. ....  | 97 |

## ÍNDICE DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| <b>Tabela 3.1:</b> Quantidade de resíduo gerado na indústria de curtume. ....   | 13 |
| <b>Tabela 4.1:</b> Teores de metais pesados (mg/kg) em fontes potenciais de contaminação no solo. ....  | 28 |
| <b>Tabela 4.2:</b> Teores de metais (mg/kg) em fertilizantes e corretivos utilizados na Europa. ...   | 29 |
| <b>Tabela 4.3:</b> Sintomas da deficiência do cromo em ratos. ....  | 33 |
| <b>Tabela 4.4:</b> Concentração do cromo em algumas forragens. ....   | 40 |
| <b>Tabela 5.1:</b> Custo operacional das caldeiras. ....  | 49 |
| <b>Tabela 5.2:</b> Materiais usados na fabricação da autoclave. ....  | 51 |
| <b>Tabela 5.3:</b> Materiais usados na fabricação do secador. ....  | 55 |
| <b>Tabela 5.4:</b> Composição dos adubos de apara de couro utilizados no ensaio. ....   | 58 |
| <b>Tabela 5.5:</b> Composição química dos solos utilizados no ensaio. ....  | 59 |
| <b>Tabela 6.1:</b> Características químicas do Adubo Brasileiro. ....   | 74 |
| <b>Tabela 6.2:</b> Características físico-químicas do Adubo Brasileiro. ....  | 75 |
| <b>Tabela 6.3:</b> Características agrônômicas do Adubo Brasileiro. ....  | 75 |
| <b>Tabela 6.4:</b> Características físicas do Adubo Brasileiro. ....  | 76 |
| <b>Tabela 6.5:</b> Dosagens do emprego do Adubo Brasileiro. ....  | 79 |
| <b>Tabela 6.6:</b> Características químicas dos Adubos Italiano, Brasileiro e do Brasileiro de Couros Adequados para Luvas. ....  | 80 |
| <b>Tabela 6.7:</b> Produção de matéria seca pelas fontes de N, em g/vaso, nos dois solos estudados. Média das três doses. ....  | 82 |
| <b>Tabela 6.8:</b> Produção de matéria seca pelas fontes de N, em g/vaso, no solo Latossolo Férrico. Média das três doses. ....   | 82 |
| <b>Tabela 6.9:</b> Produção de matéria seca pelas fontes de N, em g/vaso, no solo Latossolo Vermelho Amarelo. Média das três doses. ....  | 83 |
| <b>Tabela 6.10:</b> Acúmulo de N pela parte aérea do milho em função das fontes de N aplicadas aos solos Latossolo Férrico e Latossolo Vermelho Amarelo, em mg/vaso. Média das três doses. .... | 84 |
| <b>Tabela 6.11:</b> Acúmulo de N pela parte aérea do milho em função das fontes de N aplicadas ao solo Latossolo Férrico, em mg/vaso. Média das três doses. ....                                | 85 |
| <b>Tabela 6.12:</b> Acúmulo de N pela parte aérea do milho em função das fontes de N aplicadas ao solo Latossolo Vermelho Amarelo, em mg/vaso. Média das três doses. ....                       | 85 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Tabela 6.13:</b> Equações de regressão para o acúmulo de N pela parte aérea do milho em função das fontes de N aplicadas ao solo Latossolo Férrico, onde y = quantidade de N na matéria seca, em mg/vaso e x = dose de N adicionada ao solo, em mg/vaso. ....          | 85 |
| <b>Tabela 6.14:</b> Equações de regressão para o acúmulo de N pela parte aérea do milho em função das fontes de N aplicadas ao solo Latossolo Vermelho Amarelo, onde y = quantidade de N na matéria seca, em mg/vaso e x = dose de N adicionada ao solo, em mg/vaso. .... | 86 |
| <b>Tabela 6.15:</b> Índices de eficiência agrônômica para os resíduos testados em dois tipos de solos. ....   | 86 |
| <b>Tabela 6.16:</b> Acúmulo de Ca pela parte aérea do milho em função das fontes de N aplicadas aos solos Latossolo Férrico e Latossolo Vermelho Amarelo, em mg/vaso. Média das três doses. ....  | 87 |
| <b>Tabela 6.17:</b> Acúmulo de Mg pela parte aérea do milho em função das fontes de N aplicadas ao solo Latossolo Férrico, em mg/vaso. Média das três doses. ....   | 87 |
| <b>Tabela 6.18:</b> Acúmulo de Mg pela parte aérea do milho em função das fontes de N aplicadas ao solo Latossolo Vermelho Amarelo, em mg/vaso. Média das três doses. ....  | 87 |
| <b>Tabela 6.19:</b> Acúmulo de Cr pela parte aérea do milho em função das fontes de N aplicadas aos solos Latossolo Férrico e Latossolo Vermelho Amarelo, em mg/vaso. Média das três doses. ....  | 88 |
| <b>Tabela 6.20:</b> Concentração de Cr nas raízes do milho em função das fontes de N aplicadas aos solos Latossolo Férrico e Latossolo Vermelho Amarelo, em mg/kg. Média das três doses. ....   | 88 |
| <b>Tabela 6.21:</b> Concentração de Cr nas raízes do milho em função das fontes de N aplicadas aos solos Latossolo Férrico e Latossolo Vermelho Amarelo, em mg/kg. ....   | 89 |
| <b>Tabela 6.22:</b> Atributos químicos do Latossolo Férrico após a colheita da parte aérea. ....  | 90 |
| <b>Tabela 6.23:</b> Atributos químicos do Latossolo Vermelho Amarelo após a colheita do milho. ....   | 90 |
| <b>Tabela 6.24:</b> Teores médios de cromo hexavalente em dois solos em função da aplicação de dois adubos de resíduos de curtume. ....   | 91 |
| <b>Tabela 6.25:</b> Consumo energético do protótipo. ....   | 95 |
| <b>Tabela 6.26:</b> Custo da produção do Adubo Brasileiro. ....   | 96 |

|   |     |
|---|-----|
| <b>Tabela 6.27:</b> Média e desvio padrão das medidas dos fluxogramas. ....   | 97  |
| <b>Tabela 7.1:</b> Erro das medidas das grandezas físicas da autoclave. ....  | 102 |
| <b>Tabela 7.2:</b> Erro das medidas das grandezas físicas do secador. ....  | 103 |
| <b>Tabela 7.3:</b> Erro de medidas efetuadas durante o funcionamento da caldeira. ....  | 104 |
| <b>Tabela 7.4:</b> Erros das medidas da corrente elétrica nos motores da autoclave, do secador e do alimentador de água para a caldeira. .... | 105 |
| <b>Tabela 7.5:</b> Erro da medida da tensão elétrica nos motores da autoclave, do alimentador de água para a caldeira e do secador. ....      | 106 |
| <b>Tabela 7.6:</b> Erro das medidas das características físicas do Adubo Brasileiro. ....   | 106 |
| <b>Tabela 7.7:</b> Erro da medida do balanço de massa e de energia da produção do Adubo Brasileiro. ....                                      | 107 |
| <b>Tabela 7.8:</b> Erro das medidas da composição do adubo de apara de couro utilizado no ensaio. ....  | 108 |
| <b>Tabela 7.9:</b> Erro das medidas dos atributos químicos dos solos utilizados no ensaio. ....   | 109 |

## LISTA DE SÍMBOLOS

Ag: Prata

Al: Alumínio

As: Arsênio

B: Boro

Be: Berílio

Bi: Bismuto

B.P.F: Baixo ponto de fluidez

C: Carbono

Ca: Cálcio

Cd: Cádmio

C/N: Relação Carbono/Nitrogênio

Cl: Cloro

Co: Cobalto

CO<sub>2</sub>: Dióxido de carbono

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>: Glicose

[C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>]<sub>n</sub>: Polissacarídeo

Cr: Cromo

Cr III: Cromo trivalente

Cr VI: Cromo hexavalente

[Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>+3</sup>: Íon hexa-aquocromo (III)

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Trióxido de cromo

Cr<sub>t</sub>: Cromo total

C<sub>t</sub>: Carbono total

Cu: Cobre

EPA: Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*Environmental Protection Agency*)

DNA: Ácido desoxirribonucléico

DQO: Demanda química de oxigênio

dS/m: DeciSiemens por metro

Fe: Ferro

FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Cromita

g: Grama

g/cm<sup>3</sup>: Grama por centímetro cúbico

g/kg: Grama por quilograma  
GTF: Fator de tolerância à glicose  
H<sup>+</sup>: Íon Hidrogênio  
Hg: Mercúrio  
H<sub>2</sub>O: Água  
IAC: Instituto Agronômico de Campinas  
IARC: Agência Internacional de Pesquisa em Câncer  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Ácido sulfúrico  
K: Potássio  
kg: Quilograma  
Kcal: Quilocaloria  
Kg/ha: Quilograma por hectare  
Kg/h: Quilograma por hora  
L.C.O.A: *Lavorazione Italiana Concimi Organici ed Affini*  
m: Metro  
m<sup>3</sup>: Metro cúbico  
m<sup>2</sup>/h: Metro quadrado por hora  
Metroplan: Órgão Estadual do Planejamento Metropolitano e Regional do Rio Grande do Sul  
Mo: Molibdênio  
Mg: Magnésio  
Mg/h: Miligrama por hora  
Mg/m<sup>3</sup>: Miligrama por metro cúbico  
N: Nitrogênio  
Na: Sódio  
NH<sub>2</sub>: Grupo amino  
NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: Íon amônio  
NH<sub>3</sub>: Amoníaco  
Ni: Níquel  
O<sub>2</sub>: Oxigênio  
P: Fósforo  
Pb: Chumbo  
PCI: Poder calorífico inferior  
pH: Potencial hidrogeniônico  
P<sub>T</sub>: Fósforo total



RB: Resultado base  
RM: O Resultado de uma medição  
S: Enxofre  
DAS: Secretaria de Defesa Agropecuária  
Na: Sódio  
Sb: Antimônio  
SBR: Copolímero de estireno-butadieno  
Se: Selênio  
SO<sub>2</sub>: Dióxido de enxofre  
SM: Sistema de medidas  
Ti: Titânio  
Ton: Tonelada  
V: Vanádio  
U: Urânio  
UE: União Européia  
Zn: Zinco

## 1 INTRODUÇÃO

No Brasil, os resíduos de indústria de curtumes são gerados em grandes quantidades, pois o país ocupa uma posição significativa como produtor de couro, principalmente o couro bovino, curtido ao cromo (III) (Associação Brasileira dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro - ABQTIC, 1996).

O couro é normalmente curtido com sais de cromo. Esse processo visa a obtenção de um melhor acabamento e aumento de resistência ao desgaste e à corrosão. Curtir peles com sais de cromo (III) torna-as mais flexíveis e macias, podendo ser tingidas com uma grande variedade de cores. Outros produtos usados para curtir couro são o tanino (produto de origem vegetal), sais de alumínio e zircônio (Associação Brasileira dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro - ABQTIC, 1996).

Curtir peles é uma das atividades mais antigas da humanidade. Tudo começou quando o homem primitivo percebeu que um animal não era apenas alimento. Os nossos antecessores pré-históricos utilizavam os couros e as peles de grandes mamíferos que serviam como roupas, as quais os protegiam das condições climáticas adversas. Contudo, sem tratamento, o couro ou a pele de um animal rapidamente se deteriora, exalando um odor desagradável. Diante de tal situação, nossos antepassados descobriram formas de deter tal processo natural, com o propósito de evitar a perda e inutilidade de suas roupas e ainda aumentar a durabilidade das mesmas (Ciência e Tecnologia na Indústria de Curtumes, 2006).

O lançamento indiscriminado de resíduo sólido sem tratamento no ambiente implica problemas ambientais e desperdício de energia. Normalmente, a gestão e o gerenciamento de resíduo sólido industrial no Brasil são caracterizados pelos seguintes aspectos: falta de estudos aprofundados sobre o tema; quantidade e qualidade do resíduo gerado assumem importância considerável no processo de degradação do ambiente; em algumas regiões não há oferta de unidades de tratamento e destinação final compatíveis com o grau de industrialização, ocasionando o lançamento inadequado de resíduo no ambiente (SCHNEIDER, et al., 2000).

Dos resíduos totais gerados pela indústria de curtume, 60% corresponde aos resíduos sólidos, contendo sais de cromo, que muitas vezes são depositados inadequadamente com probabilidade de contaminação das águas subterrâneas e de toda a cadeia alimentar (BRITO, 1999). Desses resíduos, destacam-se o farelo e o pó das máquinas de rebaixar e lixar couros, que representam de 20 a 46% dos resíduos sólidos gerados pelas indústrias de curtumes (SCHANACK, 1993 e CLASS; MAIA, 1994).

Devido às dificuldades em conseguir local apropriado para aterros, e pelo custo

elevado destes, a aplicação de resíduos de curtume em solos agrícolas está se tornando uma das opções mais viáveis. Em alguns casos, a utilização de resíduos no solo pode ser recomendada pelo valor corretivo e fertilizante que estes apresentam, podem conter elementos essenciais para a nutrição das plantas como nitrogênio, fósforo, cálcio, magnésio e enxofre.

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar a produção do adubo a partir do couro bovino hidrolisado, determinar seu efeito no solo e estudar o seu desempenho nos vegetais, representando uma alternativa para o gerenciamento de resíduos sólidos de indústrias de curtumes do ponto de vista econômico e ambiental.

### **1.1 Formulação do problema e justificativa**

Os curtumes são responsáveis por grande parte da geração de resíduos que, não tratados, podem afetar o meio ambiente. O curtimento ao cromo (III) é praticado por cerca de 90% das indústrias. Esse processo gera resíduos de couro com sal de cromo, classificado como: classe I – perigosos, necessita tratamento e disposição específica, segundo a norma brasileira NBR-10004 (ABNT, 1987).

A serragem do couro curtido ao cromo gerada na operação de rebaixamento, é um resíduo volumoso em forma de farelo impregnado de sais curtientes. Para cada unidade de couro curtido ao cromo trivalente, geram-se de três a quatro quilogramas de serragem. A produção brasileira de couro, em 2000, foi de 32,5 milhões de peles assim, pode-se afirmar que foram geradas cerca de 125 toneladas de serragem, geralmente dispostas em terrenos baldios, nas margens dos rios, em banhados, contaminando o meio ambiente. E, por ser um produto lentamente biodegradável, permanece ativo por muito tempo (CORRÊA, 2006).

Estudo realizado por Serrano et al. (2000) mostrou que esses resíduos têm o seguinte destino: aterros (23%), centrais de recebimento de resíduos (15%), lixões (7%), estocagem (5%), reaproveitamento (3%), não informado (44%) e outros locais (3%). De acordo com a Metroplan, órgão estadual de planejamento metropolitano e regional do Rio Grande do Sul, considerando-se os dados levantados por Hamester (1986), cada calçado gera, em média, 220 gramas de resíduos. Destes, 55% são retalhos de couro ao cromo, enquanto os demais são polímeros sintéticos e copolímeros de Estireno-Butadieno (SRB) e latex.

Muitos trabalhos têm proposto alternativas de uso desses resíduos, como por exemplo: fabricação de couro regenerado e couro aglomerado, composição com outros materiais para usos diversos, recuperação de cromo e proteínas, incineração, e aplicação na construção civil (GUTTERRES, 1996).

Apenas 20% da massa da pele de um animal é transformada em couro. Cerca de 5 milhões de toneladas de peles são curtidas por ano em todo mundo. Deste total, 50% são transformados em couro, enquanto que a outra metade é transformada em resíduo. Do total de 2,5 milhões de toneladas de resíduos produzidos, 1,5 milhões representam o resíduo sólido da indústria de curtume, contendo cromo, já que 400 mil toneladas de cromo são adquiridas pelos curtumes (TECNICOURO, 1984; GERMANN, 1985).

A partir das afirmações citadas sobre a grande quantidade de resíduos produzidos pelas indústrias e curtumes, decidiu-se fazer um estudo da viabilidade da implantação de um protótipo de produção de adubo de resíduos do couro.

No Brasil, as preocupações, os estudos e as legislações sobre o meio ambiente são ainda novas, carecendo de mais pesquisas e investimentos, principalmente as que se referem ao comportamento do cromo (III) contidos em fertilizantes. Iniciou-se a procura por publicações que abordassem esse tema. Nesta busca, foi estabelecido contato com uma empresa italiana, A LICOA – FERTBEM, a princípio interessada e, em seguida, comprometida em comprar o produto, em média de 6 mil toneladas por ano (anexo III), a qual alegava não ter resíduos de couro suficientes para suprir suas necessidades. Mesmo considerando que a União Européia (UE) é a maior fornecedora mundial de couro para o mercado internacional. A Itália é responsável por 15% da produção mundial de couro bovino, sendo o principal país europeu em termos de empresas, emprego, produção e volume de negócios nesse ramo (Sumário Executivo, 2006).

A LICOA é uma empresa que possui muita experiência em adubo orgânico e químico, pois desde 1964, ocupa-se em produzi-los. Trata-se de uma empresa que opera em todo o território italiano e apresenta uma gama completa de fertilizantes e matéria-prima de qualidade. Sua produção principal é representada pelo adubo orgânico proveniente de crostas de couro curtidos ao cromo (III), como também uma série de outros fertilizantes e corretivos do solo. Na Itália não há restrições na legislação (Lei, 19 de outubro de 1984, n° 748) sobre o uso do couro bovino curtido ao cromo (III).

A empresa JGB (José Geraldo Brasil) - Equipamentos de Proteção Individual tem se preocupado em encontrar uma solução adequada para o resíduo do couro produzido em seu processo produtivo, contribuindo com a preservação do meio ambiente. A referida empresa tem consciência de que no futuro, com política técnica e ambiental adequadas, torna-se-á sustentável. Obviamente, para que isso se torne viável, tanto no âmbito econômico quanto no ecológico não podem buscar sucesso empresas que não dêem importância aos impactos que causam ou poderão causar ao meio ambiente.

A empresa, em parceria com UFRGS-PROMECA, montou um protótipo para a produção de adubo orgânico dos retalhos, raspas e pó do couro curtido ao cromo (III) (anexo VIII). Transformando estes resíduos em adubo, criando valorização do mesmo e havendo redução da contaminação ambiental, evitando, a disposição descontrolada no meio ambiente que pode ter um ganho energético bastante significativo. É a utilização do adubo, segundo as orientações presentes neste trabalho, que possibilita aos agricultores italianos produzirem, em média, 5.500 a 7.000 kg de arroz por hectare ano, já no Brasil esta produção com adubos minerais é menor, chegando a uma média de 3.530 kg/ha (CONAB, 2006), e com o custo de produção mais elevado.

Esses dados dependem da variedade das sementes e da fertilidade dos solos, no entanto o mais importante é o objetivo final dessa experiência. Em geral, mais que procurar grandes produções, os pesquisadores italianos afirmam, com tranquilidade, que o efeito do adubo do couro como fertilizante é o desenvolvimento mais equilibrado que acontece nas culturas durante as fases vegetativas, o que garante melhor performance dos vários patrimônios genéticos nos diversos ambientes. Nas culturas onde se aplica esse adubo, garante-se, de forma segura, maior sucesso nos processos produtivos, desde que, substituam-se os adubos minerais pelos adubos do couro (CIAVATTA, 2006).

Do mesmo modo acontece com o processo produtivo do milho. Na Itália Central os produtores chegam a colher em média de 7.000 a 8.000 kg por hectare ano. Já na zona irrigada da Itália, a produção atinge em média a 15.000 ou 17.000 kg por hectare ano, em regiões de forte produção intensiva (CIAVATTA, 2006). No Brasil, por exemplo, a produção alcança em média 11.504,4 kg por hectare ao ano durante as duas safras (CONAB, 2006), com custo de produção elevado, decorrente dos insumos utilizados. Na safra do cedo, os produtores brasileiros do milho aplicam duas vezes o adubo mineral: uma no preparo do terreno e outra na cobertura.

Os produtores Italianos de milho preferem o adubo orgânico do couro, além da maior tranquilidade com relação às variedades de grãos, apreciam o crescimento mais uniforme das plantas. Uma planta que prolonga a fase vegetativa é sempre a preferida, pois a tendência é apresentar maior robustez nas hastes, o que é sinônimo de planta saudável e produtiva. Sendo assim, optam por efetuar a aplicação desse adubo uma só vez por ano, ao contrário do que acontece com os adubos minerais, que são aplicados de duas a quatro vezes ao ano. Além da economia do adubo e do trabalho, os agricultores já têm a certeza do aumento da produtividade.

Um outro ponto a ser destacado no ganho energético é o vapor gerado pela caldeira para a produção do adubo, o qual poderá ser utilizado para o aproveitamento como fonte de calor em processos de aquecimento dentro do próprio curtume para o beneficiamento do couro.

## 1.2 Objetivos

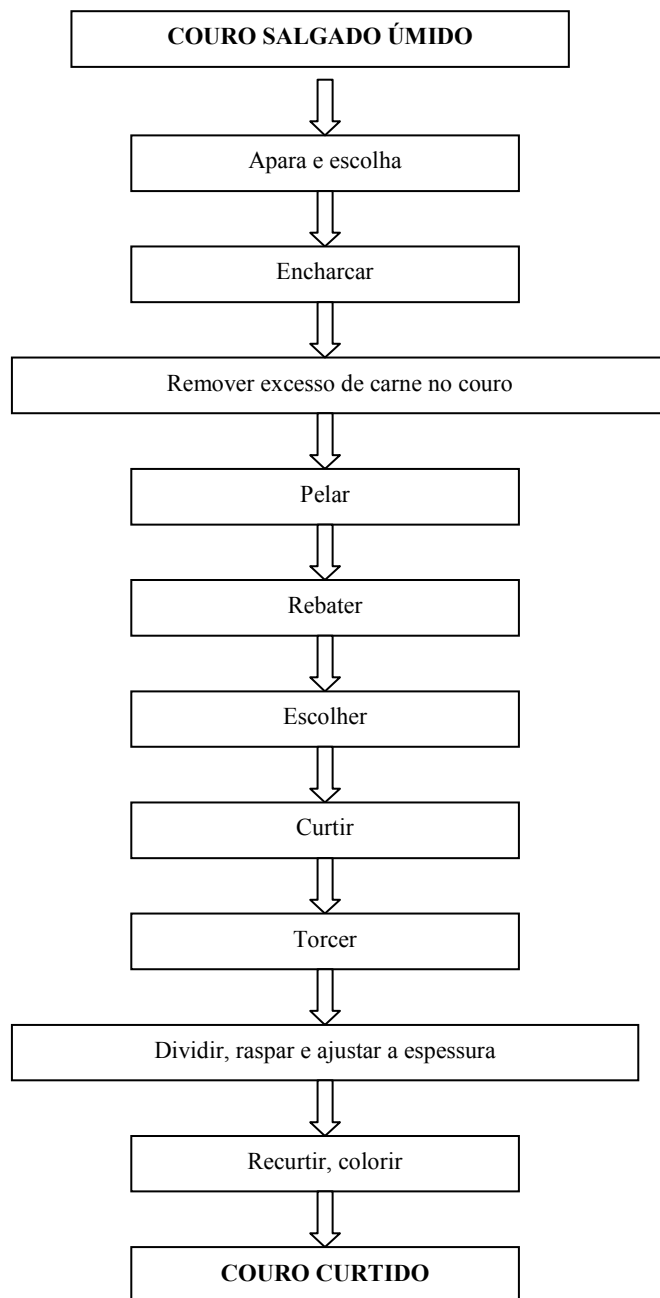
O objetivo geral deste trabalho é produzir adubo orgânico do couro bovino hidrolisado, além de avaliar e verificar suas características químicas e físico-químicas. Pretende-se também estudar seu efeito no solo e avaliar o seu desempenho nos vegetais. Para tal empreendimento, seguem-se os seguintes passos:

- Montar os equipamentos (protótipo) para a produção do adubo orgânico do couro.
- Produzir adubo orgânico do couro para comercialização – LICOA.
- Verificar as características químicas e físicas do adubo orgânico do couro hidrolisado.
- Mostrar a redução dos impactos ambientais com o re-uso dos rejeitos do couro.
- Observar, através da análise feita pelo Instituto Agrônomo de Campinas, a quantidade de cromo do adubo do couro bovino que será absorvido pelo milho e a quantidade que permanecerá no solo.
- Avaliar o potencial agrônomo do resíduo da aparado de couro como fonte de nitrogênio e de outros nutrientes para as plantas e a fitodisponibilidade dos elementos potencialmente tóxicos presentes nesse material.
- Avaliar balanço energético e mássico do processo.
- Disponibilizar ao agricultor adubo orgânico de boa qualidade para melhorar sua prática agrícola.

## 2 CURTIMENTO DO COURO

No curtimento deve ser mantida a natureza fibrosa da pele, porém as fibras são previamente separadas pela remoção do tecido interfibrilar e pela ação de produtos químicos (BARROS et al., 2001).

A Figura 2.1 mostra o diagrama de um processo típico de tratamento de couro, contento as principais etapas do curtimento do couro salgado úmido a partir de agentes curtientes à base de cromo trivalente até a formação do *wet-blue* e a operação de acabamento.



**Figura 2.1:** Primeiros passos para o processo de curtimento.

Fonte: Adaptado de Cabeza, L.F.; Taylor, M. M.; Dimaió, G. L.; Brown, E. M.; Marmer, W. N., 1998.

## 2.1 Natureza das peles

A pele é constituída, em sua estrutura primária, por cadeias de aminoácidos (glicina e prolina). Estas cadeias de aminoácidos dão lugar à estrutura secundária em forma de hélice que interage com outras cadeias através de ligações transversais. Esta série de interações entre as cadeias de aminoácidos dá lugar a filamentos e fibras de colágeno, que é a proteína essencial da pele. Portanto, ela é um tecido desordenado, constituído por fibras unidas entre si (BARROS et al., 2001).

A pele do animal assim como é concebida pelo curtidor, poderá ser dividida em três partes: epiderme, derme e hipoderme.

- Epiderme: é constituída por camadas superpostas. As camadas mais próximas à derme possuem células cheias de vitalidade. As células mais velhas são continuamente deslocadas para cima, constituindo assim as células superiores da epiderme ricas em queratina. Durante o processo de depilação ocorre a destruição da epiderme. O sistema epidérmico também é constituído por pêlos e glândulas sebáceas e sudoríparas. Estes tecidos são removidos nas operações que antecedem o curtimento (operações de ribeira) (BARROS et al., 2001).
- Derme: constitui-se na parte mais importante para o curtidor. É ela que será transformada em couro. Pode-se dizer que é constituída de duas partes: uma superior e outra inferior. A superior acomoda as glândulas sebáceas e sudoríparas, assim como por folículos pilosos. Esta camada também é conhecida como flor. A camada inferior é denominada camada reticular por apresentar um entrelaçamento de fibras colágenas. Além de ser rica em colágeno (proteína de tecido conectivo branco) a derme também possui elastina (proteína do tecido conectivo amarelo). Durante o curtimento ao cromo, o tecido elástico torna-se duro (BARROS et al., 2001).
- Hipoderme: esta camada é constituída por tecidos adiposos, conectivo amarelo, vasos sangüíneos, nervos e músculos. Na linguagem dos curtidores, a hipoderme é chamada de carne e é removida na operação de descarne (BARROS et al., 2001).

## 2.2 Curtimento do couro

O curtimento é apenas uma transformação da pele em couro, mas o que ocorre na realidade é uma alteração das propriedades da proteína, ocasionando mudanças na dilatação e em



várias ligações entre os grupos que compõem a estrutura dérmica (HERNANDEZ, 1995). Nesta etapa, ocorre o aumento da estabilidade de todo o sistema do colágeno, diminui a capacidade de dilatação do mesmo, aumenta a temperatura de retração e o couro é estabilizado face às enzimas e aos microrganismos. Devido à grande variedade de couros, é fácil supor que são muitos os tipos possíveis de curtimento existentes, sendo que o mais utilizado é o curtimento ao cromo (BARROS et al., 2001).

As proteínas que compõem a pele são divididas em substâncias protéicas estruturadas e não estruturadas. As substâncias protéicas não estruturadas (albuminas, globulinas e melaninas) são eliminadas nas operações de depilação e caleiro e representam aproximadamente 2% da espessura da pele animal. As substâncias protéicas estruturadas representam 98% da pele que será transformada em material curtido.

O couro curtido apresenta em média a seguinte composição: 50% de carbono, 7% de hidrogênio, 22% de oxigênio, 17,5% de nitrogênio e 1,5% de substâncias minerais (enxofre, fósforo, ferro, iodo, bromo e cloro) (BRITO, 1999).

Os tipos de curtimentos podem ser definidos em dois grupos (BARROS et al., 2001):

a) Curtimento com produtos orgânicos

- **Naturais**

É o tipo de curtimento mais antigo. Nele são utilizados produtos orgânicos como: extratos vegetais, diversos aldeídos e químicos, parafinas sulfocloradas e inúmeras resinas.

- **Sintéticos**

Estes curtientes foram desenvolvidos para suprir a carência de extratos tânicos vegetais.

b) Curtimento com produtos inorgânicos

- Curtimento com cromo trivalente (Cr(III))

Uma pele curtida com Cr(III) se caracteriza por ser elástica e de fácil polimento. Além disso, a pele curtida ao Cr(III) possui grande permeabilidade ao ar e ao vapor. Os couros secos podem suportar temperaturas de até 573 K.

Sais curtientes de Cromo são atualmente empregados em cerca de 85% dos casos. Somente a forma trivalente do Cromo é usada nos processos de curtimento. Salvo em condições muito especiais, não tem sido possível substituí-lo por outro elemento sem afetar as características que ele confere ao couro.

Os agentes curtientes de cromo mais comuns são:

- Alúmen de cromo: subproduto da indústria orgânica.
- Dicromatos: a matéria-prima para sua obtenção é a cromita.

- Sulfato básico de cromo: obtido a partir do dicromato básico de potássio reduzido a cromo trivalente em meio ácido.
- Sulfato de cromo comercial: os sulfatos de cromo são sólidos de cor verde, cujo conteúdo varia entre 22 e 27% de óxido de cromo.

Alguns fatores podem interferir significativamente no curtimento. A basicidade, por exemplo, é muito importante. Sais de cromo com baixa basicidade originam couros com flor lisa, porém vazia. Por outro lado, a alta basicidade leva à flor áspera. O aumento da basicidade aumenta o poder curtiente e diminui a penetração. A temperatura também é importante. Para curtimento com sais de cromo, recomenda-se trabalhar nas etapas finais com temperaturas entre 308 K a 313 K. Sais neutros provenientes do píquel podem interferir na constituição dos sais de cromo, além de provocar a capacidade de combinação da pele com os complexos de cromo, que apresentam ação encorpante.

Após a etapa de curtimento ao cromo o couro, assim obtido, é chamado de “*wet blue*”, devido à sua consistência e coloração.

No curtimento ao Cr(III) ocorre um processo químico que une duas ou mais moléculas por uma ligação covalente entre a cadeia do colágeno que proporciona a estabilização bioquímica da substância dérmica minimizando a putrefação da proteína e maximizando a estabilidade hidrotérmica. Durante o curtimento, o cromo trivalente forma complexos de coordenação com o colágeno da pele (GUTERRES, 1997).

Nos sistemas de curtimentos convencionais emprega-se cerca de 2,0 a 2,6% de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (óxido de cromo) sobre a massa da pele. O pH inicial do processo de curtimento ao cromo situa-se na faixa de 3,0, enquanto que o pH final, em torno de 4,0.

A composição básica do processo do curtimento ao cromo é a seguinte: 100% de água, 0,05% de fungicida, 1% de bicarbonato de sódio e 8 a 10% de sulfato básico de cromo, contendo 26% de óxido de cromo (MOOG, 1991; ANUSZ, 1995).

### **2.3 Operações mecânicas após o curtimento ao Cr(III)**

As operações mecânicas após o curtimento ao cromo são: operação de secar, de dividir e de rebaixar couros.

A operação de secar consiste em eliminar o excesso de água dos couros. Esse processo é realizado pela máquina de secar couros (CLASS; MAIA, 1994).

A operação de dividir couros é a responsável pela separação do couro em duas camadas que são: superficial e inferior, esta denominada crosta ou raspa, aquela denominada

flor. São estas camadas que darão origem aos recortes de aparas de couro.

A operação de rebaixar couros é realizada em uma máquina chamada rebaixadeira, que é constituída de cilindros laminar de corte em disposição helicoidal, que em contato com os couros, realiza a uniformidade das espessuras dos mesmos. É através dessa operação que é feito o ajuste da espessura do couro, o qual deverá prevalecer até o término do processamento (HELPER, 1991).

A operação de rebaixar é muito importante, pois a espessura uniforme e constante dos couros é muito importante para as etapas posteriores, como o tingimento e o engraxe. Na operação de rebaixar, os couros devem apresentar umidade em torno de 50% a 55% (SIMONCINI, 1991).

### 2.3.1 Acabamento

O acabamento envolve todos os processos e operações mecânicas que seguem durante o curtimento. Ele pode ser dividido em três fases: acabamento molhado, operações mecânicas e acabamento propriamente dito (BRITO, 1999).

De acordo com Flôres e Filho (1991), o acabamento molhado é um conjunto de processos em que os couros curtidos são tratados com diferentes produtos. São estes produtos que darão as características como maciez, elasticidade, firmeza, tonalidade e lisura da flor.

Para fazer o acabamento molhado, tem-se o engraxe, o qual tem por finalidade dar maciez ao couro e fazer com que as fibras do couro fiquem envolvidas por óleos. Os principais óleos utilizados no engraxe são: sulfatados, sulfitados, crus e sulfoclorados (SÁPIRAS, 1998).

#### 2.3.1.1 Operações mecânicas

É esta operação que produz grandes quantidades de resíduos sólidos. Estes resíduos são os recortes, as operações de lixar e rebaixar os couros.

- a) Recorte - O recorte é uma operação realizada manualmente com facas afiadas, com o objetivo de eliminar as partes enrugadas, as dobras, rascas e as partes finas que são inaproveitáveis no couro.
- b) Lixar e desempoar couros - O lixamento é uma operação mecânica onde são executadas as devidas correções da flor, visando à eliminação dos defeitos e rebaixamento dos couros.

Segundo Sá (1991), no lixamento a umidade dos couros deve estar entre 14 a 16%. O

tipo de lixa a ser usada varia de acordo com o tipo de correção, sendo indicado, no início, uma lixa com granulação mais grossa e no final, uma mais fina. O pó é gerado devido ao desbaste provocado pela lixa. Um curtume que lixa 240 m<sup>2</sup>/h de couros produz em torno de 5,39 kg/h de pó.

- c) Desempear couro é uma operação mecânica elementar, pois visa a eliminação do pó proveniente do lixamento. Esse processo ocorre em máquinas de cerdas ou circuladores de ar comprimido.

#### 2.3.1.2 Acabamento final

A finalidade do acabamento é a de melhorar o aspecto final e conferir proteção ao couro. Com o acabamento, além de proteger a superfície do couro, melhora-se a estética. As composições de acabamentos apresentam como principais constituintes, as resinas, pigmentos, ceras e agentes de toque. As resinas podem ser de diferentes tipos e origens. Os produtos básicos usados no acabamento são o pigmento, resina (sintética ou natural) e água. O acabamento final é composto pela camada de fundo, camada de cobertura e camada de brilho (OSGOOD, 1990).

As operações de remate englobam uma série de processos destinados aos aspectos finais exigidos pela pele, que depende da finalidade e exigências do cliente. Essa etapa tem duração muito variável, podendo ocupar entre 1 e 4 dias (BARROS et al., 2001).

### **3 GERENCIAMENTO DE RESÍDUO SÓLIDO DE INDÚSTRIA DE CURTUME**

#### **3.1 Resíduos sólidos de indústria de curtume**

A poluição ocorre devido à capacidade limitada de degradação pelo ambiente de algumas substâncias que são denominadas poluentes danosos, devido às suas características e ao fato de o ambiente não possuir capacidade para assimilá-las (SHEN, 1995).

De acordo com o mesmo autor, nos últimos anos, reconheceu-se a seriedade dos problemas ambientais e, buscando controlar a poluição, se iniciou a compreensão de sua complexidade. A estratégia de gestão ambiental, no passado, baseou-se no controle da poluição industrial, através de técnicas de coleta, tratamento e destinação final de resíduo. Estas técnicas melhoram a qualidade ambiental até certo ponto, mas, em geral, não conseguem eliminar as substâncias poluidoras, apenas transferem os poluentes de um meio para o outro. Os processos de tratamento de resíduo produzem uma grande quantidade de lodo e de rejeito que necessitam de tratamento para não se constituírem em poluição secundária. A situação descrita torna evidente que uma solução mais eficiente e eficaz para os problemas de poluição exige um outro tipo de abordagem.

O Brasil se destaca como um dos principais produtores mundiais de peles, tendo aproximadamente 545 indústrias de curtumes que produzem couros dos mais variados tipos. Os principais rebanhos são: bovino, caprino, ovino e suíno. O rebanho bovino é de aproximadamente 165 milhões de cabeças, com uma taxa de desfrute de 16,35%, resultando em um abate anual de aproximadamente 27 milhões de cabeças (Associação Brasileira dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro - ABQTIC, 1996).

No Brasil, em 1993, o processo de curtimento gerou cerca de 54 mil toneladas de resíduos contendo sal de cromo (III). Dentre os principais resíduos sólidos da indústria de curtume contendo cromo, o farelo da máquina de rebaixar e o pó da máquina de lixar/desempear couros constituem-se como as principais fontes contaminadoras do solo, devido à disposição inadequada (SPIER; WESTHAUSER, 1994).

Os resíduos sólidos da indústria de curtume podem ser divididos em três grupos:

- a) resíduos não curtidos (aparas caleadas e não caleadas e carnaças);
- b) resíduos curtidos (aparas curtidas ao cromo, farelo da rebaixadeira, pó da lixadeira/desempoadeira e aparas de couro acabado);
- c) lodo de Estação de Tratamento de Efluentes (ETE).

A quantidade de resíduos gerados na indústria de curtume e expressa em quilograma,

por tonelada de pele *in natura* processada, é especificada na Tabela 3.1.

O farelo da rebaixadeira e o pó da lixadeira geram aproximadamente 182,5 kg de resíduo por tonelada de pele *in natura* processada.

**Tabela 3.1** - Quantidade de resíduo gerado na indústria de curtume.

| <b>Resíduo Gerado</b>          | <b>kg resíduo por tonelada</b> |
|--------------------------------|--------------------------------|
| Aparas caleadas e não caleadas | 120                            |
| Carnaças                       | 150                            |
| Aparas curtida ao cromo        | 115                            |
| Farelo da rebaixadeira         | 175                            |
| Pó da lixadeira                | 7,5                            |
| Aparas de couro acabado        | 32                             |
| Lodo da ETE                    | 350                            |

Fonte: Class e Maia (1994).

Com esses dados, constata-se que a geração de resíduos sólidos contendo cromo é significativa no setor industrial de curtumes. De acordo com o abate anual do rebanho bovino e reconsiderando a média de resíduos de couro da máquina de rebaixar e lixar/desempear, são geradas no Brasil aproximadamente 123.187,5 toneladas de resíduo por ano (CLASS; MAIA, 1994 e ABQTIC, 1996).

A composição química dos resíduos sólidos de indústrias de curtumes varia de acordo com o tipo de tecnologia aplicada aos processos, metodologias e artigos produzidos pelos curtumes.

Em todo o mundo os padrões sobre efluentes e depósitos de resíduos estão se tornando rigorosos. O depósito direto em aterro de resíduos sólidos originados de raspas inaproveitáveis, serragens e pó da máquina de lixar couros deve ser encarado como último recurso (DARRIE, 1992).

Conforme Germann (1985), nas indústrias de curtumes os resíduos sólidos apresentam problemas de gerenciamento, ou seja, há dificuldade em efetuar a remoção dos resíduos da área industrial e, também, em encontrar um local adequado para sua disposição. Mesmo sendo controladas por órgãos fiscalizadores, no Brasil, ainda hoje, as indústrias de curtumes encontram problemas para gerenciar seus resíduos sólidos.

### 3.2 Alternativas para o gerenciamento de resíduo

Os resíduos sólidos de indústrias de curtumes do ponto de vista econômico representam inquietude à empresa no que se refere à sua disposição, entretanto, independentemente da destinação final dos resíduos, deverá ser realizada avaliação e caracterização da sua composição química (DEXHEIMER, 1992).

Há pesquisadores brasileiros das mais diversas áreas trabalhando para encontrar formas de transformar resíduos bovinos considerados lixo, como esterco, urina e raspa de couro em novos produtos. Neste trabalho serão mencionadas algumas alternativas.

#### 3.2.1 Incineração

Lima (1995) define incineração como sendo o processo que tem por objetivo reduzir o volume e o peso dos resíduos através da combustão controlada. Os principais produtos da combustão são: dióxido de carbono, nitrogênio, gás inerte proveniente do ar utilizado, oxigênio, cinzas e escórias.

A incineração é um dos processos térmicos possíveis para tratamento de resíduo. É a queima de material em alta temperatura (geralmente acima de 1.173 K, recomendável a 1.473 K). É um processo de redução de peso e volume do resíduo, através de combustão controlada. Um sistema de incineração deve conter sempre um sistema de recuperação de energia, como por exemplo, paredes d'água. A recuperação energética em um sistema de incineração ocorre através da geração de energia elétrica, vapor ou água quente (TEIXEIRA, 2000).

Segundo Gutterres (1996), a incineração de resíduos de cromo trivalente geralmente gera condições oxidativas que podem levar à formação de cromo hexavalente, de maior toxicidade, um fator considerado importante em qualquer processo de incineração industrial. A avaliação da eficiência dos processos é necessária em relação à emissão de compostos voláteis danosos. O aproveitamento ou comercialização do cromo da cinza resultante é importante, pois além do seu valor econômico, o descarte aleatório pode acarretar que esta cinza seja arrastada para as águas subterrâneas, causando contaminação.

### 3.2.2 Aterro sanitário

Segundo a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB (1980), o aterro sanitário permite uma confinção segura em termos de controle da poluição ambiental e proteção ao meio ambiente, sendo um processo usado para a disposição de resíduos sólidos no solo. As principais vantagens do aterro sanitário são: baixo custo, disposição do resíduo de forma adequada, capacidade de absorção diária de grandes quantidades. Os problemas relacionados a esse método incluem a possibilidade de poluição das águas superficiais e lençóis subterrâneos pela ação do chorume, além da formação de gases nocivos e do odor desagradável.

Segundo Bugin (1993), o aterro sanitário é um método que utiliza os princípios de engenharia para confinar os resíduos à menor área possível e reduzi-los ao menor volume permissível.

De acordo com Gutterres (1996), os aterros sanitários para confinar a serragem do rebaixamento (pó contendo sais de cromo) são uma solução prática razoável porque concentra os resíduos em local especial, o que possibilita um controle efetivo até que surjam novas alternativas.

Barbosa e Bidone (1998) dizem que a disposição dos resíduos sólidos industriais de curtumes em aterro sanitário industriais apresenta como inconveniente a difícil compactação das aparas, serragens e aparas contendo cromo.

Carvalho (1993) afirma que a disposição dos resíduos sólidos, quando é realizada no solo, normalmente necessita uma proteção com uma camada de argila, bentonita ou manta de polietileno em uma determinada área cercada lateralmente por diques. O percolado ou chorume do aterro industrial deverá ser tratado em uma estação de tratamento. Nos aterros deverão ser dispostos resíduos inorgânicos ou orgânicos.

De acordo com Teixeira (2000), aterro sanitário é uma forma de disposição do resíduo sólido urbano, mas é também uma forma de tratamento da matéria orgânica presente no resíduo sólido, uma vez que as degrada completamente. A recuperação energética é conseguida quando, após a drenagem dos gases, houver o seu aproveitamento.

Segundo Gandolla et al. (1997), citados por Batista (2004), as emissões gasosas de um aterro de resíduo sólido urbano são constituídas pelo biogás, que é composto principalmente por metano e gás carbônico, como também em concentrações traço, por compostos responsáveis pelo mau odor, tradicionalmente associado à presença de um aterro operando inadequadamente. As medidas de minimização dos efeitos negativos da presença do biogás tendem simplesmente a acelerar o processo de sua produção no aterro e a captar e tratar o biogás de modo eficaz. Seu



impacto só poderá ser limitado pela captação, drenagem e combustão eficazes do gás.

Ainda segundo os mesmos autores, o problema ambiental em nível global, produzido pelas emissões do biogás, está se tornando cada vez mais preocupante. As medidas recentes mostram que a concentração de metano na atmosfera cresceu nos últimos anos, e a isso se atribui uma participação importante no efeito estufa e nas mudanças climáticas relacionadas.

Segundo Christensen e Kjeldsen (1995), os aterros contribuem significativamente nas emissões globais de metano provenientes das atividades humanas. As emissões de metano, a partir de aterros, são responsáveis por 6 a 13% das emissões globais desse gás. A estimativa é baseada em dados de aterros com coleta de gás. Em aterros onde não há coleta, o gás migra através da cobertura e das camadas de solo adjacentes ao aterro.

Segundo Teixeira (2000), são várias as possibilidades de aproveitamento do biogás: gás encanado para fogão, para mover gerador de eletricidade, como combustível veicular, após a purificação do metano, entre outros usos menos comuns.

É possível encontrar algumas propriedades rurais e empresas do setor, onde a energia é usada para colocar em funcionamento eletrodomésticos ou equipamentos e máquinas de produção que vem do esterco. Essa energia denomina-se energia limpa. No Brasil há 164,9 milhões de bovinos que eliminam, diariamente, algumas toneladas de excremento no meio ambiente. Desse total de cabeças, aproximadamente de 45,3 milhões serão abatidas ainda este ano. Para se ter idéia do potencial brasileiro em termos de geração de energia a partir de dejetos, cerca de 18% do peso de um boi com 468 quilos, abatido, corresponde a fezes e urina (VALENTE et al., 2006).

De acordo com dados da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, o metano responde por 16% de todas as emissões de gases que causam o efeito estufa produzido pelas atividades humanas. Além disso, é 23 vezes mais eficiente que o dióxido de carbono para “reter” o calor na atmosfera durante um período de mais de 100 anos e pode permanecer na atmosfera por cerca de 12 anos. Os países industrializados que não reduzirem suas emissões de gases causadores do efeito estufa terão de investir nos países em desenvolvimento (como o Brasil, por exemplo), comprando créditos de carbono. A determinação é do Protocolo de Kyoto e já está em vigor. Nesse novo mercado o metro cúbico de biogás produzido em fazendas equivale a créditos de carbonos (VALENTE et al., 2006).

Conforme Valente et al. (2006), o Ministério do Desenvolvimento está de olho nesse novo mercado. As negociações em torno dos créditos de carbono estão apenas começando, mas os investimentos em biogás pipocam por todo o mundo. O diferencial do projeto está no tipo de combustível que será utilizado para colocar as caldeiras em funcionamento. No lugar do gás

natural, a empresa usará biogás, produzido a partir de esterco bovino. A economia de energia é estimada em mil barris de petróleo por dia. No Brasil, os investimentos também avançam. Já existem várias fábricas de biodigestor no mercado. O biogás é produzido no país desde a década de 40, quando padres construíram biodigestores nas comunidades onde trabalhavam. No entanto somente agora ele ganhou destaque na mídia, devido à venda de créditos. Mais tarde, o governo implantou alguns programas de incentivo à implantação do equipamento em áreas rurais, onde foram instalados em média de sete mil biodigestores.

Uma vaca confinada consegue produzir, em um dia, quantidade de esterco para gerar um metro cúbico de biogás. Encanado, ele sai diretamente do biodigestor para alimentar motor, bombas de água para o sistema de irrigação ou outros equipamentos e máquinas que dependem de energia elétrica. Além disso, pode ser usado em fogões, lampiões ou para aquecer caldeiras (VALENTE et al., 2006).

O biogás, a partir do esterco bovino demora em torno de 15 a 20 dias para ser produzido quando o equipamento é abastecido pela primeira vez. Depois desse período, o gás pode ser retirado diariamente. As fezes devem ser diluídas em água antes de serem colocadas no biodigestor, feito geralmente de lona flexível de PVC. Dentro do equipamento também acontece a produção de biofertilizante, que pode ser utilizado na fertilização do solo em substituição ao adubo químico (VALENTE et al., 2006).

### 3.2.3 Couro regenerado

Gutterres (1996) afirma que a fabricação do couro regenerado teve início em 1960. O processo era realizado basicamente com a mistura dos resíduos da operação de rebaixar resíduos de aparas de couro curtido e de retalhos provenientes da indústria de calçados e artefatos. Os resíduos eram previamente moídos, com aglutinantes como o latex natural e as resinas sintéticas, com as seguintes etapas de preparação: moagem a seco e desfibramento das sobras industriais de couro em meio líquido, preparação da polpa fibrosa, formação da folha, prensagem, secagem e acabamento. O Centro Tecnológico do Couro de Lyon realizou um trabalho com o intuito de produzir um tipo de couro regenerado. No processo, as fibras de couro úmidas misturadas com fibras de polietileno e fibras celulósicas, sem a adição de ligantes, deram origem ao couro regenerado com compactação térmica. O uso do material obtido tem sido aplicado na fabricação de palmilhas, contrafortes pré-conformado, e em artigos de couro como reforço em forro (COMTE, 1982).

### 3.2.4 Materiais compostos

Serrano et al. (1994) utilizam o pó do couro curtido ao cromo trivalente da máquina de rebaixar para dar enchimento em composições elastoméricas. Neste estudo foi usado o copolímero de estireno-butadieno - SBR. Foi observado que a serragem da máquina de rebaixar couros, usada como carga de enchimento na composição matriz, apresentou um efeito significativo nas características do processo, verificou-se que é possível a sua utilização como carga de enchimento para elastômero até uma certa concentração, sem com isso modificar as características básicas da composição elastomérica. Os principais ensaios realizados foram os seguintes: viscosidade, dureza, tração, envelhecimento e deformação permanente por compressão.

Visam os autores Spier e Westhauser (1994) ao aprimoramento e recuperação de resíduos sólidos produzidos em curtumes, principalmente das operações de rebaixar, lixar e aparar couros curtidos ao cromo. O trabalho teve como objetivo confeccionar materiais alternativos. Assim, foi observado que o couro pode substituir fibras de amianto e celulose para a obtenção de compostos para plaquetas de freio. Na metodologia, as fibras de couro oriundas do curtimento ao cromo foram usadas como cargas para polímeros e elastômeros, com a finalidade de diminuição de custo e aplicação industrial, como peças moldadas e solados de calçados.

Na produção de aglomerados, Simoncini e Russo (1983) desenvolveram seus trabalhos com elastômeros. Ficou constatado pelos resultados obtidos que os aglomerados com elastômeros podem ser aplicados industrialmente como carga na fabricação de tapetes de borracha para carros, laminados duplos para piso, além de componentes para calçados. O estudo mostrou que os materiais foram examinados quanto a sua condutividade térmica, absorção e perda de vapor de água, coeficiente de fricção e perdas de transmissão de som.

### 3.2.5 Aplicação de processos químicos e enzimáticos

Heidemann (1991), citado por Brito (1999), realizou um trabalho para a destruição da serragem contendo cromo, que consiste em fervê-lo com hidróxido de cálcio por ser mais eficiente e por produzir um lodo de hidróxido de cromo constituído de gesso e cal não dissolvido, e uma solução hidrolisada de proteínas. O autor observou que no descurtimento com uso de fortes agentes oxidantes, como o peróxido de hidrogênio, em condições básicas, a eliminação do cromo trivalente nunca é completa, necessitando de várias repetições para a decomposição do colágeno. Disso resulta uma mistura de cromo hexavalente com proteína. O

estudo mostra que, se a percentagem oriunda do processo for bem administrada, o processo pode ser viável ecologicamente, apesar de não se ter noção exata dos tipos de contaminantes fungicidas usados na fabricação do couro ao cromo, permanecendo ainda na proteína.

Taylor et al. (1992) realizaram trabalho cujo objetivo foi mostrar que o processo enzimático de serragens contendo cromo é um tratamento possível de ser aplicado. As enzimas proteolíticas são ativas à temperatura média, solubilizando as proteínas. Com a realização deste trabalho ficou constatado que as serragens cromadas podem ser tratadas com enzimas para recuperar proteína solúvel e também que a torta de cromo, oriunda do tratamento, pode ser reciclada pela indústria de curtume. A partir daí, concluiu-se que é possível usar vários álcalis para ajuste de pH e hidrólise de serragens cromadas. O uso de óxido de magnésio, hidróxido de cálcio, hidróxido de sódio e carbonato de sódio aumenta a eficiência da solubilização no processo, barateando o tratamento.

Cot et al. (1992) criaram procedimentos para o tratamento integral de subprodutos da indústria do couro, pela ação oxidante de peróxido de hidrogênio sobre o cromo trivalente, em meio alcalino, obtendo a solubilização de tais subprodutos, o que conservaria as propriedades físico-mecânicas das fibras colágenas originais. No trabalho estão relacionados os procedimentos para instalação e tratamento integral de subprodutos, convertendo os resíduos sólidos cromados em produtos úteis para a indústria farmacêutica e alimentar.

### 3.2.6 Fazenda de lodo

A fazenda de lodo, é uma denominação técnica para tratamento de resíduos sólidos. Em resumo, o substrato orgânico do resíduo é degradado biologicamente na camada superior do solo e a parte inorgânica presente no resíduo, ou liberada durante a degradação, é transformada ou fixada nesta mesma camada do solo. A fazenda de lodo é um processo simples e consiste na mistura do resíduo com a camada do solo existente na zona arável, a qual deve ser revolvida periodicamente (ENCONTRO SOBRE RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS, 1985).

Conforme Carvalho (1993), citado por Brito (1999), a fazenda de lodo é uma forma de dispor os resíduos diretamente sobre o solo deixando que os mesmos sejam tratados pela ação dos microrganismos. Os critérios técnicos para disposição no solo de resíduos de curtumes asseguram a proteção do meio ambiente e conferem subsídios para monitorar a área de descarte, com o objetivo de preservar a qualidade do solo, das águas e das culturas utilizadas (RODRIGUES et al., 1993).

### 3.2.7 Compostagem

Richard (1992), citado por Brito (1999), define a compostagem como um processo natural de decomposição da matéria orgânica, sendo de primordial importância o controle das condições ambientais, como a umidade e o tempo de processo, para que os microrganismos transformem os resíduos orgânicos em produto estabilizado.

Segundo Wiley (1989), a compostagem aeróbia é um processo onde a decomposição dos resíduos orgânicos, na presença de oxigênio, fornece como produtos do metabolismo biológico, dióxido de carbono, amônia, água e energia.

A compostagem é um processo seguro, de grande eficiência no tratamento de resíduos orgânicos, flexíveis e de baixo custo. Os sais minerais, macro e micronutrientes são essenciais à boa atividade de oxidação no processo de compostagem (PEREIRA NETO, 1989).

Schalch e Resende (1991) realizaram estudo sobre o processo de compostagem de resíduo sólido, mostrando a finalidade das usinas de compostagem e a viabilidade do uso do composto em função da sua qualidade. Constatou-se que o composto é, acima de tudo, um condicionador do solo. É um fertilizante de baixa concentração em nutrientes e o uso do composto como adubo deve ser precedido de um estudo das características físico-químicas do solo.

### 3.2.8 Processos de descromagem

Brown et al. (1994) realizaram experimento de descromagem oxidativa da serragem de rebaxeira do couro, em batelada, utilizando um reator de aço inoxidável. Neste estudo foi realizada uma prévia alcalinização do resíduo através da adição de carbonato de sódio. A descromagem consistiu da adição do agente lixiviante oxidativo, peróxido de hidrogênio ou perborato de sódio ao resíduo alcalino.

Cot et al. (1999), citados por Ribeiro (2003), estudaram o isolamento de gelatina a partir de resíduos de couro curtido ao cromo pela ação de peroxocromatos. Este processo baseia-se na oxidação do cromo (III) para o cromo (VI) por peróxidos em condições alcalinas. A formação de alguns peroxocromatos (contendo 2,5 grupos peroxo para cada átomo de cromo), instáveis e com grande potencial oxidante, é fundamental no processo de isolamento da proteína. Os resíduos cromados que têm sido previamente descromados por este método produzem uma gelatina com bom rendimento e qualidade. Segundo os autores, o conteúdo de cromo residual na gelatina pode ser eliminado, usando-se as técnicas de ultrafiltração tangencial e de osmose

reversa. Além disso, o cromo (VI) pode ser recuperado através do emprego de resinas trocadoras de íons e pode ser reutilizado nos curtumes na forma de cromo (III).

### 3.2.9 Processos cerâmicos de construção civil

Até mesmo as sobras, como as raspas de couro, são aproveitadas para fabricação de tijolos, pisos, móveis e divisórias (VALENTE et al., 2006).

Estudos mostraram que as raspas podem ser utilizadas na fabricação de tijolos, utilizando-se 20% de resíduos em relação à quantidade de massa do cimento. Os ensaios de caracterização física e mecânica dos tijolos mostraram resistência à compressão simples superior aos de argilas (VALENTE et al., 2006)

O tijoboi apresenta melhor desempenho térmico que o convencional. Essa característica permite uma temperatura mais agradável no interior da casa. O material não passa pela etapa de queima, como acontece na fabricação do tijolo comum. Outra vantagem é que não há risco do cromo contido na raspa contaminar o meio ambiente, pois ele fica encapsulado na resina usada na confecção do tijoboi (VALENTE et al., 2006).

A desvantagem é o custo final, este tijolo é 20% mais caro que o normal. À medida que a matéria-prima do tijolo comum tornar-se escassa, ou o cimento reduzir seu preço, fato que hoje já se verifica, a fabricação do tijolo de raspas de couro será viável. Os resíduos foram usados também na produção de placas para pisos (do tipo “Paviflex”), móveis e divisórias. O processo de produção é mais curto do que o de chapas de madeira. O próximo passo do estudo será definir o custo de produção em escala comercial. Apesar do apelo econômico e ambiental, tanto o tijolo quanto as placas ainda não entraram em escala industrial de produção devido à falta de equipamentos adequados para sua fabricação (VALENTE et al., 2006).



**Figura 3.1:** Tijoboi.

Fonte: Valente et al., 2006

### 3.2.10 Produção de adubos de retalhos do couro

O uso de resíduos de curtume como fertilizantes orgânicos é muito usado por vários agricultores italianos devido à ótima resposta agronômica. Esse fertilizante contém elevado teor de Cr (III) (mais que 0,5%) porque se origina do couro animal curtido ao cromo (III) (CIAVATTA; GESSA, 1997).

O fertilizante do couro bovino possui alto conteúdo de nitrogênio e carbono orgânico. Esse fertilizante é classificado como fertilizante de Nitrogênio, de acordo com a lei italiana de fertilizantes (Ministério de Agricultura e Florestas, Lei 19 de outubro, número 748 e integrações e modificações sucessivas). O fertilizante de Nitrogênio orgânico, especialmente aquele do couro hidrolisado, é a fonte mais importante na produção de fertilizantes sólidos e organo-minerais (N, NP, NK, NPK) na Itália (CIAVATTA; GESSA, 1997).

Alegam os autores citados, que não há dúvida de que o couro hidrolisado desenvolve as características do vegetal com mais precisão.

### 3.2.11 Disposição dos resíduos em tanque de concreto

A utilização dos depósitos de resíduos em tanque de concreto é decorrente das normas dos órgãos de controle ambientais. Foi exigido das indústrias um destino final adequado e único aos seus resíduos gerados, por isso surgem os tanques de concreto.

A importância dos tanques de concreto é a segregação dos resíduos pela fonte geradora, pois com a separação dos materiais no local onde são gerados, haverá uma diminuição nos custos do tratamento e não ocorrerá contaminação por outros resíduos.

## 4 FUNÇÃO DO CROMO, DOS MACRO E MICRONUTRIENTES NO MEIO AMBIENTE

Os metais pesados encontram-se distribuídos em toda a natureza. Nos solos, estão os metais originários das rochas e de outras fontes tais como: precipitação pulviométrica, cinzas, calcário, fertilizantes químicos e adubos orgânicos (TSUTIYA et al., 2001).

A planta retira do solo a quantidade necessária de elementos minerais indispensáveis para o seu desenvolvimento.

### 4.1 Importância e função dos macro e micronutrientes

Segundo as informações de Malavolta et al. (2000), na planta, o carbono, o hidrogênio e o oxigênio, juntos, formam 95% de sua matéria seca. Os 5% restantes constituem os minerais que as culturas retiram do solo.

Esses minerais se dividem em dois grandes grupos:

- **Macronutrientes** – Os elementos exigidos em maior proporção, quilos por hectare; são eles o nitrogênio (N), o fósforo (P), o potássio (K), o cálcio (Ca), o magnésio (Mg) e o enxofre (S).
- **Micronutrientes** – Os elementos exigidos em menor quantidade, gramas por hectare; são o boro (B), o cloro (Cl), o cobalto (Co), o cobre (Cu), o ferro (Fe), o manganês (Mn), o molibdênio (Mo), o níquel (Ni), o selênio (Se) e o zinco (Zn); algumas plantas não vivem sem o sódio (Na).

De acordo com Tomé (1997), a importância da composição do solo está relacionada a dois fenômenos:

- A planta somente absorve nutrientes que estão presentes na composição do solo.
- Qualquer substância que estiver presente no solo pode ser absorvida pela planta, seja nutriente ou não (inclusive substância tóxica).

Dentre as importantes consequências desses fatos, podem-se ressaltar:

- Um fertilizante somente será eficiente se ocorrer a sua dissolução, ou seja, para trazer benefícios às plantas, uma substância utilizada como fertilizante deve ser pelo menos solúvel parcialmente.
- Uma substância tóxica pode estar presente no solo, mas não será prejudicial se não estiver solúvel. É o que acontece com o alumínio que está presente em todos os solos, mas somente causará toxidez ao se solubilizar ou em condições de acidez.



#### a) Nitrogênio – N

O nitrogênio é um dos principais componentes das biomoléculas, faz parte da estrutura de ácidos nucleicos, aminoácidos e proteínas. Estimula o crescimento vegetativo das folhas, do caule e das raízes etc, o que o torna, portanto, essencial à sobrevivência e ao crescimento dos organismos. Embora constitua quase 80% da atmosfera terrestre, o nitrogênio gasoso é quimicamente inerte a temperaturas comuns, diferentemente de outros elementos que ocorrem na natureza, suas reservas minerais são relativamente raras.

O nitrogênio faz parte dos aminoácidos que, juntos, constituem as proteínas que já foram definidas por sua importância como a dose física da vida. Algumas proteínas têm função enzimática, isto é, são responsáveis pelas mais variadas funções, desde a absorção dos elementos minerais pelas raízes ou pelas próprias folhas, até a fotossíntese ou a respiração. A clorofila, o pigmento que dá a cor verde aos vegetais e algumas vitaminas, entre outros compostos, também contém N. Quando há falta de nitrogênio no solo e o adubo não o fornece, as plantas crescem e produzem menos, assim as folhas ficam cloróticas (amareladas). Se houver excesso de N no solo, a planta vegeta excessivamente e, se for frutífera, dá menos frutos. Muitas folhas e pouca raiz levam a planta a transpirar demasiadamente, estando sujeita à seca. Além disso a cultura se torna mais suscetível ao ataque de pragas e moléstias (MALAVOLTA et al., 2000).

#### b) Fósforo – P

Responde pela formação de todas as partes da planta. Para Tsutiya et al. (2001), as plantas, para o seu desenvolvimento, necessitam de maiores quantidades de nitrogênio do que de fósforo.

Tomé (1997) afirma existirem diversas formas químicas de fósforo no solo que contribuem para a nutrição das plantas, implicando a obtenção de métodos de laboratório para avaliação de sua disponibilidade. O fósforo no solo apresenta-se na forma mineral ou orgânica, fazendo parte de compostos junto do cálcio, do ferro e do alumínio. O fósforo, como afirma Malavolta et al. (2000), é a moeda com que o vegetal paga todos os processos em que há gasto de energia, tais como a absorção de minerais e a própria síntese ou formação de proteínas. Sem fósforo não se pode falar em fotossíntese e respiração. As mensagens hereditárias que uma planta transmite para seus descendentes, na semente ou na gema, estão escritas no ácido desoxirribonucleico (DNA), que contém fósforo. O fósforo é importante na floração e na frutificação, além de ajudar no desenvolvimento do sistema radicular. Faltando P, as folhas adquirem coloração verde azulada e depois apresentam tonalidades roxas, surgindo, mais tarde, o amarelecimento.

#### c) Potássio – K

Responsável pela resistência a doenças e pragas que podem atacar os vegetais, o potássio e o nitrogênio, conforme Malavolta et al. (2000), costumam andar de mãos dadas em muitas das suas funções: o funcionamento de muitas enzimas depende do K. É necessário para a formação dos açúcares nas folhas e para seu transporte a outros órgãos. Plantas bem providas de K resistem mais à seca, ao frio, a pragas e moléstias; seus produtos conservam-se melhores durante o armazenamento e o transporte. Havendo falta de K, as folhas mais velhas amarelecem e depois secam nas pontas e nas margens. Os colmos dos cereais se tornam mais fracos e acamam. Os frutos são menores e podem ficar “chochos”.

#### d) Cálcio - Ca

Faz parte da parede celular, cuja resistência à penetração de bactérias e fungos é assim aumentada. Juntamente com o P, é necessário ao desenvolvimento e ao funcionamento das raízes (absorção de água e de minerais) e ao crescimento das floradas. A resposta da planta a estímulos do meio em que vive tem Ca como intermediário. Quando o Ca é deficiente, pode haver colapso do pecíolo, murchamento das folhas novas e amarelecimento de suas margens.(MALAVOLTA et al., 2000).

#### e) Magnésio - Mg

O magnésio ocupa posição central na molécula da clorofila e funciona como ativador de muitas enzimas. Ajuda a absorção do fósforo. Quando ocorre deficiência de magnésio, as folhas mais velhas ficam amarelas entre as nervuras e caem prematuramente, assim a formação das sementes é prejudicada (MALAVOLTA et al., 2000).

#### f) O enxofre – S

Entra na composição de todas as proteínas da planta. Além disso faz parte de algumas vitaminas e de coenzimas (auxiliares das enzimas em suas funções) que atuam em muitos processos que vão desde a fotossíntese até a fixação do nitrogênio nos nódulos das raízes das leguminosas, como o feijão e a soja. A vegetação é mais escassa quando há falta de S e as folhas mais novas ficam amareladas (MALAVOLTA et al., 2000).

#### g) O boro – B

De acordo com Malavolta et al. (2000), o boro colabora com o cálcio em muitas de suas funções, como o desenvolvimento e o funcionamento das raízes, a germinação do grão e o crescimento das floradas. Faltando boro, há abortamento das floradas, má granação e os frutos ficam menores. Os sintomas de deficiência de boro consistem ainda na morte das gemas terminais e no superbrotamento com folhas menores e deformadas. O transporte de açúcares das folhas para outros órgãos é desorganizado, e aquelas chegam a engrossar e a apresentar nervuras

suberificadas e salientes. Pode haver escurecimento interno do caule, pecíolo, flores e frutos. Excesso de boro pode provocar amarelecimento malhado e queda das folhas.

h) O cloro – Cl

Mencionam Malavolta et al. (2000) que o cloro é essencial para a fotossíntese. Além disso, aumenta o processo de absorção dos elementos minerais, tanto pelas raízes quanto pelas folhas. Havendo falta desse elemento, as folhas murcham e depois amarelecem.

i) O cobalto – Co

Segundo Malavolta et al. (2000), o cobalto é ativador de enzimas, as quais atuam na formação de parte da clorofila e de outros compostos. Faz parte da vitamina B12, especial para a formação de leghemoglobina dos nódulos das leguminosas, que participa do processo de fixação do nitrogênio. O sintoma mais típico da falta de Co é o amarelecimento das folhas.

j) O cobre - Cu

Havendo deficiência de cobre (Cu), as folhas se tornam, a princípio, maiores, pálidas e flácidas. Depois, podem adquirir cor verde-azulada e apresentar manchas pardas irregulares. O cobre aumenta a resistência a doenças e dá maior vigor às plantas, o que indica uma relação com os hormônios: há menor queda das folhas, flores e frutos. O excesso de cobre restringe o desenvolvimento das raízes, causando amarelecimento e queda posterior das folhas (MALAVOLTA et al., 2000).

k) O ferro – Fe

Afirmam Malavolta et al. (2000), o Fe não faz parte da clorofila, porém é necessário para que ela se forme. Além disso, o ferro participa dos processos mais diversos na vida da planta: fotossíntese, respiração, fixação biológica do nitrogênio e sua assimilação, desenvolvimento dos cloroplastos (as organelas em que se dá a captura da luz para a fotossíntese), desenvolvimento dos ribossomos (necessários para a formação da proteína).

l) O manganês – Mn

Afirmam Malavolta et al. (2000) que o Mn é mais abundante nos solos ácidos, onde pode se tornar tóxico, embora exerça muitas e importantes funções na vida da planta: faz parte de uma proteína, a manganina, e participa da decomposição da água na fotossíntese. Além disso, toma parte na formação de clorofila, de algumas gorduras, da membrana dos cloroplastos, da síntese das proteínas e dos ácidos nucléicos, além do controle hormonal. Recentemente, verificou-se que o manganês aumenta a resistência da planta a doenças causadas por fungos.

m) O molibdênio – Mo

Juntamente com o níquel (Ni) e o selênio (Se), o Mo é um dos elementos químicos que aparece no tecido vegetal em menor proporção: da ordem de 0,1 mg por kg de matéria seca,

mas nem por isso deixa de ser essencial. Faz parte da enzima que ajuda na assimilação do nitrogênio nítrico ( $\text{NO}_3$ ) absorvido pelas raízes ou pelas folhas, do mesmo modo que é indispensável, junto com Fe e Co, pela fixação biológica do N. Além disso, participa da formação do grão de pólen, do metabolismo das proteínas e dos ácidos nucleicos da absorção e transporte do ferro. Faltando Mo, as folhas mais velhas apresentam manchas amarelas entre as nervuras (MALAVOLTA et al., 2000).

n) O níquel – Ni

Durante muito tempo considerado tóxico, o Ni é hoje parte da lista dos metais essenciais. Todos os animais, inclusive o homem e todas as plantas possuem uma enzima chamada urease, particularmente ativa nas folhas, que decompõe a uréia em amônia ( $\text{NH}_3$ ) e gás carbônico. A urease não funciona sem o níquel. A falta dele provoca pontuações escuras entre as nervuras (MALAVOLTA et al., 2000).

o) O selênio – Se

De acordo com Malavolta et al. (2000), o selênio tem um comportamento parecido com o Ni. Foi durante muito tempo considerado tóxico para as plantas, embora os animais dele necessitem. O seu papel está ligado aos ácidos nucleicos e à síntese de proteínas. A deficiência de Se, manifesta-se como um amarelecimento das folhas mais velhas.

#### **4.2 Contaminação de solos por metais pesados**

O uso de resíduos orgânicos na agricultura, tais como dejetos de animais, lodo de esgoto, lixo urbano e resíduos industriais tem como motivo principal a utilização do solo como meio transformador e desintoxicador no fornecimento de nutrientes para as plantas. No entanto, estes resíduos contêm diferentes quantidades de metais pesados que podem atingir o solo e alcançar níveis tóxicos para a cadeia trófica. No solo, reações de adsorção, complexação, oxidação-redução e precipitação controlam a disponibilidade e a solubilidade dos metais. As aplicações de calcário e de esterco diminuem a solubilidade e a disponibilidade de metais. Deste modo, o estudo da utilização agrícola de resíduos urbanos contendo altos teores de metais pesados se reveste de grande importância, na medida em que se busca reduzir resíduos poluentes, sem, contudo, poluir outro ecossistema (ANDREOLI et al., 1999).

Os teores de metais pesados solúveis no solo são geralmente baixos. Entretanto, o emprego de fungicidas, de fertilizantes minerais e de dejetos de animais na agricultura, somados ao descarte de resíduos urbanos, tais como lixo e lodo de esgoto e industriais, podem elevar as concentrações de metais pesados no solo em níveis capazes de causar danos à biota. Das fontes

potenciais de contaminação do solo, os resíduos urbanos e industriais são os que apresentam maior variação nos teores de metais pesados, os quais estão intimamente relacionados à atividade econômica regional (ANDREOLI et al., 1999). A Tabela 4.1 apresenta os teores de metais pesados em algumas fontes potenciais de contaminação do solo.

**Tabela 4.1** – Teores de metais pesados (mg/kg) em fontes potenciais de contaminação no solo.

| Material                | Cd         | Cu      | Cr       | Ni        | Pb           | Zn          |
|-------------------------|------------|---------|----------|-----------|--------------|-------------|
| Lodo do esgoto (USA)    | 2 – 1.100  | -       | -        | 12 – 2800 | 800 – 26.000 | 72 – 16.000 |
| Lodo do esgoto (Paraná) | <2,5       | 14      | 125      | 81        | 268          | 1.340       |
| Esterco de suíno        | -          | -       | -        | -         | -            | 1.130       |
| Fertilizante fosfatado  | 0,1 – 170  | 1 – 12  | 66 – 245 | 7 – 38    | 7 – 225      | 50 – 1.450  |
| Calcário                | 0,04 – 0,1 | 0,4 – 3 | 10 -15   | 10 – 20   | 20 – 1.250   | 10 – 450    |

Fonte: Terra Roxa Estruturada Paraná citado por Andreoli et al., 1999.

Segundo Andreoli et al. (1999) as principais fontes de contaminação dos solos agrícolas no Paraná por metais pesados são: composto orgânico, esterco de animais, fertilizantes, fosfatados, calcário e fungicidas. Outras fontes de contaminação, tais como poeira, fumaça e lodo de esgoto estão limitados às proximidades das indústrias, às áreas de mineração e aos grandes centros urbanos.

Na análise de esterco de suínos, largamente utilizado na região oeste do Paraná, Oliveira e Parizotto (1994), encontraram 463 mg/kg de Cobre e 1.130 mg/kg de Zn. Kamogawa e Miyazawa (1996) observaram os seguintes teores de metais pesados em esterco de galinha: Cd<1,0 mg/kg; Co 4,67 mg/kg; Cr 111 mg/kg; Cu 321 mg/kg; Ni 40,3 mg/kg, Pb 61 mg/kg e Zn 1.064 mg/kg. No entanto, no Brasil existem poucos estudos sobre a contaminação dos solos agrícolas por metais pesados e também sobre seus teores nos insumos utilizados.

Na Tabela 4.2 são apresentadas as concentrações de metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos utilizados na Europa (ALLOWAY, 1993), Estados Unidos – Iowa (CHARTER et al., 1993) e Rússia (POPOVA, 1991), que também são utilizados rotineiramente na agricultura brasileira, principalmente o calcário e os adubos fosfatados, devido à ocorrência de baixos teores de Ca, Mg e P em solos ácidos.

**Tabela 4.2** - Teores de metais (mg/kg) em fertilizantes e corretivos utilizados na Europa.

| Metal | Fertilizante fosfatado | Fertilizante nitrogenado | Estercos    | Calcário   | Lodo de esgoto |
|-------|------------------------|--------------------------|-------------|------------|----------------|
| Cd    | 0,1 - 170              | 0,05 - 8,5               | 0,1 - 0,8   | 0,04 - 0,1 | 1 - 3.410      |
| Co    | 1 - 12                 | 5,4 - 12                 | 0,3 - 24    | 0,4 - 3    | 1 - 260        |
| Cr    | 66 - 245               | 3,2 - 19                 | 1,1 - 5,5   | 10 - 15    | 8 - 40.600     |
| Cu    | 1 - 300                | -                        | 2 - 172     | 2 - 125    | 50 - 8.000     |
| Hg    | 0,01 - 1,2             | 0,3 - 2,9                | 0,01 - 0,36 | 0,05       | 0,1 - 55       |
| Ni    | 7 - 38                 | 7 - 3,4                  | 2,1 - 30    | 10 - 20    | 6 - 5.300      |
| Pb    | 7 - 225                | 2 - 27                   | 1,1 - 27    | 20 - 1.250 | 29 - 3.600     |
| Zn    | 50 - 1.450             | 1 - 42                   | 15 - 566    | 10 - 450   | 91 - 49.000    |

Fonte: Alloway, 1993

No Brasil, apesar da baixa utilização do lodo de esgoto, lixo urbano e lixo industrial, há uma crescente demanda para o uso desses materiais na agricultura, devido ao aumento populacional nas metrópoles. Além disso, a aplicação de resíduos urbanos no solo ainda é uma das alternativas para o seu descarte. Há décadas, nos EUA e em alguns países da Europa e da Ásia, estes metais vêm sendo utilizados na agricultura como fertilizantes orgânicos (ALLOWAY, 1993).

O cromo (III) pode entrar no solo de várias formas, comuns a todos os metais pesados, incluindo resíduos de minas, fundidores, deposição atmosférica e lodo de curtume. Em muitas áreas o cromo (III) não é o maior problema de poluição do solo. Na Itália, resíduos de couro curtido com cromo (III) são convertidos em farinha de couro, os quais são aceitos como fertilizantes ricos em nitrogênio orgânico e regulamentados através da diretiva italiana nº 748. Esse fertilizante contém matéria orgânica com alta concentração de nitrogênio mineralizado, em torno de 10 a 13%, lembrando que ainda contém 1 a 3% de cromo (III) (CIAVATTA; SEQUI, 1989). O cromo (III) é considerado um dos metais pesados menos tóxicos no solo, mas, a alta concentração encontrada no fertilizante oriundo do resíduo de couro e o tempo de permanência no solo, requerem cuidados. Portanto é necessário que todos os aspectos de riscos oferecidos ao meio ambiente pelo cromo (III) adicionado ao solo sejam cuidadosamente explorados. Por exemplo, enquanto as formas de Cr(III) presentes nos resíduos são consideradas imóveis, as de Cr(VI) são solúveis e são muito tóxicas às plantas (TURNER; RUST, 1971) e à mesofauna do solo (UEDA et al., 1988). Na União Européia não há limite de concentração de Cr(III) no solo. Já para metais pesados como Cu (cobre), Cd (cádmio) e Zn (zinco), os limites restringem a quantidade permitida acumulada no solo agrícola (BROOKES; TIWARI; GRACE, 1997). Esses limites são baseados nos efeitos dos metais nas plantas e na saúde dos animais. Não se levam em conta os efeitos e os processos dos microrganismos do solo, isto é, sobre matérias orgânicas ou

dinâmicas do solo.

Conforme descreve Souza et al. (1996), os metais pesados podem estar no solo na forma livre ( $M^{n+}$ ), como óxidos, hidróxidos, fosfatos, sulfatos, carbonatos, sulfetos ou complexos inorgânicos. Estes compostos são responsáveis pela disponibilidade e toxicidade dos metais para as plantas. No entanto, os teores totais dos elementos no meio não são suficientes para explicar a disponibilidade e a conseqüente absorção e toxicidade às plantas. Alguns exemplos típicos deste fato são: a ocorrência de deficiência de Fe em culturas de arroz em latossolo roxo, que, no entanto apresenta altos teores deste elemento; a redução da fitotoxicidade de Al com a adição de ligantes orgânicos e a variação do nível crítico de toxicidade de um determinado elemento, em função do tipo de solo.

### 4.3 Estados de oxidação e toxicidade do cromo

Conforme os autores Mordenti e Piva (1997), os estados de oxidação do Cr mais freqüentes são: 0, +2, +3 e +6, o primeiro dos quais (estado metálico) é biologicamente inerte.

O cromo bivalente, Cr(II), com simples exposição ao ar oxida-se a Cr(III).

O cromo trivalente, Cr(III), dependendo da concentração, é o mais estável e pouco tóxico. O Cr(III) não permeia facilmente as membranas da célula. A forma trivalente mostra uma forte tendência para formar compostos de coordenação. Sugere-se que o cromo desempenha preferencialmente um papel estrutural em organismos vivos, mais do que funções ativas do tipo enzimáticas, ainda não demonstradas. É comumente aceito, com base em vários experimentos, que o cromo trivalente tem toxicidade muito baixa, especialmente se administrado na forma de composto orgânico. Exemplo disso é a concentração de que o cromo adicionado à leveduras não é tóxico (FLODIN, 1988).

O cromo hexavalente, Cr(VI), é oxidante e tóxico. O cromo (VI) ligado ao oxigênio forma os compostos cromato ( $CrO_4^{2-}$ ) ou dicromato ( $CrO_7^{2-}$ ) que são fortes oxidantes. O Cr (VI) facilmente permeia as membranas biológicas e, uma vez dentro da célula, reage com as proteínas e ácidos nucleicos e reduz-se a Cr(III). A reação com material genético é a base das propriedades carcinogênicas do cromo hexavalente. Ambas as formas de toxicidade (aguda ou crônica) são tipicamente atribuídas ao cromo hexavalente, pode ser irritante, carcinogênico, alérgico e corrosivo, pois pode ser absorvido pelo intestino e pulmão e, em algumas circunstâncias, também pela pele (MORDENTI; PIVA, 1997).

O estado trivalente do cromo é a forma mais estável deste elemento. Para que ocorra oxidação do Cr(III) a Cr(VI) é necessário temperaturas superiores a 423 K, um meio muito ácido

(pH < 1) e substâncias que possam ser reduzidas. A reação de oxirredução é formada por uma espécie que se reduz enquanto a outra espécie se oxida, ou seja, para o cromo se oxidar, passar de Cr(III) para Cr(VI), isto é, perder três elétrons, é necessária a presença de uma espécie que se reduza, que receba estes três elétrons (GALLON; GIACOMOLLI, 2006).

Theopold (1994) afirma que o estado de oxidação mais estável de Cr é III, e sob as condições do meio ambiental predominantes o Cr(VI) é rapidamente reduzido para Cr(III). Somente o Cr(III) e o Cr(VI) parecem ser significantes em sistemas biológicos, enquanto compostos de Cr tetra ou penta valentes podem ocorrer como reativos intermediários de pouca duração em reações REDOX.

#### 4.4 Essencialidade do cromo na saúde humana

Conforme Callegaro (2005), o cromo é integrante do grupo do GTF (Fator de Tolerância à Glicose) e contribui para facilitar, através da síntese de transportadores, a entrada de glicose nas células.

O cromo (III) é necessário para o metabolismo da glicose, proteínas e lipídios em mamíferos. Os sinais de sua deficiência em seres humanos incluem perda de peso e tolerância diminuída à glicose (USPHS 1997; GOYER 1996, *apud* BARROS et al., 2001). As exigências mínimas diárias de cromo (III) para uma boa saúde não são conhecidas, mas estima-se, para humanos, que uma ingestão diária de 50 a 200 µg seja segura e adequada. No entanto, embora seja um nutriente alimentar essencial, doses muito altas podem ser prejudiciais (USPHS 1997, *apud* BARROS et al., 2001).

O cromo (VI) é não-essencial e tóxico. Os compostos são corrosivos e reações alérgicas na pele ocorrem logo após o contato, independentemente da dose. Exposições breves em níveis elevados de cromo (VI) podem resultar na ulceração da pele exposta, em perfurações no trato respiratório e na irritação do trato gastrointestinal foram relatados (USPHS 1997, *apud* BARROS et al., 2001). O cromo tende a estabelecer-se nos cabelos, pêlos, rins, fígado, esqueleto, baço e pulmão, ao contrário, o acúmulo nos músculos e na carne parece ser muito limitada ou até mesmo inexistente (WALLACH, 1985). Além disso, a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) classifica os compostos de cromo (VI) como carcinogênicos reconhecidos (1998). A exposição ocupacional prolongada a níveis de cromo aéreos mais altos do que os presentes no ambiente natural foram associados ao câncer de pulmão. Os indivíduos que apresentam maior risco incluem os que trabalham em indústrias de produção de cromato e os envolvidos na fabricação e no uso de pigmentos de cromo. Riscos semelhantes podem existir em



trabalhadores que lidam com ligas de cromo, em soldadores de aço inoxidável e em chapeadores de cromo (KIMBROUGH et al. 1999; USPHS 1997, *apud* BARROS et al., 2001).

A toxicologia aquática do cromo também depende da espécie química, uma vez que o cromo (III) é biologicamente muito menos disponível e tóxico do que o cromo (VI). Isto foi observado em crustáceos (*lepas Balanus sp.*) e no poliqueta (*Neanthes arenaceodentata*) (BRYAN; LANGSTON 1992, *apud* BARROS et al., 2001). Os autores Mordenti e Piva (1997) afirmam que para considerar um elemento mineral como essencial à nutrição animal e humana é necessário demonstrar que dietas purificadas, totalmente livres do referido deficiente (aquela da regressão dos sintomas) são observadas e modificam a realidade, tão logo a dieta seja adequadamente suprida com o elemento deficiente ou faltoso.

Em suas experiências com levedura, Schwartz e Mertz (1957) demonstraram primeiramente a disponibilidade das substâncias que eram capazes de aumentar a compreensão da glicose. Estas substâncias foram chamadas de GTF (Fatores Tolerantes à Glicose). Mais tarde (1959), os mesmos investigadores identificaram o cromo como ingrediente ativo GTF, o qual foi encontrado em somas apreciáveis na levedura de cerveja, como também em muitos outros tipos de alimentos para consumo humano e animais, tais como: espinafre, pimenta, açúcar refinado, rim, fígado e toda a refeição de aveia. O conteúdo de cromo em todos os produtos refinados como o açúcar, os cereais, o pão, etc., é sempre mais baixo que aqueles de materiais crus, uma vez que o processo de refino remove 80% do cromo natural (BURTON, 1995).

Shwartz e Mertz (1959) demonstraram que o cromo é um elemento essencial em ratos, e em uma confirmação posterior (JEEJEBHOY et al., 1977), afirmaram o mesmo sobre os humanos. Estudos realizados por cinco anos com uma mulher que recebera uma nutrição parenteral (nutrição que se processa fora do tubo gastrintestinal) revelaram que, na ausência do cromo, a paciente tornou-se diabética com marcante intolerância por glicose, baixo peso e condições de pulsação nervosa alterada. Tratamento com insulina não foi efetivo, somente depois de adicionar 200 mg de cromo, na forma de cloreto, é que a paciente aliviou os sintomas de diabetes e não necessitou de nenhum tratamento posterior de insulina. O cromo é atualmente adicionado na rotina básica, nas soluções usadas em nutrição parenteral total (KHAN et al., 1990).

Várias investigações mostraram que o cromo interage com a glicose e/ou no metabolismo de lipídeo em gatos, macacos, coelhos, esquilos, perus, porcos, outras aves domésticas, terneiros e humanos (ANDERSON, 1988). Os GTF, onde o cromo é um componente essencial, são indispensáveis para o metabolismo do açúcar, proteínas e de lipídios. Além disso, o cromo favorece as interações entre a insulina e seus receptores específicos, localizados nos

órgãos alvos como os músculos e tecidos gordos (MOORANDIAN; MORLEY, 1987). Os sintomas causados em ratos pela deficiência do cromo são resumidos na Tabela 4.3.

**Tabela 4.3** - Sintomas da deficiência do cromo em ratos.

| Sintomas da deficiência do cromo em ratos                   |
|---|
| Metabolismo de carboidrato enfraquecido/deteriorado         |
| Diminuição da sensibilidade do tecido periférico à insulina |
| Metabolismo da proteína enfraquecido                        |
| Redução das taxas de crescimento                            |
| Redução da longevidade                                      |
| Altos níveis de colesterol no plasma                        |
| Aumento da chapa/placa da aorta                             |
| Lesão da córnea   |
| Redução da contagem de esperma e da fertilidade             |

Fonte: Lindemann, 1996.

Isto oferece uma explicação para o efeito acentuado da insulina pelo GTF, quando os hormônios se ligam ao seu receptor específico, permitindo a absorção celular da glicose em circulação e dos aminoácidos. O açúcar é subsequente usado como fonte de energia que, sob efeitos hormonais, favorece a síntese de proteína e, conseqüentemente, o desenvolvimento muscular (MORDENTI; PIVA, 1997).

O cromo exigido (dose diária) em adultos humanos, de acordo com os parâmetros americanos, situa-se entre 50 e 200 µg. Considerando que na nutrição moderna freqüentemente recorre-se a produtos refinados, é estimado que, em 90% dos casos, um adulto americano tem uma dieta deficiente em cromo (cobre somente 40 - 60% do exigido) com uma média diária de cerca de 25 µg (ANDERSON, 1987).

A necessidade do cromo, por outro lado, parece aumentar em humanos e animais, em conseqüência de fatores geralmente descritos como “estressores”, tais como, fadiga, trauma, gravidez e várias formas nutricionais (alta de dieta de glicose), metabólicas, físicas e do meio ambiente e também do estresse emocional (BURTON, 1995). Durante o estresse há o aumento da secreção de cortisol, que atua como uma insulina antagônica e, assim, aumenta a concentração de glicose no plasma, também devido à utilização da redução de glicose nos tecidos periféricos (especialmente músculo e gordura). O incremento da glicose no sangue estimula a mobilização das reservas de cromo, as quais são irreversivelmente expelidas pela urina. Todos os fatores que

podem induzir a situações estressantes aumentam a eliminação do cromo pela urina. Isto explica o fato de que todos os fatores que favorecem a preservação dos altos níveis de glicose ou altos níveis de insulina no sangue criam condições predispostas para a deficiência em cromo (ANDERSON et al., 1990).

A forma do cromo usada como suplemento é muito importante. Anderson (1993) adicionou nove formas diferentes de cromo na dieta de ratos e concluiu que, para algumas formas, incluindo o cloreto de cromo, houve pouco entendimento de sua ação no tecido. Estas variantes mudam muito, dependendo das espécies do cromo ingerido, não fornece informações de como se dá a disponibilidade do cromo da dieta.

As considerações feitas na base da evidência, largamente relatadas na literatura científica, justificam muitos dos efeitos positivos que podem ser obtidos na produção animal com o uso de cromo em condições práticas de criação, muito frequentemente ambientais, nutricionais, sociais e metabólicas de estresse, assim reduz o mecanismo de defesa natural e favorece o ataque de doenças, que são a expressão das desordens metabólicas ou infecciosas.

#### **4.5 Absorção e excreção do cromo**

O cromo pode estar disponível em dietas como um composto orgânico ou na forma de complexos orgânicos.

Ducros (1992) diz que o Cr(VI) chega em humanos e animais através da inalação ou da contaminação industrial. Ao nível intestinal, o cromo inorgânico em forma hexavalente é absorvido muito mais facilmente do que o cromo trivalente, que é escassamente utilizado. De fato, em humanos, e mais provavelmente também em animais, a percentagem de absorção do Cr(III) é sempre insuficiente e mostra uma relação inversa à quantidade absorvida, de 2% para 2 µg diárias, para 0.5%, se a quantia diária for de 40 µg (FLODIN, 1988). A quantidade média diária expelida na urina de Cr(III) é de 38 µg.

O cromo trivalente tende a desenvolver não só problemas epidérmicos externos (cabelos, pelos), como também no fígado, rins, esqueleto, baço, pulmão e intestino grosso, enquanto que o acúmulo em outros tecidos, especialmente nos músculos, é muito limitado ou não existe (WALLACH, 1985). Em qualquer caso 98% do cromo inorgânico em humanos não é absorvido, ou é eliminado nas fezes (OFFENBACHER et al., 1986). Ao contrário, o cromo orgânico, biodisponível, parece ser muito maior, na ordem de 25 a 30% (MOWAT, 1994).

A excreção do cromo, principalmente por via urinária, pode aumentar de 10 para 300 vezes, se a dieta com açúcar é também aumentada. Isto se torna nutricionalmente importante,

porque em tais condições, é necessário aumentar a concentração do elemento na dieta.

#### 4.6 O cromo nos solos

O cromo é o décimo metal em abundância na crosta terrestre e o principal mineral é o cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) onde o cromo está no estado de oxidação III (BARTLETT, 1997).

Os compostos de Cr(III), presentes ou adicionados no solo, são inertes. O Cr(III) pode ser oxidado a Cr(VI), que é bastante solúvel e reativo, quando as circunstâncias do meio ambiente se combinam em um balanceamento muito estreito e delicado.

Adicionando-se Cr(III), a um solo contendo oxigênio, hidrogênio e manganês, alguns íons serão oxidados. Por outro lado, se Cr(VI) for adicionado ao mesmo solo, muitos íons, ou talvez todos eles, serão imediatamente reduzidos (CIAVATTA; SEQUI, 1989).

Faz-se necessário ter um conhecimento aprofundado no comportamento do Cr no solo, mas, mais que tudo, na interação entre as raízes das plantas e o solo rizosférico. Os mecanismos do Cr em plantas, o comportamento do Cr nas células das plantas e a diferença entre espécies e variedades na tolerância e sensibilidade do Cr também precisam ser mais intensamente investigados.

Em solos, o cromo (III) é relativamente imóvel devido a sua forte capacidade de adsorção. Em compensação, o cromo (VI) é altamente instável e móvel, visto que não é facilmente adsorvido pelos solos em condições naturais. A reação REDOX [oxidação do cromo (III) para cromo (VI) e redução do cromo (VI) para cromo (III)], é processo importante que afeta a especificidade e, conseqüentemente, a biodisponibilidade e a toxicidade do cromo nos solos. A oxidação pode ocorrer na presença de óxidos de manganês e ferro, em solos frescos e úmidos (condições anaeróbias) e sob condições levemente ácidas. A redução pode ocorrer na presença de sulfeto e ferro (II) (condições anaeróbias) e é acelerada pela presença de matéria orgânica no solo (MUKHERJI; ROY, 1977).

Prüeb (2000) faz um breve relato sobre a derivação de valores de fundo e de começo de ação para o cromo móvel e outros elementos encontrados no solo. O método usado para isso é o procedimento de extração por uma solução de nitrato de amônia: 20 g de solo para 50 mL de uma solução de nitrato de amônia, correspondente a 1 molar, batido por 2 horas. Este procedimento tornou-se o padrão nacional alemão – DIN 19730 (1995).

As taxações dos valores das experiências são baseadas nos elementos analisados, 400 amostras emparelhadas de solos e 300 amostras de solo do campo de pesquisa na Alemanha. As análises foram executadas pela espectroscopia de absorção atômica. Após estudos, foi escolhida

a solução de nitrato de amônia para quantificar os elementos móveis no solo. Provou ser o método mais objetivo e finalmente aceito pelo DIN 19730 como método padrão. O DIN 19730 (1995) dá também informações, levando em conta os procedimentos analíticos e a lista de concentração mínima que deveria existir em quantidade exata para bons resultados na proteção de solo de campo. São concentrações típicas em pH-neutro para solos alcalinos.

#### **4.7 O cromo nas plantas**

A absorção de micronutrientes pelas plantas é determinada por diversos fatores inerentes às suas características (espécie e estágio de crescimento) relacionados ao meio onde se desenvolvem (pH, material de origem, aeração, potencial REDOX, etc.) e relativos ao elemento (concentração e características do metal na solução do solo, formação de complexos, etc.) (BARROS et al., 2001).

O interesse pelo cromo presente no tecido vegetal tem sido motivado pelas descobertas de sua participação em alguns processos metabólicos importantes, sendo as plantas a principal fonte para a nutrição animal e humana.

A concentração de cromo na planta está principalmente associada à presença de formas solúveis do elemento no solo. Na forma hexavalente, o cromo aparece como um ânion solúvel que penetra facilmente através da membrana celular, possuindo uma forte ação tóxica já que é um poderoso agente oxidante. Por sua vez, o Cr(III) somente se apresenta na forma solúvel a valores de pH menores do que aqueles normalmente encontrados em sistemas biológicos, ou quando complexado com moléculas orgânicas de baixo peso molecular que possuem pouca mobilidade através da membrana celular. A absorção destas espécies de cromo pelas plantas ocorre por diferentes mecanismos e de forma ativa, já que a aplicação de inibidores metabólicos à solução nutritiva diminui este processo. Porém a absorção de Cr(III) ocorre por osmose (forma passiva) através das raízes. O Cr(VI) é considerado a forma mais tóxica também para as plantas, independentemente das condições do meio. Já o Cr(III) apenas apresenta efeitos tóxicos em meios muito ácidos, pois sua biodisponibilidade é muito reduzida a pH superior a 5,0 (BARROS et al., 2001).

Os estudos realizados por Barros et al. (2001) mostram que os sintomas de toxidade visíveis causados às plantas por níveis excessivos de cromo foram: a diminuição de crescimento, atrofia no desenvolvimento radicular, enrolamento e descoloração das folhas e, em algumas culturas, folhas com manchas vermelho-amarronzadas contendo áreas de necrose. O solo utilizado foi coletado e mantido úmido, não alterando a capacidade de oxidação do elemento. A

presença de óxidos de manganês facilmente redutíveis acelera o processo de oxidação de Cr(III) para Cr(VI). Estes óxidos atuam como receptores de elétrons funcionando como uma ponte entre o Cr(III) e o oxigênio da atmosfera

Embora existam muitos estados de oxidação do cromo na natureza, apenas as formas trivalente (III) e hexavalente (VI) são consideradas de importância biológica. Em ambientes aquáticos, o cromo (VI) está presente predominantemente em forma solúvel. O cromo (VI) eventualmente será convertido em cromo (III), por meio de espécies redutoras presentes, tais como: sulfeto de hidrogênio, enxofre, sulfeto de ferro, amônio e nitrito (USPHS, 1997; KIMBROUGH et al., 1999) citados por Barros et al. (2001). Essa forma trivalente geralmente não migra significativamente em sistemas naturais. Ao contrário, ela é rapidamente precipitada e adsorvida às partículas suspensas e sedimentos de fundo. No entanto, mudanças nas propriedades químicas e físicas de um ambiente aquático podem resultar em mudanças no equilíbrio cromo (III)/cromo (VI) (RICHARD; BOURG, 1991).

Em geral, as plantas têm baixa capacidade de absorver e translocar Cr. A concentração de Cr em partes de plantas superiores é geralmente na ordem de 0,02 a 0,2 µg/g em plantas que crescem no solo após a aplicação a longo prazo de lodo de curtume contendo Cr (KABATA-PENDIS; PENDIAS, 1984).

Nas investigações de Cary e Kubota (1990), com 62 espécies diferentes de plantas, a mais alta concentração de Cr foi < 6,5 mg/kg em batatas, enquanto que maioria das espécies mostrou concentração de Cr menor que 1 mg/kg. Esta investigação não apóia a visão de que a gramínea, os legumes, as árvores e os arbustos crescendo em solos com alto teor de cromo absorverão mais Cr do que plantas similares crescendo em solos com baixa quantidade de Cr.

Resíduos de cromato fundido são extremamente tóxicos para plantas (GEMMEL, 1972). Foi descrito que sob indução severa por Cr(VI), há inibição da germinação de sementes ou o desenvolvimento adiantado de plantas novas. Também raízes de plantas novas em contato com Cr(VI) parecem incapazes de absorver água.

O cromo é reconhecido como um elemento essencial para humanos e animais (MERTZ, 1967), mas não para plantas (HUFFMAN; ALLAWAY, 1973). O cromo (VI) é extremamente tóxico para todos os organismos e os efeitos carcinogênicos do Cr(VI) são bem visíveis (GAUGLHOFER; BIANCHI, 1991). A baixa capacidade do Cr(III) para penetrar nas células animais parece ser a principal razão para a sua baixa toxicidade (BIANCHI; LEVIS, 1987-1988).

Verificou-se que plantas como a alface cultivadas em solo suprido com 200 mg/kg de Cr(III) apresentaram, aos 60 dias, teor de 11,1 mg/kg no tecido e redução de 60% no peso de

matéria seca em relação à testemunha (MORAL et al., 1995). De um modo geral, o cromo absorvido pelas plantas é acumulado nas raízes, formando barreiras que diminuem a sua translocação para a parte aérea das plantas (LOSI et al., 1994). Em 1995 verificaram acúmulo do cromo nas raízes e baixa translocação para os ramos e frutos de tomate cultivado em solução contendo 100 mg/L Cr(III). A fixação biológica de nitrogênio, por ser um processo realizado em nível radicular, pode ser influenciada pela presença excessiva do cromo em função da alteração dos processos bioquímicos dos microrganismos e toxicidade direta sobre o *Bradyrhizobium* (HUNGRIA et al., 1994)

O cromo, em contraste com outros elementos sem uma função conhecida em plantas, tais como Cd, Pb ou Al, tem merecido relativa atenção dos botânicos. As principais razões para este pouco interesse pelo Cr devem-se aos seguintes fatos:

- a) Contaminação por Cr ainda não é um problema ambiental difundido.
- b) Cr é escassamente absorvido e deslocado por plantas, não ocorrendo acumulação de Cr na cadeia alimentar.
- c) A fitotoxicidade do Cr sob condições de campo é pouco conhecida.

A investigação do Cr nas plantas tem sido realizada principalmente sob a visão de três aspectos contrastantes:

- a) A investigação do provável papel essencial do Cr nas plantas.
- b) O entendimento e deslocamento do Cr para partes comestíveis das plantas, aumentando na dieta a entrada do Cr, já que ele é um nutriente essencial para humanos e animais.
- c) Os efeitos fitotóxicos do Cr em plantas terrestres e aquáticas.

Em plantas que crescem no solo, após a aplicação de longo prazo de lama de curtume contendo Cr, raramente excede alguns  $\mu\text{g/g}$  (JUSTI; MENCH, 1992).

Os mecanismos primários do Cr(III) tóxico parecem residir na habilidade do mesmo em formar complexos de substituição inertes com compostos orgânicos diferentes, que são de fundamental importância para o crescimento e proliferação da célula:

- a) Ácidos nucleicos.
- b) Proteínas.
- c) Compostos orgânicos em condições normais no solo associam-se ao Fe.

Os conhecimentos fundamentais no mecanismo de toxicidade do Cr podem principalmente serem adquiridos por meio de experimentos e de investigações com células animais ou microrganismos. Somente alguns estudos com plantas superiores têm aplicado mecanismos primários de toxicidade. Muitas experiências têm sido realizadas com concentrações

de Cr maiores do que as de toxicidade para plantas, tanto que um grande arranjo de efeitos secundários de toxicidade pode ser observado.

De acordo com Ciavatta e Gessa (1997), o Cr se move do solo para os legumes com muita dificuldade. As raízes das plantas, de fato, podem fazer com que o Cr fique em sua parede externa sem deixar que ocorra passagem para seu interior.

Para compreender melhor a absorção de elementos pela plantas, a espécie química do solo ou das soluções vem sendo amplamente estudada. A determinação direta das espécies químicas do solo por métodos químicos ou físicos é praticamente impossível, uma vez que as espécies químicas no solo estão em equilíbrio dinâmico. Isto é, a adição ou extração de uma determinada espécie por uma solução extratora estabelece um novo equilíbrio entre espécies e sistema.

#### **4.8 O cromo nos alimentos e forragens**

A quantidade de cromo, dizem os autores Mordenti e Piva (1997), quase sempre trivalente, contido no alimento humano e forragens para animais, é altamente variável e depende dos seguintes fatores:

- natureza e origem dos recursos nutricionais;
- processo tecnológico usado no alimento e nas forragens;
- tipo específico de contaminação do meio ambiente;
- qualidade do solo (no caso das plantas) e fermentação do substrato no qual os microrganismos (mais especificamente, leveduras) são cultivados e produzidos.

Todos os fatores interferem nas tabelas que se referem ao cromo contido em dietas humanas e animais. Contudo, certas indicações podem ser fornecidas para se ter idéia da entrada do cromo real com diferentes tipos de alimentos e forragens. Neste ponto é necessário salientar que somente uma proporção muito pequena da dieta de cromo (abaixo de 25%) está biodisponível e, assim, utilizável por homens e animais.

O cromo, em média, não deveria exceder o valor de entrada de 500  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (0,5 mg/kg) nas dietas humanas. Está contido em cereais e tomates, em um nível de 0,1 mg/kg e em algumas amostras de milho com valores excedendo 20 mg/kg. Além de algumas exceções, os resultados são bastantes homogêneos devido ao fato de que os cereais têm uma baixa exposição à migração de cromo do solo (ADRIAN, 1991), em comparação com forragens.

Como se sabe, as leveduras são ricas em cromo, mas têm uma concentração extremamente variável deste elemento, dependendo da fermentação do substrato. Elas são, em



qualquer caso, uma das mais ricas fontes nutricionais de cromo biodisponível, desde valores de 1 mg/kg na matéria seca. São, porém, freqüentemente excedentes, chegando até mesmo a atingir 5 mg/kg.

O conteúdo de cromo no leite tende a ser mais baixo durante a lactação: é mais abundante no colostro e decresce com o passar do tempo. Isto também é verdadeiro para o leite humano. O cromo no leite está principalmente ligado ao componente de gordura – assim, produtos desnatados são mais fracos do que o leite e, naturalmente, do que a manteiga e o queijo (ADRIAN, 1991). A média de cromo no leite é da ordem de 0,015 mg/kg. Esta baixa concentração é devida ao fato de que a glândula mamária desempenha a função de um filtro efetivo, limitando a transferência do cromo do sangue para a secreção mamária.

Em porções comestíveis de ovos, a taxa de cromo varia de 0,005 para 0,02 mg/kg. Na gema, alcança concentrações que são de 2 a 20 vezes mais altas. Isto confirma que, em galinhas poedeiras, como também no caso das vacas, a transferência do cromo é principalmente uma função da fração de lipídeo (MORDENTI; PIVA, 1997).

A concentração de cromo nos peixes é extremamente variável, dependendo da possibilidade dos poluentes do meio ambiente (industrial) acumulados no organismo marinho. Investigações recentes, contudo, indicam que dietas humanas tendem a serem deficientes em Cr (ANDERSON et al., 1990). Em produtos da indústria pesqueira, a média de Cr é marcadamente mais alta que nos organismos dos quais se originam. Refeições com peixes são, de fato, obtidas não somente do esqueleto do animal, como também de todo o peixe (cabeça, ossos, vísceras, etc), onde o cromo está presente em quantias muito maiores.

A respeito das forragens para nutrição animal, a variação do conteúdo do Cr é mais alta em relação à origem de materiais crus. Assim, com base nas descobertas feitas pelos investigadores italianos (Tabela 4.4), o Cr de forragem seca varia de 5 a 10 mg/kg (100 vezes a média encontrada nos cereais) (Begliomini et al., 1979).

**Tabela 4.4** - Concentração de cromo em algumas forragens.

| Vegetais                  | mg/kg |
|---------------------------|-------|
| Milho (Silagem)           | 1,4   |
| Grama (Palha)             | 4,8   |
| Aveia (Palha)             | 1,2   |
| Alfafa – 1º corte (Palha) | 1,7   |
| Alfafa – 2º corte (Palha) | 5,0   |

Fonte: Begliomini, 1979.

Segundo Mordenti e Piva (1997), isto explicaria o alto conteúdo de Cr de algumas palhas, fenos (erva ceifada e seca para alimento de animais) disponíveis no mercado.

A concentração do cromo na forragem é tão variável quanto a do fosfato, por exemplo. Estes micronutrientes podem variar de 60 a 500 mg/kg, aproximadamente, com valores em torno de 200 mg/kg, os valores mínimos e os máximos iguais a 65 mg/kg e 538 mg/kg, respectivamente.

Parece muito razoável afirmar que dietas aplicadas a animais, ricas em cromo não envolveriam nenhum risco aos consumidores. Em documentos e estudos da Organização para Alimentação e Agricultura (FAO, 1988), o Cr(III) é recomendado como nutriente essencial: ele também foi sugerido para humanos com necessidades específicas de cromo, variando entre 50 e 200 µg por dia.

## 5 GANHO ENERGÉTICO NA MONTAGEM DO PROTÓTIPO

### 5.1 Os princípios da teoria das restrições

Na analogia da corrente, restrição seria o elo mais fraco. Pode-se afirmar, devido às flutuações estatísticas presentes, que todo sistema possui pelo menos uma restrição ou que toda corrente possui sempre um elo mais fraco. Tal afirmativa pode ser comprovada ao se analisar a realidade dos sistemas produtivos. Se tais sistemas não possuem restrições, ou seja, se nada limita seu desempenho, qual seria então seu lucro líquido? Uma vez que não existe nenhuma empresa capaz de gerar um lucro operacional infinito, fica claro que sempre existirá ao menos uma restrição que limitará o ganho em qualquer tipo de organização (GOLDRATT, 1994).

Existem diversos tipos de restrições. Estas podem ser físicas, como uma máquina com baixa capacidade produtiva, despreparo ou baixo número de empregados, ou então restrições não físicas, como as restrições de política da empresa, comportamentais, culturais ou de mercado. Entretanto, como bem salienta Goldratt (1994), as restrições físicas podem ser consideradas, na maioria das vezes, como reflexos das restrições comportamentais ou de procedimentos da organização.

Ainda segundo Goldratt (1994), toda organização é formada ou constituída com um propósito principal, e este é, na verdade, determinado por seus proprietários ou por seus acionistas, que investem recursos com um determinado objetivo. Se a empresa possui ações negociadas no mercado de capitais, certamente a meta é “ganhar mais dinheiro, tanto agora como no futuro”. Definido o objetivo, a empresa deve encontrar as medidas necessárias para guiar e controlar seus esforços na direção a sua meta. As medidas financeiras são necessárias por dois motivos principais. O primeiro é controle, ou seja, saber até que ponto a empresa consegue alcançar o objetivo de gerar dinheiro. A outra razão, e talvez a mais importante delas, é induzir que as partes façam o que é bom para a organização como um todo. Tradicionalmente, são usadas três medidas para se avaliar a “saúde” das empresas: o lucro líquido (medida absoluta), o retorno sobre o investimento (medida relativa) e o fluxo de caixa (condição necessária muito importante à sobrevivência da companhia). Estas, quando julgadas em conjunto, são suficientes para fornecer as informações financeiras necessárias à administração de uma empresa.

Afirmam Goldratt e Cox (1992) que a Teoria das Restrições definiu três novos elementos que não apenas auxiliam nas tomadas de decisões da diretoria da empresa como também nas decisões operacionais locais. Os indicadores e suas definições são:

**Ganho (*Throughput*):** índice pelo qual o sistema gera dinheiro através das vendas. É

importante observar na definição que o ganho só é obtido quando o produto (ou serviço) ofertado é efetivamente vendido. Desta forma, evita-se qualquer confusão entre produção e ganho. Se o que foi produzido não for realmente vendido não se obtém ganho.

**Inventário (*Inventory*):** É todo o dinheiro que o sistema investe na compra de itens que pretende vender. Aqui, inventário deve ser entendido, no seu sentido mais amplo, incluindo máquinas, equipamentos, instalações, construções, materiais, etc.. Esta definição é a mesma do convencional significado de ativo, com exceção ao que se refere ao inventário de material. Não se deve atribuir valor ao produto porque este vai sendo manipulado pelo sistema produtivo, uma vez que todo conceito de valor acrescido ao produto faz parte de um distorcido processo de otimização local. O objetivo é acrescentar valor à empresa e não ao produto.

Salientam Goldratt e Cox (1992) que o fato de não se levar em conta no cálculo do inventário o valor a ele agregado não significa que não se tenham estas despesas. Tais gastos, para ele, aparecem na terceira medida, denominada Despesa Operacional.

**Despesa Operacional (*Operating Expenses*):** É todo o dinheiro que o sistema gasta transformando Inventário em Ganho. Isto é, dinheiro que se deve desembolsar para que o ganho aconteça, é o dinheiro que sai. Despesa Operacional pode ser entendida, portanto, como todo dinheiro que sai ou é perdido pelo sistema.

A meta pode ser alcançada aumentando o ganho e reduzindo simultaneamente o inventário e a despesa operacional. Qualquer aspecto que limite um sistema no atingimento de uma performance superior, de acordo com sua meta, é uma restrição. Assim, o desempenho de um sistema, como um todo, é determinado pelas suas restrições.

A Teoria das Restrições proporciona capacidade para livrar-se das práticas baseadas em quebra de paradigmas. Este é um benefício, dentre outros, que justifica a escolha deste método inovador de solução de problemas. O método tem como objetivo a elaboração de um plano de ação consistente, capaz de garantir a extinção dos problemas centrais, a partir da efetiva implantação da solução.

O método aqui mencionado apresenta cinco técnicas que são usadas seqüencialmente para cumprir três etapas. No entanto, quando uma solução é implementada, deve-se sempre voltar à etapa inicial, não permitindo que a inércia se torne uma restrição do sistema. O método é um ciclo de melhorias, pois sempre que uma restrição deixa de existir, após a sua solução, outra restrição aparece. Se não fosse assim, quando não houvesse mais restrições, o ganho de sistema tenderia ao infinito. Este ciclo comumente é chamado de elevação da restrição.

## 5.2 Aplicação da teoria das restrições para a montagem do protótipo

Com base nas teorias mencionadas pelos autores Goldratt (1994) e Valle (1995) a indústria sempre terá uma restrição que não se restringem apenas à área ocupacional dos equipamentos. Uma das mais preocupante manifestada pela indústria citada, é a grande quantidade de resíduo acumulado por dia em forma de raspa e de recortes de couro bovino curtido. Isto causa ansiedade para gerações futuras, sendo que a proteção ambiental e o desenvolvimento econômico são temas mutuamente interdependentes. O reconhecimento da importância da Qualidade Ambiental na gestão dos negócios das indústrias e na relação com seus clientes também gera uma inquietude, pois como vender seus produtos se futuramente estes causarão um grande acúmulo de materiais descartados?

Conforme Valle (1995), a Qualidade Ambiental consiste no atendimento aos requisitos de natureza física, química, biológica, social, econômica e tecnológica que assegurem a estabilidade das relações ambientais no ecossistema no qual se inserem as atividades das indústrias. Da mesma forma, indústrias que pretendem obter financiamentos no mercado internacional, que sejam fornecedoras de grupos internacionais, e que almejam ser líderes nos segmentos da economia em que atuam não podem prescindir a Qualidade Ambiental como parte de sua imagem.

As ferramentas utilizadas para alcançar a Qualidade Ambiental são, em sua essência, idênticas àquelas utilizadas pelas indústrias para assegurar sua qualidade de produção: plano de ação, controle da documentação, organização e limpeza, inspeções e análises periódicas da situação.

Essa interação requer o levantamento do chamado ciclo de vida do produto, identificando toda sua trajetória, desde as matérias-primas e insumos utilizados em sua fabricação aos resíduos que gera até seu descarte final. Esse levantamento é muito importante, partindo do aspecto da Qualidade Ambiental, pois um produto pode ser ambientalmente limpo e correto apenas durante sua vida. Por isso o seu ciclo de vida deve ser analisado para que se possa assegurar, de forma global, sua qualidade do ponto de vista ambiental.

Ao aplicar o método da teoria das restrições também se deve levar em consideração o consumo de energia, que é um outro fator importante e preocupante no processo produtivo que está interligado com a Qualidade Ambiental.

Valle (1995) diz que a energia é indispensável a Qualidade Ambiental à sobrevivência diária. O desenvolvimento futuro depende indubitavelmente da disponibilidade de energia por tempo maior, em quantidades cada vez maiores e de fontes seguras, confiáveis e

adequadas ao meio ambiente.

É natural que a humanidade se preocupe com um futuro seguro no que toca à energia, pois ela proporciona “serviços essenciais” à vida humana – calor para aquecimento, para cozinhar e para atividades manufatureiras, ou força para o transporte e para o trabalho mecânico. Atualmente, a energia necessária a esses serviços provém de combustível – petróleo, gás, carvão, fontes nucleares, madeira e outras fontes alternativas (solar, eólica ou hidrica) – que não têm utilidade até serem convertidos nos serviços de energia de que precisamos, por meio de máquinas ou de outros tipos de equipamentos, como fogões, turbinas e motores. Em muitos países de todo o mundo, desperdiça-se grande quantidade de energia primária devido ao planejamento ou ao funcionamento ineficiente do equipamento usado para converter a energia nos serviços necessários, embora felizmente já se tenha mais consciência da necessidade de conservar a energia e usá-la com eficiência (VALLE, 1995).

Valle (1995) afirma que as atuais fontes primárias de energia são quase todas não-renováveis: gás natural, petróleo, carvão e energia nuclear convencional. Há também fontes renováveis, como madeira, vegetais, esterco, queda d’água, fontes geotérmicas, energia solar, eólica, das marés e das ondas, além da força muscular animal e humana. Teoricamente, todas as diversas fontes de energia podem contribuir para a futura combinação energética a ser utilizada em todo o mundo. Os atuais padrões de uso de energia e suas alterações já estão ditando os padrões para o próximo século. Abordando a questão do ponto de vista da sustentabilidade, os elementos-chave a serem conciliados são:

- Aumento dos suprimentos de energia em quantidade suficiente para atender às necessidades humanas.
- Saúde pública, reconhecendo os riscos à segurança inerentes às fontes energéticas.
- Proteção da biosfera e preservação de formas mais localizadas de poluição.

O aumento da demanda de energia decorrente da industrialização, da urbanização e da melhoria das condições sociais levou a uma distribuição global extremamente desigual do consumo de energia primária. Os riscos e incertezas ambientais decorrentes de um consumo elevado de energia no futuro também são inquietantes:

- A séria probabilidade dos problemas climáticos devido ao “efeito estufa” pela emissão de gases, sendo que o mais importante deles é o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), produzido pela queima de combustíveis fósseis.
- A poluição do ar urbano pelas indústrias, devido a poluentes atmosféricos.
- Acidificação do meio ambiente devido às mesmas causas.

A queima dos combustíveis fósseis e, em menor grau, a perda de cobertura vegetal,

sobretudo de florestas, devido ao crescimento urbano-industrial, aumenta o acúmulo de CO<sub>2</sub> na atmosfera. A concentração de CO<sub>2</sub> na era pré-industrial era cerca de 280 partes de dióxido de carbono por 1 milhão de partes de ar por volume. Os cientistas calculam, no entanto, que, mantidas as tendências atuais, a concentração de CO<sub>2</sub> e de outros gases causadores do efeito estufa na atmosfera equivaleria, possivelmente já na década de 2030, ao dobro dos níveis de CO<sub>2</sub> da era pré-industrial, o que poderia ocasionar um aumento das temperaturas médias globais, maior do que qualquer outro já verificado na história da humanidade. Os estudos atuais de modelos e “experiências” indicam para uma duplicação de CO<sub>2</sub>, uma elevação das temperaturas médias da superfície terrestre em torno de 275 a 278 K, isso ocasionará elevação no aquecimento pronunciado durante o inverno nas latitudes mais altas da linha do Equador.

Uma séria preocupação é que uma elevação da temperatura global de 275 a 278 K, associada a um aquecimento talvez duas ou três vezes maior nos pólos, faz o nível do mar subir entre 25 a 140 centímetros. Um aumento maior inundaria as cidades costeiras e as áreas agrícolas situadas em nível mais baixo e muitos países poderiam sofrer graves desequilíbrios em suas estruturas econômicas, sociais e políticas.

Diariamente, toneladas e mais toneladas de resíduos gasosos, líquidos e sólidos são despejados no meio ambiente. Em muitos casos estes resíduos têm propriedades indesejáveis de toxicidade, patogenicidade, corrosividade, reatividade e inflamabilidade, trazendo sérios riscos à saúde pública. Alguns com efeito retardado e outros atuando de forma prolongada por muitas gerações (VALLE, 1995).

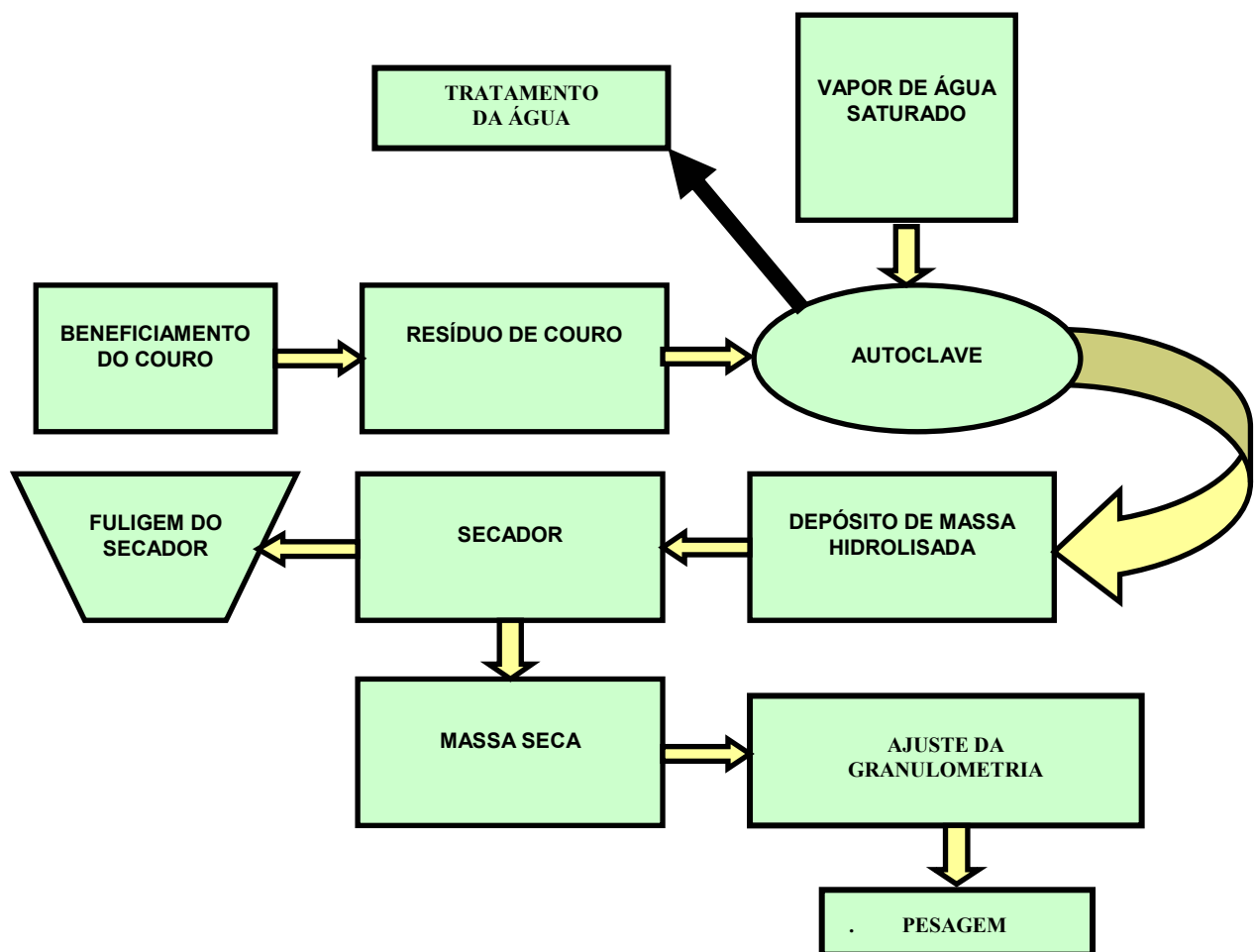
O lançamento de materiais poluentes no ambiente tem estado sob severo controle nos países desenvolvidos e vem crescendo a importância dada ao problema nos países em desenvolvimento, como o Brasil (VALLE, 1995).

Dos gases lançados na atmosfera, os maiores contaminantes sob controle generalizado são os óxidos de nitrogênio, óxidos de enxofre, monóxido de carbono, ozônio, hidrocarbonetos e material particulado, este incluindo em seu conteúdo metais pesados. Dioxinas e compostos clorados também têm sido objetos de controle. Outros vapores e gases danosos estão sob monitoramento localizado, visando à saúde e à segurança das pessoas sujeitas à exposição em vários processos de manufatura e prestação de serviços, assim como na fabricação de produtos químicos. A disposição segura de resíduos sólidos representa um enorme problema em todo o mundo. O maior volume destes resíduos tem origem no lixo doméstico e no tratamento de esgotos. Uma proporção menor de resíduos sólidos é gerada pelas indústrias químicas e de refino. Nos Estados Unidos, cerca de 8 - 9% dos resíduos sólidos gerados na indústria são potencialmente perigosos, algumas vezes por manuseio e/ou destino inadequado

causam sérios problemas ao meio ambiente (VALLE, 1995).

Embora praticamente todos os tipos de geração de energia, de alguma forma, tragam impactos negativos ao meio ambiente, é necessário que eles continuem sendo gerados para atender ao crescimento da população e suas necessidades de desenvolvimento e sobrevivência. O que precisa ser feito é a conscientização do homem para a exploração e utilização de fontes de energia renováveis e de menor ou nenhum impacto para o meio ambiente, e também uma mudança cultural da forma de utilização dessa energia para o atendimento de suas necessidades, procurando utilizá-la de forma inteligente, racional e responsável (VALLE, 1995).

Com este pensamento, foi elaborado um protótipo conforme mostra a Figura 5.1.



**Figura 5.1:** Fluxograma do processo produtivo do adubo do couro bovino.

Fonte: Compilado pelo autor, 2006.

Com todas as teorias existentes a respeito da produção de energia e da conservação do meio ambiente, a indústria voltada para o desenvolvimento da teoria das restrições, fica evidente que economizar energia é um estímulo importante ao reaproveitamento dos resíduos do couro para atingir sua meta, que é faturar, cuidando do meio ambiente. Conforme Valle (1995), a utilização consciente de matérias-primas e energia é de suma importância àquilo que se refere ao



esforço em favor à qualidade ambiental.

### 5.2.1 Gerador de vapor

Uma revisão bibliográfica foi realizada com o objetivo de verificar os aspectos relativos aos combustíveis: custos, agressão ao meio ambiente e produção de energia.

Compararam-se dados da queima do óleo e da lenha (biomassa) como combustíveis das caldeiras, sendo a caldeira a óleo da marca APA e a caldeira à lenha da marca CHAMAS, ambas com capacidade de produção de vapor de 0,69 kg/s, regime de trabalho de 400 horas/mês e pressão de trabalho de 1.000 kPa (CAETANO; DUARTE, 2004).

Considerando o aspecto ambiental foi selecionada a caldeira a óleo e à lenha, levando-se em conta a fumaça produzida por elas. Conforme Caetano e Duarte (2004), a presença de fuligem que são partículas de combustíveis não completamente queimadas nos gases de exaustão, acumuladas em superfícies de troca de calor, é mais intensa na queima do óleo combustível. A produção de ácidos derivados dos anidridos de enxofre aparece como sério problema na queima do óleo B.P.F (Baixo Ponto de Fluidez), uma vez que o teor deste elemento no óleo combustível é da ordem de 2 g/100 g. Já a queima da lenha originou fuligem e também sílica no decantador de partículas no processo de exaustão. Com relação ao consumo de combustível, a caldeira a óleo consome, em média, 76,50 kg/hora do óleo combustível B.P.F. e a caldeira à lenha, 1 m<sup>3</sup> de lenha/hora ou 620 kg de lenha/hora. O custo médio do óleo pago pela empresa no período de estudo foi de R\$ 0,90/kg (970 kg/m<sup>3</sup>), com um custo/hora de R\$ 68,85, implicando uma despesa mensal de R\$ 27.540,00. Já o valor pago pela lenha (eucalipto) ficou em torno de R\$ 35,00/m<sup>3</sup>, com um custo hora de R\$ 35,00. Neste caso, o custo operacional adicional da empresa, relativo à mão-de-obra para transporte da lenha e alimentação da fornalha gira em torno de R\$ 1.500,00/mês, já incluídos todos os encargos, inferindo para a lenha, um custo mensal de R\$ 15.500,00. Observa-se que, apesar do óleo B.P.F. ter um poder calorífico superior ao da lenha, apresenta maior custo operacional para a empresa. Sua utilização requer um sistema de lavagem da fumaça porque apresenta, em sua composição, 2,12% de enxofre responsável pela formação dos compostos de sulfurados durante o processo de combustão. Uma das suas vantagens é a de não formar resíduos sólidos, enquanto que a lenha produz, em média, de 1 a 2% de cinza, a qual precisa ser removida da fornalha periodicamente. De acordo com cálculos estequiométricos, a queima de uma tonelada do óleo produz cerca de 64,92 kg do ácido sulfuroso e do sulfúrico. Já a madeira agride menos o meio ambiente por ser isenta de enxofre, gerando durante sua queima uma fumaça com menor teor de fuligem e produtos sulfurados,

caracterizando-se, portanto, por ser menos agressiva. Outro aspecto a ser considerado é que, apesar da lenha exigir maior utilização de mão-de-obra e espaço físico para armazenamento, é o combustível mais barato, tanto por tonelada quanto por unidade de energia gerada, representando uma economia da ordem de 76,67% em relação ao óleo B.P.F. A isto ainda soma-se o fato da lenha ser um recurso energético renovável.

**Tabela 5.1:** Custo operacional das caldeiras.

| Unidades                            | Caldeira a óleo | Caldeira a lenha |
|-------------------------------------|-----------------|------------------|
| (1) Consumo de combustível (kg/h)   | R\$ 76,50       | R\$ 35,00        |
| (2) Custo médio de combustível (kg) | R\$ 0,90        | R\$ 1,00         |
| (3) Subtotal [(1) X (2)]            | R\$ 68,85       | R\$ 35,00        |
| (4) Regime de trabalho (h/mês)      | 400             | 400              |
| (5) Subtotal [(3) X (4)]            | R\$ 27.540,00   | R\$ 14.000,00    |
| (6) Custo operacional               | 0,00            | R\$ 1.500        |
| Total geral [(5) + (6)]             | R\$ 27.540,00   | R\$ 15.500,00    |

Fonte: Caetano e Duarte, 2004.

Tendo em vista os dados apresentados, foi montada a caldeira à lenha da marca H. BREMER, modelo do gerador de vapor HGV – 20, de pressão de trabalho 800 kPa e de produção de vapor saturado de 0,1 kg/s, com temperatura do vapor saturado 448 K (Figura 5.2).



**Figura 5.2:** Caldeira à lenha para o fornecimento do vapor.

Fonte: Compilado pelo autor, 2006.

Através da literatura, pode-se concluir que atualmente a lenha representa, o combustível de maior viabilidade econômica e ambiental do que o óleo combustível.

A lenha utilizada na caldeira para a produção do adubo do couro bovino hidrolisado é a madeira picada, com tamanhos adequados para serem queimados ou transformados em carvão. A madeira utilizada foi a do eucalipto (*Eucalypto grandis*) seco ao ar, com teor de umidade de 20%, pois, dependendo do tempo de corte apresenta umidade que varia de 20 a 50%. A lenha, após dois meses de corte e devidamente armazenada, apresenta um teor médio de 35% de umidade e, após seis meses, um teor médio de 20% de umidade. A lenha, como agente de energia renovável, apresenta em sua composição elementar carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e quantidade variável de água.

A madeira é essencialmente constituída de celulose  $(C_6H_{10}O_6)_n$ , seiva que praticamente contém mais de 95% de água, substâncias orgânicas diversas e sais minerais, que irão constituir as cinzas da combustão. Estas cinzas geradas foram coletadas e encaminhadas para o PROAMBIENTE (anexo V) para análise. Nela consta que 4.351,5 mg/kg, ou seja, 0,43% é potássio e posteriormente pode ser utilizado como complemento no adubo do couro bovino hidrolisado.

Conforme Caetano e Duarte (2004), quando é conhecida a análise elementar dos componentes da madeira, pode-se calcular o seu Poder Calorífico Inferior pela equação (5.1). Em trabalhos técnicos geralmente se considera o Poder Calorífico Inferior – **PCI**.

Segundo a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA, a madeira de eucalipto (*Eucalypto grandis*) apresenta as seguintes características químicas:

Composição elementar: C = 47%; O = 41%; H = 5,7%; N = 0,3%; umidade = 20%; cinzas = 0,8%;

Físicas – densidade = 062 t/st.

$$PCI = 81 \times C + 290 \times [H - (O / 8)] - 6 \times A \quad (5.1)$$

Sendo: PCI = Poder calorífico inferior em Kcal/kg K de madeira úmida.

C = % C na madeira em base úmida

H = % H na madeira em base úmida

O = % O na madeira em base úmida

A = % H<sub>2</sub>O na madeira em base úmida

$$PCI = 81 \times 47 + 290 \times [5,7 - (41 / 8)] - 6 \times 20$$

$$PCI = 3853,75 \text{ Kcal/kgK} \quad \text{ou}$$

$$PCI = 16.134.880 \text{ J/kgK}$$

Fez-se necessário e interessante calcular o Poder Calorífico Inferior da lenha, pois é

uma variável em função do tipo de madeira e do teor de umidade, uma vez que o custo de produção pode aumentar se a umidade da lenha for maior que 30% (CAETANO; DUARTE, 2004).

## 5.2.2 A autoclave

### 5.2.2.1 Montagem e procedimento do processo produtivo de adubo do couro bovino em autoclave

A segunda etapa foi a montagem da autoclave de chapa de aço carbono de  $4,7 \times 10^{-3}$  m de espessura com formato esférico, contendo 0,6 m de diâmetro externo, movida através motor elétrico, para hidrolisar a matéria-prima, pois o processo do couro hidrolisado desnatura as proteínas (em particular, colágeno). A hidrólise do couro em autoclave serve para aumentar a disponibilidade de nitrogênio no material. Depois de hidrolisado, o nitrogênio orgânico é mineralizado. Isto também é necessário pois as peles de animais, especialmente as de curtumes, são resistentes à decomposição por microrganismos. Com este objetivo montou-se a autoclave com a utilização dos materiais relacionados na Tabela 5.2.

**Tabela 5.2** - Materiais usados na fabricação da autoclave.

| Materiais   | Quantidade                               |
|---|--|
| Válvulas de segurança   | 02 (uma de meia e outra de uma polegada) |
| Termopar com capacidade até 473 K   | 01                                       |
| Válvula de meia para drenagem   | 01                                       |
| Tampa com 4 presilhas para carregamento e descarregamento do produto        | 01                                       |
| Mancal  | 04                                       |
| Polia de redução  | 04                                       |
| Motor com redutor 250 W, isto é, 1/3 de HP                                  | 01                                       |
| Correias D45  | 02                                       |
| Bases para suporte do equipamento (redutor para funcionamento da autoclave) | 02                                       |
| Juntas de vedação   | 03                                       |
| Proteção das polias   | 01                                       |
| Parafusos   | 30                                       |
| Tinta metálica para pintura da autoclave (3 litros)                         | 01                                       |

<sup>1</sup> Fonte: Montagem do protótipo, Mecalves– 2005

<sup>1</sup> Informações fornecidas verbalmente pela mecânica Mecalves montadora dos equipamentos do protótipo. – 2005.

O processo de produção do adubo, extraído do couro bovino curtido ao cromo (III) o qual é obtido através da hidrólise, teve início após a montagem da autoclave. Tal processo implica levar matéria-prima à temperatura medida pelo termopar, que se situa entre 403 a 433 K. Isso acontece devido ao pressostato que é um sensor de pressão, projetado para fornecer um sinal de saída em função de um valor que varia entre 700 a 800 kPa, durante 8 a 12 minutos. Os materiais usados no processo de produção do adubo vêm do couro curtido e consistem basicamente de raspagens e pó da rebaixadeira (Figura 5.3).



**Figura 5.3:** Pó e raspa da rebaixadeira de couro bovino.

Fonte: Compilado pelo autor, 2006.

Não foram usados retalhos grandes devido às dimensões da autoclave. Os resíduos do couro bovino curtido ao cromo (III) são removidos do monte com um saco de rafia e introduzidos na autoclave através de um funil (Figura 5.4). O tempo para a realização deste trabalho é em média 2 minutos. Após a carregada, a autoclave é hermeticamente lacrada com um bastão de aço e nela é introduzido gradativamente o vapor saturado. No decorrer desse processo, automaticamente controlado, a desnaturação das moléculas ocorre sem nenhuma adição de enzimas hidrolíticas ou quaisquer outras substâncias catalíticas. Durante o processo, a temperatura e pressão são cuidadosamente aumentadas, assegurando esterilização completa. O produto permanece na autoclave por mais 7 minutos até reduzir a temperatura a 290 K aproximadamente e sair todo o vapor. A autoclave é descarregada, quando a hidrólise se completa, o ciclo inteiro dura aproximadamente 30 minutos.



**Figura 5.4:** Carregamento da autoclave.

Fonte: Compilado pelo autor, 2006.

O produto obtido é uma massa gelatinosa e de cor escura. O conteúdo é colocado em um tanque de madeira revestido com plástico. Após ter esfriado e desidratado é colocado ao sol para que se acelere desidratação, até a umidade ficar reduzida em 12%, aproximadamente.

#### 5.2.2.2 Importância da autoclave no processo de hidrólise

Neste processo produtivo do adubo do couro hidrolisado utilizou-se a hidrólise pura (apenas água). A palavra hidrólise significa decomposição pela água. Para este tipo de hidrólise é necessário operar com elevadas temperaturas e pressões para que a reação seja rápida e completa.

A hidrólise é necessária para desnaturar as proteínas, em particular colágeno, e para aumentar a disponibilidade do nitrogênio que será útil para as plantas. Depois de estar desmanchado o resíduo de couro, o nitrogênio orgânico é mineralizado mais rapidamente do que

sem este tratamento. Além disso, a hidrólise higieniza o material. Outro fator importante é o fato das peles, principalmente, as que passam pelo processo de curtume, apresentarem resistências ao ataque e à decomposição dos microrganismos, assim, é a hidrólise que as torna mais sensíveis. O produto obtido é uma mistura de aminoácidos e proteínas.

Os resíduos sólidos do couro, gerados por unidade de processamento de couro, vestuários de couro e indústrias de calçados são geralmente removidos em depósitos e torna o sistema de administração do resíduo sólido altamente inativo por causa da não biodegradabilidade do couro curtido (DHAYALAN et al., 2006). O curtimento é uma das operações nas quais os agentes curtientes reagem com a matriz do colágeno estabilizando-a. As moléculas de colágeno da pele interagem com cromo pelo menos de três maneiras. A mais importante é o cromo, que se liga covalentemente com o colágeno para dar ao couro suas características apropriadas.

Cabeza et al. (1998) afirmam que uma tonelada de couro salgado úmido rende 200 kg de couro, junto com 250 kg de resíduo sólido curtido e mais 350 kg de resíduos não curtidos, 100 kg são perdidos em resíduo líquido. Assim, há duas dimensões para o problema do resíduo e do sub-produto que confronta os curtumes: minimizar a quantidade de resíduos gerados e maximizar o retorno em sub-produto.

Nos USA, quase 60.000 ton de resíduos sólidos, que contém cromo, são geradas pela indústria de couro a cada ano e aproximadamente 10 vezes estas somas é gerada mundialmente. O resíduo sólido de curtume contendo cromo têm sido aplicado na terra há mais de 20 séculos. Cerca de 75% do cromo contido em resíduos sólidos é produzido quando o couro curtido é raspado para uma espessura uniforme. Estas pequenas partículas, de várias formas, principalmente consistem de colágeno com complexo de Cr(III). Historicamente, as raspagens do cromo foram usadas como fertilizantes, desde que o produtor de fertilizante pagasse pelo resíduo e transporte.

### 5.2.3 Montagem e procedimento de secagem do adubo

O secador no processo produtivo tem a função de secar a massa gelatinosa. Foi montado com chapas de aço carbono de  $1,2 \times 10^{-2}$  m de espessura, apresenta um tubo de aproximadamente 6 metros de comprimento, com  $3,3 \times 10^{-1}$  m de diâmetro. Para a fabricação do secador foram utilizados os materiais descritos na Tabela 5.3.

**Tabela 5.3** - Materiais usados na fabricação do secador.

| Materiais  | Quantidade |
|--|------------|
| Motor de 1 HP  | 02         |
| Chaminé  | 01         |
| Fixador com regulagem para fixar a exaustão  | 01         |
| Borboleta de regular a tiragem da umidade  | 01         |
| Parafuso   | 20         |
| Flange para tiragem do motor   | 01         |
| Coifa para saída do adubo  | 01         |
| Pista rotativa   | 02         |
| Rolete para girar o secador  | 04         |
| Eixo   | 04         |
| Mancal   | 08         |
| Engrenagem   | 03         |
| Corrente (1 metro)   | 01         |
| Motor variador de velocidade de 1 Hp   | 01         |
| Cavalete com 0,80 m de comprimento por 0,80 m de altura e 0,80 m de largura para sustentação do equipamento.   | 01         |
| Cavaletes com 1 metro de comprimento por 0,80 m de altura e 0,50 m de largura para sustentação do equipamento. | 02         |
| Funil  | 01         |
| Câmara de explosão com revestimento de isolante térmico com diâmetro de 0,60 m por 1,0 m de comprimento.       | 01         |
| Termopar com capacidade até 423 K  | 01         |
| Painel eletrônico com todos os equipamentos para funcionamento do aparelho.                                    | 01         |

<sup>2</sup>Fonte: Montagem do protótipo, Mecalves – 2005.

À medida que a umidade esteja em média 12%, o material que está exposto ao sol, através do auxílio de pá, pratos e baldes, é recolhido. Em seguida é colocado em uma máquina de picar. Para facilitar a secagem, o pó e grão são peneirados e separados. Logo após, são introduzidos separadamente no secador com auxílio de um funil. Esta atividade é realizada manualmente (Figura 5.5). A desidratação ocorre a uma temperatura variando de 373 a 378 K. Dependendo da espessura das partículas (pó e grão), é necessário repetir este processo cerca de 30 a 50 vezes para que as partículas fiquem desidratadas. No entanto, o tempo gasto de ida e

<sup>2</sup>Informações fornecidas verbalmente pela mecânica Mecalves montadora dos equipamentos do protótipo. – 2005.



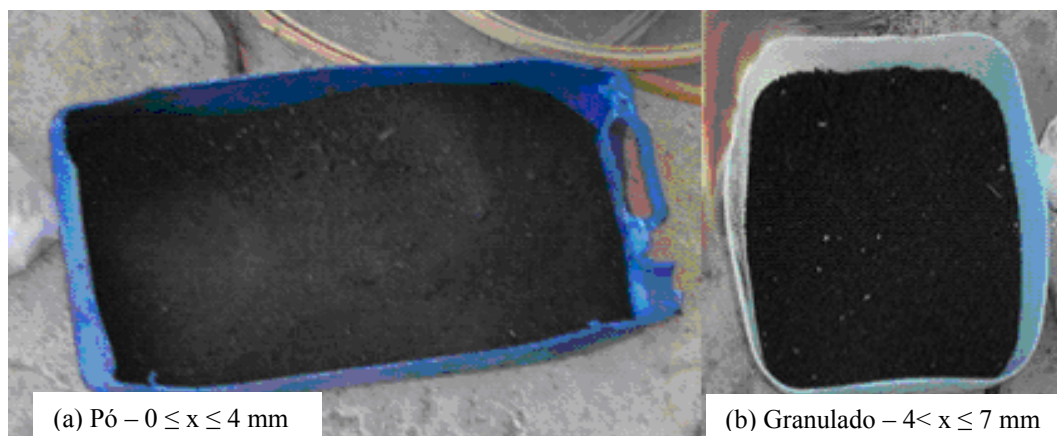
volta ao local de entrada e saída é de 4 minutos, perfazendo um total de 3 horas, aproximadamente. O adubo deverá ficar, em média, com 6 a 8% de umidade.



**Figura 5.5:** O secador do adubo do couro bovino hidrolisado.

Fonte: Compilado pelo autor, 2006.

O produto seco é recolhido e colocado em uma bandeja que fica exposta ao ar para o resfriamento. Após esfriar, observou-se a necessidade de passar novamente por 6 peneiras. Este processo varia de acordo com a abertura das malhas e das dimensões das partículas do adubo, onde se verifica a quantidade de pó e de grão existente nele. Ele é separado de acordo com a granulometria, variando o pó de  $0 \leq x \leq 4$  mm (Figura 5.6) e o grão de  $4 < x \leq 7$  mm (Figura 5.6). Cada um é colocado em áreas separadas.



**Figura 5.6:** Adubo separado de acordo com a granulometria.

Fonte: Compilado pelo autor, 2006.

### 5.3 Importância da seleção granulométrica do adubo

A seleção granulométrica do adubo é importante, pois cada vegetal tem o seu ciclo de desenvolvimento. O adubo em pó é utilizado para culturas que precisam de nitrogênio e carbono que se dissolvem mais rapidamente, pois sua duração máxima é de 1 a 3 meses.

O adubo granulado é um fertilizante com lenta dissolução. É gradual, nutre a cultura com nitrogênio orgânico, aminoácido (glicina, prolina, glutamina, alanina, hidroxiprolina, lisina). Os macro e micronutrientes não se perdem através da lixiviação e volatilização. Esta granulometria é utilizada para os vegetais que necessitam de nutrientes que se dissolvem mais lentamente. O grão mais grosso leva em torno de 7 meses para se dissolver. No entanto, deve-se levar em conta o clima e o solo para ser aplicado, pois a umidade é um fator importante para o bom desenvolvimento dos vegetais.

Conforme Ciavatta e Gessa (1997), a separação do adubo de couro hidrolisado em pó e em grãos é importante, já que as duas categorias têm diferentes mercados e usos. O pó é usado principalmente como uma fonte primária de N orgânico na preparação dos fertilizadores organominerais, enquanto o grão é diretamente usado em agricultura como fertilizante nitrogenado orgânico de liberação lenta.

### 5.4 Aplicação do adubo do couro bovino na cultura do milho

O experimento foi realizado em casa de vegetação (Figura 5.7), seguindo esquema fatorial  $3 \times 3 \times 2$ , com delineamento inteiramente casualizado com quatro repetições. Os tratamentos constituíram na utilização de dois tipos de adubo de resíduo de apara de couro (Adubo Italiano e Adubo Brasileiro) e sulfato de amônio como fonte de nitrogênio em três doses

(Dose 0 = 0, Dose 1 = 750 e Dose 2 = 1.500 mg de N vaso<sup>-1</sup>) (Tabela 5.4). Foram utilizados dois tipos de solo: Latossolo Férrico (LF) e Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) (Tabela 5.5).

**Tabela 5.4:** Composição dos adubos de apara de couro utilizados no ensaio.

| Parâmetros                  | Unidades | Adubo Brasileiro | Adubo Italiano |
|-----------------------------|----------|------------------|----------------|
| PH(em água)                 |          | 3,4              | 4,1            |
| Umidade                     | %(m/m)   | 1,9              | 1,8            |
| Sólidos Voláteis            | %(m/m)   | 87,5             | 90,9           |
| C.T.C                       | mmol/kg  | 772              | 440            |
| Carbono Orgânico            | mg/kg    | 431.000          | 511.000        |
| Nitrogênio Total            | mg/kg    | 146.000          | 125.000        |
| Nitrogênio Amoniacal        | mg/kg    | 2.032            | 2.180          |
| Nitrogênio, nitrato-nitrito | mg/kg    | 50,9             | 47,0           |
| Fósforo                     | mg/kg    | 260              | 860            |
| Potássio                    | mg/kg    | 66,6             | 66,6           |
| Cálcio                      | mg/kg    | 1.300            | 1.600          |
| Enxofre                     | mg/kg    | 13.200           | 10.600         |
| Magnésio                    | mg/kg    | 1.800            | 320            |
| Boro                        | mg/kg    | ND(3)            | 16,2           |
| Cobre                       | mg/kg    | 75,2             | 28,5           |
| Ferro                       | mg/kg    | 5.785            | 872            |
| Manganês                    | mg/kg    | 22,5             | 8,1            |
| Molibdênio                  | mg/kg    | ND(3)            | ND(3)          |
| Zinco                       | mg/kg    | 59,1             | 64,9           |
| Sódio                       | mg/kg    | 20.231           | 7.281          |
| Alumínio                    | mg/kg    | 46,9             | 276            |
| Arsênio                     | mg/kg    | ND(3)            | ND(3)          |
| Cádmio                      | mg/kg    | ND(3)            | ND(3)          |
| Chumbo                      | mg/kg    | ND(3)            | ND(3)          |
| Cromo Total                 | mg/kg    | 22.257           | 21.085         |
| Merúrio                     | mg/kg    | ND(3)            | ND(3)          |
| Níquel                      | mg/kg    | 3,7              | 2,8            |
| Selênio                     | mg/kg    | ND(3)            | ND(3)          |

- (1) Método Empregado para metais: SW 3051, EPA – U.S., determinação por ICP-AES; para nitrogênio total: Kjeldahl; Nitrogênio Amoniacal: destilação por arraste a vapor, umidade e sólidos voláteis: perda de massa a 60 e 500°C, respectivamente; carbono orgânico: digestão com dicromato, Fluoreto: fusão com soda e determinação com eletrodo ion seletivo.
- (2) Todos os valores de concentração são dados com base na matéria seca.
- (3) Não detectadas concentrações menores que 1,0 mg/kg.

Fonte: Análise do adubo do couro bovino - Instituto Agrônômico de Campinas, 2005. Anexo I.



**Figura 5.7:** Aspecto geral do experimento em casa de vegetação.

Fonte: Compilado pelo autor, 2006.

**Tabela 5.5:** Composição química dos solos utilizados no ensaio.

| Parâmetros    | Unidades             | Solo com saturação de bases altas (V%>) | Solo com saturação de bases baixas (V% <) |
|---------------|----------------------|---|---|
| Identificação |                      | Latossolo Férrico                       | Latossolo Vermelho Amarelo                |
| M.O.          | g/dm <sup>3</sup>    | 55                                      | 38  |
| pH            |                      | 6,1                                     | 4,7                                       |
| P             | mg/dm <sup>3</sup>   | 23                                      | 17  |
| K             | mmol/dm <sup>3</sup> | 2,5                                     | 03  |
| Ca            | mmol/dm <sup>3</sup> | 96                                      | 12  |
| Mg            | mmol/dm <sup>3</sup> | 13                                      | 07  |
| H+Al          | mmol/dm <sup>3</sup> | 16                                      | 52  |
| S.B.          | mmol/dm <sup>3</sup> | 111.5                                   | 22  |
| C.T.C.        | mmol/dm <sup>3</sup> | 127,9                                   | 74,2                                      |
| V%            | %                    | 87                                      | 30  |
| B             | mg/dm <sup>3</sup>   | 0,42                                    | 0.21                                      |
| Cu            | mg/dm <sup>3</sup>   | 3,2                                     | 2,3                                       |
| Fe            | mg/dm <sup>3</sup>   | 18                                      | 88  |
| Mn            | mg/dm <sup>3</sup>   | 34,3                                    | 3,6                                       |
| Zn            | mg/dm <sup>3</sup>   | 8,4                                     | 10,8                                      |
| Cd            | mg/dm <sup>3</sup>   | 0,02                                    | < 0,01                                    |
| Cr            | mg/dm <sup>3</sup>   | 0,02                                    | < 0,01                                    |
| Ni            | mg/dm <sup>3</sup>   | 0,24                                    | 0.07                                      |
| Pb            | mg/dm <sup>3</sup>   | 1,97                                    | 2,36                                      |

Fonte: Instituto Agronômico de Campinas – Qualidade do solo, 2006.

Os solos foram coletados no Centro Experimental Central do Instituto Agronômico, em Campinas, foram colocados em cada vaso 3 litros de solo e oito sementes de milho (*Zea mays* L.) da variedade Al. Bandeirantes – CATI e adubados da seguinte forma:

Fósforo – 1,7g/vaso de superfosfato triplo

Potássio - 0,95g/vaso de cloreto de potássio

Cálcio e Enxofre - 2,58g/vaso de sulfato de cálcio

Magnésio - 1,8g/vaso de sulfato de magnésio

A adubação nitrogenada foi realizada por meio da aplicação dos adubos de resíduos e do sulfato de amônio.

Após dez dias da semeadura foi feito o desbaste, deixando quatro plantas por vaso. Foram feitas medidas semanais da altura das plantas: 10, 17, 23, 30, 38 e 45 dias após plantio.

Foi realizada uma adubação com solução de micronutrientes após 30 dias do plantio, que continha 0,75 mg de B como  $H_3BO_3$ , 0,25 mg de Cu como  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , 5 mg de Mn como  $MnSO_4 \cdot H_2O$ , 2 mg de Zn como  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  e 0,2 mg de Mo como  $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ .

No 13º dia foi realizada uma aplicação de inseticida (tetrametrina a 0,5% p/v), visando controle de lagarta do cartucho, esta aplicação foi repetida sete dias depois.

Após 45 dias de plantio, coletaram-se as plantas para determinação do peso da massa da matéria seca, macro e micronutrientes e de metais pesados (Cd, Cr, Ni e Pb), da parte aérea e raízes para determinação de micronutrientes e dos mesmos metais pesados. Também foi retirada uma amostra de solo de cada vaso e encaminhada para análise de rotina e de metais pesados no laboratório de análise de solo do IAC, de acordo com Sistema IAC de Análise de Solo (RAIJ et al., 2001).

Os dados foram submetidos à análise de variância e a comparação de médias foi obtida através do teste (Tukey) a 5% de probabilidade, também foram submetidos à análise de regressão. Foi realizado ainda, o cálculo da Eficiência Agronômica das fontes nitrogenadas a partir da seguinte fórmula:

$$IEA(\%) = \frac{(Y_2 - Y_0) \times 100}{(Y_1 - Y_0)} \quad (5.2)$$

IEA = Índice de eficiência agronômica.

Y0 = Quantidade total de nitrogênio absorvida pela parte aérea do tratamento testemunha.

Y1 = Quantidade total de nitrogênio absorvida pela parte aérea do tratamento com sulfato de amônio.

Y2 = Quantidade total de nitrogênio absorvida pela parte aérea do tratamento com adubo do couro.

### 5.5 Cromo hexavalente em solo suprido com dois adubos de resíduos da indústria de couro

O objetivo do procedimento foi determinar a presença da forma hexavalente de cromo em dois solos (Solo Fértil e Solo Pobre) com pH 6,1 e 4,7 respectivamente (Tabela 5.5), submetidos à aplicação de 1.500 mg por vaso de dois adubos de resíduos de curtume (Italiano e Brasileiro).

A forma hexavalente de cromo presente nas amostras de solo foi realizada pelo Instituto Agrônomo – Campinas, 2006 sendo obtida pela solubilização do cromo com solução de Fosfato de Potássio ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) 0,06 mol/L e complexação do  $\text{Cr}^{6+}$  com difenilcarbazida. As extrações foram feitas em triplicata e a metodologia empregada para extração e determinação do  $\text{Cr}^{6+}$  foi adaptada de Castilhos et al. (1999), Aquino Neto (1998) e EPA.

### 5.6 Balanço de massa e de energia

Serão abordadas as equações para análise dos custos da produção do adubo: balanço de massa e de energia, como também a equação da entropia que fornece a equação, para o volume de controle, da segunda lei da termodinâmica.

#### 5.6.1 Conservação de massa

Conforme afirmam Fox e McDonald (2001), o acúmulo definido na equação (5.3) refere-se à variação em massa (positivo ou negativo) dentro do sistema em relação ao tempo. Como não ocorre nenhuma reação química na produção da massa gelatinosa, a transformação é considerada nula.

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{VC} \rho dV + \int_{SC} \rho \vec{V} dA = 0 \quad (5.3)$$

$$\text{Acúmulo} = \text{Entrada} - \text{Saída} \quad (5.4)$$

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = \dot{m}_e - \dot{m}_s \quad (5.5)$$

Sendo:  $\Delta m = \text{Massa inicial} - \text{Massa final}$

$\dot{m}_e = \text{Fluxo de massa de entrada}$

$\dot{m}_s = \text{Fluxo de massa na saída}$

Massa inicial = Resíduo do couro

Massa adicionada = Vapor entrada

Massa final = Massa gelatinosa

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Entrada} \\ \text{através das} \\ \text{fronteiras} \\ \text{do sistema.} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Saída} \\ \text{através das} \\ \text{fronteiras do} \\ \text{sistema} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Acúmulo} \\ \text{Quantidade da} \\ \text{conservável no} \\ \text{interior do sistema} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Transformações} \\ \text{Quantidade} \\ \text{conservável no} \\ \text{interior de um} \\ \text{sistema} \end{array} \right\} = 0 \quad (5.6)$$

O balanço de massa realizado para uma máquina de rebaixar/lixa é obtido através do cálculo da medição direta do material de entrada e cálculo do material de saída da autoclave que foi transformado em adubo orgânico, conforme estabelece a equação (5.6) pelo princípio de conservação de massa.

### 5.6.2 Conservação de energia

O desenvolvimento das equações de balanço de energia para o processo produtivo do adubo é efetuado através do princípio geral de conservação, que pode ser expresso pela equação (5.6). Segundo Fox e McDonald (2001), o balanço de energia para um volume de controle pode ser definida por:

$$\dot{Q} - \dot{W} = \frac{\partial}{\partial t} \int_{VC} e \rho dV + \int_{SC} e \rho \vec{v} d\vec{A} = 0 \quad (5.7)$$

Onde:  $\dot{Q} = \text{Taxa de transformação (J/s)}$

$\dot{W} = \text{Taxa de trabalho (J/s)}$

$e = \text{Energia (J/kg)}$

$\rho = \text{Massa específica (kg/L)}$

$\vec{v} = \text{Velocidade (m/s)}$

$d\vec{A}$  = Área (m<sup>2</sup>)

$dV$  = Volume (L)

$$\dot{W} = \dot{W}_{\text{elétrica}} + \dot{W}_{\text{solar}} + \dot{W}_{\text{combustão}} \quad (5.8)$$

$$e = u + \frac{V^2}{2} + gz$$

$$\dot{Q} - \dot{W}_{\text{eixo}} - \dot{W}_{\text{elétrica}} + \dot{W}_{\text{solar}} + \dot{W}_{\text{combustão}} = \frac{\partial}{\partial t} \int_{VC} e \rho dV + \int_{SC} \left( u + \rho v + \frac{V^2}{2} + gz \right) \rho \vec{V} d\vec{A} \quad (5.9)$$

Então:  $v$  = Volume específico (1/  $\rho$ )

$u$  = Energia interna/kg

$g$  = Aceleração da gravidade

$z$  = Cota

$$E = U \times I \times \Delta t \quad (5.10)$$

Sendo:  $U$  = Tensão

$I$  = Corrente

$\Delta t$  = Tempo de funcionamento

$$ET = EA + EC + ES \quad (5.11)$$

Logo:  $ET$  = Energia elétrica total

$EA$  = Energia elétrica consumida pela autoclave

$EC$  = Energia elétrica consumida pela caldeira

$ES$  = Energia elétrica consumida pelo secador

Através da equação (5.10) foi calculado o balanço de energia elétrica por equipamentos (autoclave, caldeira e secador), cuja soma dos balanços individuais forneceu o consumo total de energia do processo, conforme estabelece a equação (5.11).

O valor da corrente elétrica consumida e da tensão elétrica entre os terminais dos motores de cada equipamento foram medidos com um amperímetro digital da marca Ininipa. O tempo gasto por estes equipamentos foi determinado no decorrer do funcionamento do processo produtivo.



### 5.6.3 A segunda lei da termodinâmica

A segunda lei da termodinâmica, para o volume de controle, que pode ser expresso pela equação (5.15), trata dos conceitos de "ordem" e "desordem" da matéria, estabelecendo de forma precisa como a energia térmica e a transferência de calor estão relacionadas com estes conceitos. A formulação desta Lei além de fornecer um critério para a "direção" com que é feita a transferência de calor entre dois corpos, estabelece a diferença entre processos Reversíveis e Irreversíveis, também define o que se entende por Equilíbrio Termodinâmico. Para a formulação desta Lei é necessário introduzir uma nova função termodinâmica denominada Entropia (UFRJ, 2006). A entropia, conforme estabelece a equação (5.13), é uma grandeza termodinâmica geralmente associada ao grau de desordem. Ela mede a parte da energia que não pode ser transformada em trabalho. É uma função de estado, cujo valor cresce durante um processo natural em um sistema fechado (WIKIPÉDIA, 2006).

Definem Fox e McDonald (2001), que se uma quantidade de calor,  $\delta Q$ , for transferida para um sistema a uma temperatura  $T$ , a segunda lei da termodinâmica comprova que a variação de entropia,  $dS$ , do sistema, é dada por:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

$$\left. \frac{dS}{dt} \right)_{\text{sistema}} \geq \frac{1}{T} \dot{Q} \quad (5.12)$$

Onde a entropia total do sistema é dada por:

$$S_{\text{sistema}} = \int_{M(\text{sistemas})} s dm = \int_{V(\text{sistemas})} s \rho dV \quad (5.13)$$

A relação entre as formulações para sistema e volume de controle é:

$$\left. \frac{dS}{dt} \right)_{\text{sistema}} = \frac{\partial}{\partial t} \int_{VC} s \rho dV + \int_{SC} s \rho \vec{V} \cdot d\vec{A} \quad (5.14)$$

O sistema e o volume de controle coincidem em  $t_0$ ; logo:

$$\left. \frac{1}{T} \dot{Q} \right)_{\text{sistema}} = \left. \frac{1}{T} \dot{Q} \right)_{VC} = \int_{SC} \frac{1}{T} \left( \frac{\dot{Q}}{A} \right) dA$$

As equações (5.12) e (5.14) fornecem a formulação, para o volume de controle, da segunda lei da termodinâmica:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{VC} s \rho dV + \int_{SC} s \rho \vec{V} \cdot d\vec{A} \geq \int_{SC} \frac{1}{T} \left( \frac{\dot{Q}}{A} \right) dA \quad (5.15)$$

Onde: S = Entropia total do sistema

s = Entropia do sistema

T = Temperatura

t = Tempo

### 5.7 Propagação da medida e do erro

Para calcular os erros dos equipamentos (autoclave e secador) que fazem parte do protótipo foi utilizado o método de Kleine e McClintock.

Sendo:

$$\Delta Z = f(X_1, X_2, X_3, \dots, X_n) \quad (5.16)$$

Então temos:

$$\Delta Z = \sqrt{\left(\frac{\partial Z}{\partial X_1} X_1\right)^2 + \left(\frac{\partial Z}{\partial X_2} X_2\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial Z}{\partial X_n} X_n\right)^2} \quad (5.17)$$

Ou ainda:

$$\Delta Z = \sqrt{\sum_{n=1}^q \left(\frac{\delta Z}{\delta X_n} \Delta X_n\right)^2} \quad (5.18)$$

As nomenclaturas utilizadas para o cálculo do erro são:

$\Delta Z$  = erro do resultado;

$X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$  = erros das variáveis independentes.

Para calcular os erros das medidas da cadeira, do termopar e do amperímetro digital foram utilizadas as instruções dos manuais.

## **6 ADUBO ORGÂNICO DO COURO BOVINO HIDROLISADO**

De acordo com Kiehl (1986), a matéria orgânica é considerada fundamental para a manutenção das características físicas, químicas e para os processos biológicos do solo, aumentando a aeração e a retenção de umidade. Do ponto de vista físico, a matéria orgânica melhora a estrutura do solo, reduz a plasticidade e a coesão, aumenta a capacidade de retenção de água e a aeração, permitindo maior penetração e distribuição das raízes. Quimicamente, a matéria orgânica é a principal fonte de macro e micronutrientes essenciais às plantas. Atuando indiretamente na disponibilidade dos mesmos devido à elevação do pH, ela aumenta a capacidade de retenção dos nutrientes, evitando perdas. Biologicamente, a matéria orgânica aumenta a atividade dos microrganismos do solo por ser fonte de energia e de nutrientes.

Para a produção do adubo orgânico do couro bovino hidrolisado, foi utilizado apenas os pós e as raspas provenientes da rebaixadeira, que tem a função de deixar o couro mais fino, conforme a necessidade das indústrias. Foram utilizados 13 kg desta raspa do couro em uma autoclave carregada manualmente, submetida à ação do vapor saturado com um aumento contínuo da temperatura até alcançar 433 K e com uma pressão variando de 700 a 800 kPa, sem o uso de qualquer componente químico. Com base nestes dados o adubo do couro bovino hidrolisado denominou-se Adubo Brasileiro (AB), pode-se enquadrá-lo entre os Fertilizantes Utilizáveis em Agricultura Biológica, com reconhecimento pelo Diário Oficial da União - Secretaria de Defesa Agropecuária do Ministério da Agricultura, Pesca e Abastecimento, Instrução Normativa nº 23 de 31 de agosto de 2005, Capítulo I referente às definições existentes sobre o fertilizante orgânico que assim o define: produto de natureza fundamentalmente orgânica, obtido por processo físico, químico, físico-químico ou bioquímico, natural ou controlado, a partir de matéria-prima de origem industrial, urbana ou rural, vegetal ou animal, enriquecida ou não de nutrientes minerais (BRASIL, 2005). Portanto, este adubo pode ser chamado de fertilizante orgânico composto, pois é um produto obtido através do processo físico-químico, com princípio ativo capaz de melhorar as características físicas, químicas e biológicas da planta. No capítulo II desta normativa, estão contidas as classificações dos fertilizantes orgânicos compostos, e o adubo aqui mencionado enquadra-se na classe B porque a matéria-prima utilizada para a sua produção é oriunda de processamento da atividade industrial. O processo completo de esterilização do produto ocorre na autoclave por aproximadamente 30 minutos até completar o ciclo, desde o cozimento até o descarregamento. Em seguida, o material é colocado em um tanque para o resfriar. O produto, de aspecto gelatinoso é seco a temperatura que varia de 373 a 378 K.

Após o procedimento da secagem, comentada também no capítulo 5, o produto foi embalado e encaminhado para o Instituto Agronômico de Campinas para a análise laboratorial dos micro e macronutrientes. As análises realizadas permitiram avaliar os valores máximos e mínimos dos macro e micronutrientes existentes no Adubo Brasileiro.

Neste capítulo, discute-se balanço de massa e energia, a capacidade de troca catiônica (C.T.C), potencial hidrogeniônico (pH), a relação do carbono/nitrogênio (C/N), as características, estrutura. Discute-se também os macro e micronutrientes com valores relevantes e preocupantes, no caso específico do cromo (III), no que se refere ao desenvolvimento da cultura do milho e no diferencial existente entre este e outros adubos orgânicos.

### **6.1 Capacidade de troca de cátions (C.T.C)**

Conforme afirma Malavolta et al. (2000), os adubos orgânicos, não são avaliados apenas pelos nutrientes que contêm, mas por seus efeitos benéficos aos solos. A matéria orgânica funciona como fonte de energia para microrganismos úteis, melhora a estrutura, o arejamento e a capacidade de armazenar água. Tem efeito regulador na temperatura, retarda a fixação do fósforo e, aumentando a capacidade de troca catiônica (C.T.C), ajuda a reter potássio, cálcio, magnésio e outros nutrientes em formas disponíveis para as raízes, protegendo-os de lavagem ou lixiviação pela água das chuvas ou de irrigação.

Devido a este fato, observou-se que, por meio da análise dos resultados de resíduos (análise do Adubo Brasileiro, Tabela 6.6), realizada pelo Instituto Agronômico de Campinas, o adubo apresentou um elevado teor de matéria orgânica, refletindo no aumento da C.T.C, que é de 772 mmol/kg. A matéria orgânica retém cátions como cálcio ( $\text{Ca}^{+2}$ ), magnésio ( $\text{Mg}^{+2}$ ), potássio ( $\text{K}^{+}$ ), e outros em menores quantidades, evitando que eles lixiviem nas águas de drenagem, por outro lado, são mantidos em condições de disponibilidade para os vegetais.

Segundo Tomé (1997), uma das características mais importantes do solo é a existência de partículas coloidais carregadas de óxidos de Fe e Al, minerais alumino-silicatados do tamanho da partícula de argila, ou seja, com menos de 2  $\mu\text{m}$  e matéria orgânica humificada.

Tais cargas podem atrair moléculas como  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{SO}_2$  e íons. Estas moléculas com excesso ou falta de elétrons ficam, portanto, com carga negativa e positiva respectivamente. A atração molecular é importante somente no caso da água, por interferir na dinâmica no solo. A adsorção de íons é de grande relevância no pH do solo, nos processos de formação do solo, na disposição de nutrientes e na estruturação dos mesmos.

A importância desse fenômeno para a nutrição das plantas está ligada ao fato de ser

reversível, isto é, os íons adsorvidos podem ser trocados por outros em quantidades eletroquimicamente equivalentes. Como a troca ocorre entre a fase sólida e a líquida é denominada de solução do solo, à medida que a raiz absorve os íons presentes na solução, eles serão repostos por outros que estavam adsorvidos. No entanto, quando são adicionados íons em quantidades maiores do que a planta pode absorver de imediato, parte deles serão adsorvidos para aproveitamento posterior. A capacidade de troca iônica dos solos representa, portanto, a graduação da liberação de vários nutrientes, favorecendo a manutenção da fertilidade por um prolongado período de tempo, reduzindo ou evitando a ocorrência de efeitos tóxicos da aplicação de sais fertilizantes.

## **6.2 Potencial hidrogeniônico (pH)**

Conforme afirmam Betiol e Camargo (2000), é fato conhecido que níveis de pH muito baixos ou muito altos reduzem ou até mesmo inibem a atividade microbiana.

Experiências realizadas por Pereira Neto (1996) indicam que a faixa de pH entre 4,5 a 9,5 pode ser desenvolvida na compostagem. Valores extremos serão automaticamente regulados pelos microrganismos por meio da degradação de compostos que irão produzir subprodutos ácidos ou básicos em função da necessidade do meio. O pH da massa de compostagem não é, usualmente, um fator preocupante no processo de correção do solo, pois se verifica a existência de um fenômeno de “auto-regulação” do pH, efetuado pelos microrganismos (PEREIRA NETO, 1992). Entretanto, segundo Rameh (1981), na fase inicial da compostagem, a acidez do material tende a aumentar em virtude da formação de ácidos orgânicos, atingindo pH próximo de 4,5. Durante a compostagem, a tendência do pH é ficar na faixa alcalina, variando de 7,5 a 9,0; já na fase final ficará em torno de 7,0.

Conforme as análises do Instituto Agronômico de Campinas (Anexos I e II), o pH do Adubo Brasileiro é em média de 3,45 (Tabela 6.1), ácido. Mas o pH deve ser considerado de acordo com a quantidade do adubo colocado no solo e também conforme a correção da fertilidade. Neste tipo de fertilizante, o pH é baixo, porém, ele é raramente empregado em grandes quantidades. Normalmente a quantidade de fertilizante orgânico usado para a fertilização do solo é em média 600 kg a 2.000 kg por ha e esta não é capaz de mudar o pH do solo significativamente.

### 6.3 Nitrogênio (N)

O Adubo Brasileiro é um material com elevado conteúdo de nitrogênio orgânico, o qual pode ser empregado em qualquer tipo de solo e em várias culturas. A aplicação do nitrogênio na forma orgânica aumenta o ciclo vegetativo das plantas e reduz os perigos de perdas no ambiente. A velocidade de transferência do nitrogênio pode ser reduzida e, de acordo com o granulometria do adubo e da estação, libera efeito por até 7 meses ou mais. Também se recomenda o emprego deste adubo longe da época das colheitas. É um adubo de boa qualidade para a cultura do arroz, para pomares, vinhedo, para a beterraba, para as hortaliças e todos os outros vegetais que tiram benefício do lançamento lento do nitrogênio (LICOA, 2005). A presença elevada de substância orgânica e micronutrientes também contribuem para uma nutrição mais equilibrada.

Como já foi dito, nitrogênio é requerido em grandes quantidades pelas plantas, mas, ao mesmo tempo, é o nutriente universalmente mais deficiente. Ele aparece em todos os aminoácidos e, como resultado, é o componente majoritário das proteínas. O nitrogênio está, portanto, envolvido de alguma forma em até 50% da biomassa da planta seca. É requerido na síntese de enzimas e sua deficiência afeta quase todas as reações enzimáticas. Já que o nitrogênio faz parte da clorofila e é exigido em sua síntese, não é de se admirar que plantas deficientes em nitrogênio mostrem amarelecimento, indicador de quantidades limitadas deste nutriente no solo. Fornecimentos adequados de nitrogênio são também necessários para a floração e frutificação normais de todas as espécies vegetais (GLIESSMAN, 2000).

Nota-se que, os resultados da análise do Adubo Brasileiro (Tabela 6.1) indicam que a concentração do nitrogênio total é, em média, de 141.500 mg/kg, já o nitrogênio amoniacal é, em média, de 2.314 mg/kg e o nitrogênio nitrato-nitrito é, em média, de 44,95 mg/kg.

Com estes resultados pode-se calcular a quantidade de nitrogênio orgânico contido neste adubo:

$$N \text{ orgânico} = N \text{ total} - N \text{ amoniacal} - N \text{ nitrito/nitrato}$$

$$N \text{ orgânico} = 141.500 \text{ mg/kg} - 2.314 \text{ mg/kg} - 44,95 \text{ mg/kg}$$

$$N \text{ orgânico} = 139.141 \text{ mg/kg}$$

A única maneira de armazenar nitrogênio no solo é através da forma orgânica, pois é a forma mais estável, por um bom tempo, que vagarosamente vai sofrendo mineralização. Nas

outras formas, o N está sujeito à volatilização, absorção pela planta e lixiviação para fora da zona explorada pelas raízes.

Para que as raízes das plantas absorvam o nitrogênio orgânico é necessário que os microrganismos transformem o nitrogênio orgânico em nitrogênio amoniacal, depois em nitrito e, em seguida, em nitrato, como mostrado a seguir.



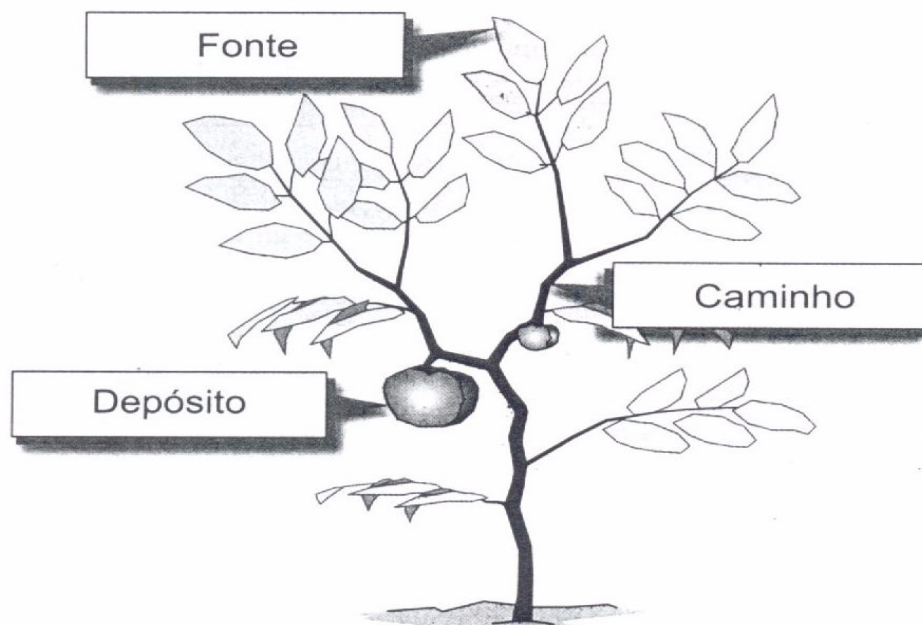
A passagem de nitrogênio orgânico para amoniacal e nítrico é lenta, fornecendo o nutriente às raízes por um período mais longo, desta forma a lixiviação é evitada.

#### 6.4 Carbono (C)

A quantidade de carbono presente no Adubo Brasileiro (resultado de análise de resíduos [anexos I e II] obtido pelo Instituto Agrônomo de Campinas) é, em média, de 404.000 mg/kg (Tabela 6.1), ou seja, 40,4 g/100 g. Conforme definição de Gliessman (2000), o composto de carbono produzido pela fotossíntese desempenha papéis críticos no crescimento e respiração das plantas devido à sua dupla função, como fonte de energia e como estrutura para a construção de outros compostos orgânicos. O modo como uma planta distribui os compostos de carbono derivados da fotossíntese, alocando-os em diferentes processos fisiológicos, que são as funções dos órgãos e em partes distintas da planta, é chamado de partição do carbono.

Uma vez que a capacidade das plantas em criar a massa de toda matéria orgânica em um determinado sistema, em um dado momento (biomassa) é limitada, a forma como elas alocam o carbono fixado é de fundamental importância na agricultura.

Em termos ecológicos, freqüentemente o carbono é entendido como um fenômeno de “fonte, rota e dreno” (Figura 6.1). Usualmente a fonte é a folha, em particular os cloroplastos. No floema, tecido responsável pela translocação de nutrientes orgânicos, especialmente açúcares produzidos pela fotossíntese, o carbono se move através do caule até o grão, flores, frutos, tubérculos, ou outras partes, consideradas drenos. O carbono é mantido na área de desenvolvimento foliar enquanto novas folhas estão se formando, somente após a formação das folhas é que poderá ocorrer a transferência para outros drenos. Após a copa fechar-se, a fotossíntese e o crescimento da planta dependem principalmente da fixação líquida de CO<sub>2</sub> por unidade de área foliar (GLIESSMAN, 2000).



**Figura 6.1:** Partição do carbono.

Fonte: Gliessman, URFGS, 2000.

## 6.5 Relação carbono / nitrogênio

Segundo Kiehl e Queiroz (2006), a relação carbono/nitrogênio, representada pelos símbolos desses elementos químicos C/N, é um índice que dá a indicação de que a matéria orgânica está na forma crua, bioestabilizada (semicurada) ou humificada (curada). A relação C/N indica o grau de decomposição da matéria orgânica do resíduo nos processos de tratamento e disposição, isso é, fundamental para estabelecer a qualidade do composto produzido.

Para se obter a relação C/N, sempre se divide o teor de carbono pelo de nitrogênio e o teor de nitrogênio passa a ser representado pela unidade. Assim, todo material ao ser transformado em húmus (humificado) acabará com relação próxima de 10/1. Se a relação da matéria orgânica estiver acima de 30/1, a compostagem será mais demorada; se for abaixo de 30/1, o tempo de compostagem será mais rápido. Em ambos os casos se diz que os compostos estão crus. Quando pela compostagem a relação for abaixando e alcançar o valor entre 18/1 e 20/1 afirma-se que o composto está bioestabilizado ou semicurado; quando C/N for inferior ou igual a 12/1, o composto está humificado ou curado. Conhecer a relação carbono/nitrogênio dos adubos é importante, pois influenciará na qualidade do composto orgânico.

Afirmam Malavolta et al. (2000) que algumas substâncias orgânicas são relativamente pobres em nitrogênio. Neste sentido, pode-se dizer que não é o caso do material aqui estudado, pois as análises das amostras comprovam que o nitrogênio é em média de 14,2%,



e o carbono 40,4% (Tabela 6.1). Isto mostra que os elementos citados apresentam uma reação equilibrada. Então, neste caso, a relação carbono e nitrogênio (C/N) é de 3/1. Conforme Ciavatta (2006), quando se adiciona ao solo um fertilizante orgânico do couro, a relação C/N < 10 (normalmente 3 a 5). Durante a mineralização ocorre a liberação do nitrogênio no solo na forma em que a planta o absorve. Se a relação do C/N > 20, os microrganismos absorvem nitrogênio do solo e as plantas passarão a absorver menos nitrogênio. Somente após a morte dos microrganismos é que o nitrogênio por eles acumulado será liberado e posto de novo à disposição das plantas. Entretanto, a relação C/N é importante, pois a matéria orgânica serve como nutriente para os microrganismos úteis que vivem no solo. É o caso das bactérias que fixam o nitrogênio do ar na zona das raízes (rizosfera), transformando-o em composto, liberando mais tarde e colocando-o à disposição da cultura.

O carbono (sob a forma de carboidratos) e o nitrogênio (como proteínas, nitratos, amônia) são os principais nutrientes utilizados pelas bactérias anaeróbias: o carbono para fornecer energia, e o nitrogênio para construir a estrutura das células. As bactérias utilizam mais carbono do que nitrogênio, portanto a digestão anaeróbia realiza-se melhor quando o material que as mantém presente uma determinada relação carbono/nitrogênio.

Também é fundamental que a relação C/N dos resíduos vegetais seja adequada. Quando essa é superior a 30, ocorre um aumento na imobilização do nitrogênio pelos próprios microrganismos, enquanto que nas inferiores aquele valor favorece a decomposição do material orgânico e a mineralização dos nutrientes (N, P, S, etc.) nele contidos.

## 6.6 Cromo

De acordo com a análise realizada pelo IAC (anexos I e II), a quantidade de cromo total no adubo examinado é em torno de 23.000 mg/kg (Tabela 6.1). As normas ambientais brasileiras ainda não exibem valores orientadores para cromo em fertilizantes orgânicos, porém está para ser publicada a normativa SDA S/N, que consta no Diário Oficial da União nº 79 conforme portaria nº 49, no que se refere ao limite máximo de contaminantes em fertilizantes orgânicos das classes A, B, e C. Por meio dessa normativa, observa-se que o teor de Cr no resíduo ultrapassa os limites máximos, que é de 200 mg/kg (anexo IX), porém o cromo total no resíduo é exclusivamente cromo (III), conforme laudo de análise – 734/2006 (anexo IV), que comprova a inexistência do cromo (VI).

Nos países da União Européia, conforme a lei 748, não estabelece limite para a utilização de cromo em fertilizantes orgânicos. Há muitos anos, alguns países, principalmente a

Itália e a França vêm estudando os efeitos do adubo orgânico do couro curtido ao cromo. Também na Alemanha não existe uma legislação federal de valores orientadores sobre o uso do cromo em fertilizantes orgânicos.

É necessário conhecer melhor o comportamento do Cr no solo, mas, mais que tudo, conhecer a interação entre as raízes das plantas e o solo rizosférico. Os mecanismos do Cr(III) em plantas, o comportamento do Cr(III) nas células das plantas e a diferença entre espécies e variedades na tolerância e sensibilidade do Cr(III) também precisam ser mais intensamente investigados.

As considerações feitas na base da evidência, largamente relatadas na literatura científica, justificam muitos dos efeitos positivos que podem ser obtidos na produção animal com o uso de cromo (III) em condições práticas de criação, muito freqüentemente ambientais, nutricionais, sociais e metabólicas de estresse, assim reduz-se o mecanismo de defesa natural e favorece o ataque de doenças, as quais expressam as desordens metabólicas ou infecciosas.

## **6.7 Características do adubo**

Neste item serão abordadas as características químicas, físico-químicas, físicas e agronômicas do adubo do couro bovino hidrolisado estudado neste trabalho (Adubo Brasileiro).

### **6.7.1 Características químicas**

Os resultados das análises do Adubo Brasileiro realizadas pelo Instituto Agronômico – Campinas, 2005, estão apresentados na Tabela 6.1.

O método utilizado para análise dos metais foi o método SW 3051, EPA – U.S., determinação por Espectrometria de Emissão Atômica o ICP – AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy); para Nitrogênio total: Kjeldahl; Nitrogênio amoniacal: destilação por arraste a vapor; umidade e sólidos voláteis: perda de massa a 333 K e 773 K, respectivamente; Carbono orgânico: digestão com dicromato; Fluoreto: fusão com soda e determinação com eletrodo íon seletivo. Todos os valores de concentração são dados com base peso seco. As análises foram realizadas em duplicata, devido o alto custo das análises conforme Tabela 6.1 e 6.6. Os resultados das análises na Tabela 6.1 estão especificados em média aritmética.

**Tabela 6.1:** Características químicas do Adubo Brasileiro.

| Parâmetros                  | Unidades | Média $\pm$ Desvio Padrão |
|-----------------------------|----------|---------------------------|
| pH                          |          | 3,45 $\pm$ 0,05           |
| Umidade                     | % (m/m)  | 4,7 $\pm$ 2,8             |
| C.T.C                       | mmol/kg  | 386 $\pm$ 386             |
| Sólidos voláteis            | % (m/m)  | 87,65 $\pm$ 0,15          |
| Carbono orgânico            | mg/kg    | 404.000 $\pm$ 27.000      |
| Nitrogênio Total            | mg/kg    | 141.500 $\pm$ 4.500       |
| Nitrogênio, amoniacal       | mg/kg    | 2.314 $\pm$ 282           |
| Nitrogênio, nitrato-nitrito | mg/kg    | 44,95 $\pm$ 5,95          |
| Fósforo                     | mg/kg    | 220 $\pm$ 40              |
| Potássio                    | mg/kg    | 68,8 $\pm$ 2,22           |
| Cálcio                      | mg/kg    | 1.303,5 $\pm$ 3,5         |
| Enxofre                     | mg/kg    | 11.800 $\pm$ 1.400        |
| Magnésio                    | mg/kg    | 1.900 $\pm$ 100           |
| Boro                        | mg/kg    | ND <sup>(3)</sup>         |
| Cobre                       | mg/kg    | 141,1 $\pm$ 65,9          |
| Ferro                       | mg/kg    | 4.239 $\pm$ 1.546         |
| Manganês                    | mg/kg    | 14,7 $\pm$ 7,8            |
| Molibdênio                  | mg/kg    | ND <sup>(3)</sup>         |
| Zinco                       | mg/kg    | 38,8 $\pm$ 20,3           |
| Sódio                       | mg/kg    | 18.250,5 $\pm$ 1.980,5    |
| Alumínio                    | mg/kg    | 45,55 $\pm$ 1,35          |
| Arsênio                     | mg/kg    | 2,8 $\pm$ 2,8             |
| Cádmio                      | mg/kg    | ND <sup>(3)</sup>         |
| Chumbo                      | mg/kg    | 6,9 $\pm$ 6,9             |
| Cromo total                 | mg/kg    | 23.000 $\pm$ 744          |
| Mercúrio                    | mg/kg    | ND <sup>(3)</sup>         |
| Níquel                      | mg/kg    | 1,85 $\pm$ 1,85           |
| Selênio                     | mg/kg    | ND <sup>(3)</sup>         |

Fonte: Análise do adubo do couro bovino - Instituto Agrônomo – Campinas, 2005. Anexo II.

(3) Não detectadas concentrações menores do que 1,0 mg/kg.

### 6.7.2 Características físico-químicas

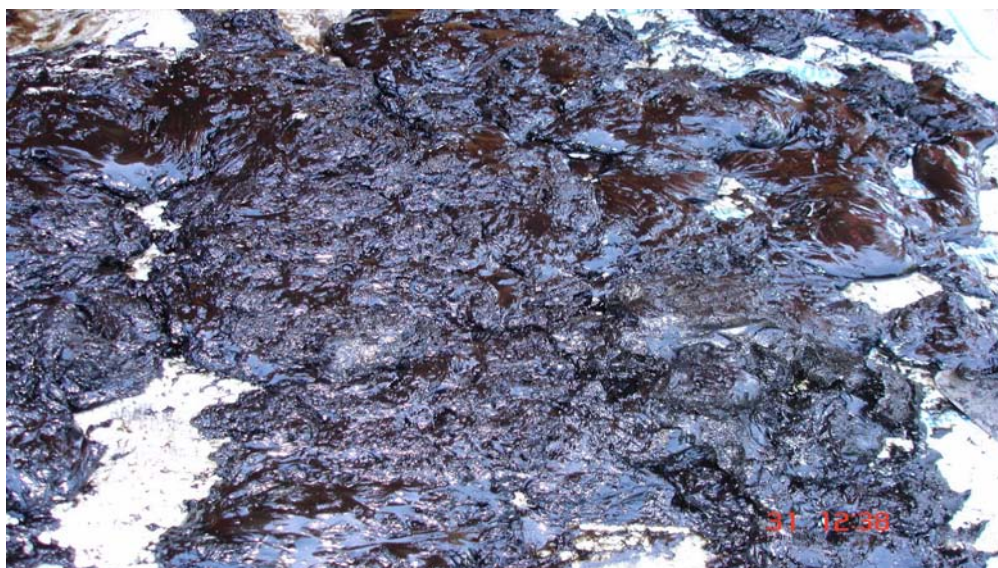
As características físico-químicas do Adubo Brasileiro estão apresentadas na Tabela 6.2.

**Tabela 6.2:** Características físico-químicas do Adubo Brasileiro.

|                |                         |
|----------------|-------------------------|
| Aspecto físico | Pó e Grãos              |
| Estado físico  | Sólido                  |
| Cor            | Preto escuro            |
| Odor           | Característico do couro |

Fonte: Compilado pelo autor.

Através dos dados da Tabela 6.2, observa-se que o aspecto físico do Adubo Brasileiro é definido em forma de pó e grão, devido às necessidades vegetativas das culturas utilizadas. Seu estado físico é sólido, de cor negra (Figura 6.2) e seu odor é o característico do couro bovino.

**Figura 6.2:** Características físico-químicas.

Fonte: Compilada pelo autor, 2006.

### 6.7.3 Características agronômicas do produto

O adubo apresentou-se como importante fonte de N orgânico, conforme a Tabela 6.3.

**Tabela 6.3:** Características agronômicas do Adubo Brasileiro.

| Elementos                  | Porcentagem (%) |
|----------------------------|-----------------|
| Nitrogênio total           | 14,2            |
| Nitrogênio nitrato-nitrito | 0,004           |
| Nitrogênio amoniacal       | 0,23            |
| Carbono orgânico           | 40,4            |

Fonte: Análise do adubo do couro bovino - Instituto Agrônomo de Campinas, 2005. Anexos I e II.

## 6.7.4 Características físicas

As características físicas do Adubo Brasileiro estão apresentadas na Tabela 6.4.

**Tabela 6.4:** Características físicas do Adubo Brasileiro.

| Amostras | Unidades          | Adubo grão | Adubo pó |
|----------|-------------------|------------|----------|
| Du       | Kg/m <sup>3</sup> | 737        | 748      |
| Ds       | Kg/m <sup>3</sup> | 330        | 307      |
| Ms       | %                 | 45         | 41       |
| Ce       | dS/m              | 4,75       | 4,05     |

(1) Du: densidade úmida; (2) Ds: densidade seca; (3) Ms: Matéria seca; (4) Ce: condutividade elétrica.  
Fonte: Anexo VII.

Verificando-se na Tabela 6.4 a densidade úmida (Du) do adubo em forma de grão 737 kg/m<sup>3</sup>, isto significa que em 1,0 kg de adubo em forma de grão ocupa um volume de 1,4x10<sup>-3</sup> m<sup>3</sup>, como também é possível observar que a densidade úmida do adubo em pó é de 748 kg/m<sup>3</sup>, assim cada 1,0 kg ocupa um volume de 3,4x10<sup>-3</sup> m<sup>3</sup>.

A densidade do adubo seco (Ds), em forma de grão ocupa 330 kg/m<sup>3</sup>, isto corresponde a 45% da densidade úmida. Já o adubo em forma de pó ocupa uma densidade seca de 307 kg/m<sup>3</sup> que corresponde a 41% da densidade úmida. Estes percentuais da densidade deste adubo podem ser considerados bons, pois diminui significativamente o espaço ocupacional, tanto para armazenamento, transporte como para a sua aplicação.

A condutividade elétrica é usada para medir a quantidade de sais presente em solução do solo. Quanto maior a quantidade de sais presente na solução, maior será o valor de Ce obtido.

O valor da condutividade elétrica (Ce) é 4,75 dS/m no adubo em grão e 4,05 dS/m no adubo em pó. A condutividade elétrica depende da quantidade de adubo e do modo de aplicação. Para efeito de classificação pedológica, isto é, para o estudo do desenvolvimento do solo próximo à superfície, este valor pode ser considerado salino quando  $Ce \geq 4$  dS/m (TOMÉ JR, 1997). Se for em área total e pouca quantidade, não acontecerá nada nos vegetais. Se for em vasos ou locais próximos da planta, poderá ocorrer o efeito salinidade. Tomé Jr (1997) afirma que o excesso de sais na zona radicular, independentemente dos íons presentes, prejudica a germinação, desenvolvimento e produtividade das plantas. Isso porque uma maior concentração da solução exige da planta um maior dispêndio de energia para conseguir absorver água (efeito osmótico) prejudicando seus processos metabólicos essenciais. Porém, cada espécie vegetal possui um nível de tolerância ao excesso de sais.

## 6.8 Estrutura

A granulometria refere-se à distribuição (g/100 g) de tamanhos diferentes de partículas. O tamanho das partículas influencia a densidade do aglomerado, a fricção interna, as características do fluxo e as forças de arrastamento dos materiais (CARVALHO et al., 2006).

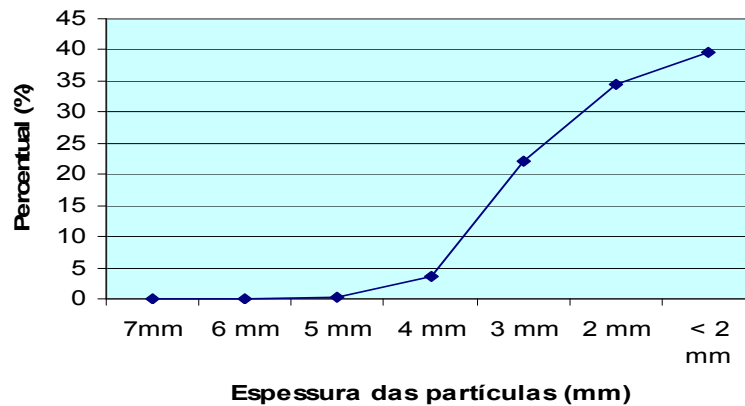
Neste experimento o método utilizado para a distribuição granulométrica da amostra cominuída do Adubo Brasileiro (AB), foi por tamisação (peneiramento), sendo que os componentes passam através de seis peneiras de malha circular de < 2, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 mm. São posteriormente pesadas, tendo por base 500g do adubo e colocadas sob vibração manual durante dois minutos (Figura 6.3).



**Figura 6.3:** As peneiras de malha circular de < 2, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 mm.

Fonte: Compilada pelo autor, 2006.

Este processo é repetido cinco vezes, dando informações sobre a granulometria dos componentes individuais existentes no adubo. Na Figura 6.4 deve-se observar que a quantidade de pó é bastante significativa, sendo que os grãos de 7 mm correspondem a 0,02%, 6 mm com 0,08%, os grãos 5 mm com 0,28%, os de 4 mm com 3,6%, os de 3 mm com 22,1% e com 2 mm com 34,4%. Os menores que 2 mm correspondem a 39,52%.



**Figura 6.4:** Granulometria do Adubo Brasileiro.  
Fonte: Compilada pelo autor, 2006.

A granulometria se divide em dois tipos de partículas:

**a) Pó:**

Rápida solubilização que é utilizada para os vegetais de crescimento rápido.

**a<sub>1</sub>) Separação do pó em intervalos de granulometria:**

O pó de 0 a 2 mm de diâmetro é utilizado para os vegetais que necessitam de nutrientes os quais se dissolvem mais rapidamente, pois a sua duração máxima é de 1 a 3 meses. Enquanto que o adubo em pó de intervalo de 2 a 4 milímetros leva mais tempo para se dissolver, dependendo do tipo de solo.

- A granulometria no intervalo de  $0 \leq x < 2$  mm totaliza 39,52% da amostra.

- A granulometria no intervalo de  $2 \leq x \leq 4$  mm totaliza 60,1% da amostra.

**a<sub>2</sub>) Período do uso do adubo:** durante todo o ano, ligeiramente enterrado.

**b) Grão:**

É um fertilizante com lenta solubilização, ou seja, é um fertilizante de liberação gradual de seus nutrientes, que nutre a cultura com N orgânico, aminoácido (glicina, prolina, glutamina, alanina, hidroxiprolina, lisina). Age durante o ciclo vegetativo, sendo que os macro e micronutrientes não se perdem por meio da lixiviação e volatilização.

**b<sub>1</sub>) Separação do grão em intervalos de granulometria:**

É usado para os vegetais que necessitam de nutrientes, aqueles que se dissolvem de 5 a 8 meses.

Os grãos de 4 a 5 milímetros de diâmetro são usados para os vegetais que necessitam de nutrientes com dissolução mais rápida, já os grãos no intervalo de 5 a 7 mm permanecem no solo por um período mais prolongado.

- A granulometria no intervalo de  $4 < x \leq 5$  mm de diâmetro corresponde 0,28% da

amostra.

- A granulometria no intervalo de  $5 < x \leq 7$  mm de diâmetro corresponde 0,10% da

amostra.

**b<sub>2</sub>) Época do uso do adubo:** durante o ano, ligeiramente enterrado.

**c) A Dose do emprego do adubo**

As dosagens do emprego do Adubo Brasileiro são diferenciadas para cada tipo de vegetal. A quantidade utilizada por hectare está apresentada na Tabela 6.5.

**Tabela 6.5:** Dosagens do emprego do Adubo Brasileiro.

| Tipos de vegetais            | Quantidade (kg/ha) |
|------------------------------|--------------------|
| Hortaliças                   | 800 – 1000         |
| Frutas                       | 700 – 800          |
| Oliveiras                    | 600 – 800          |
| Vinhedos                     | 700 – 800          |
| Citros (laranja, limão, etc) | 750 – 950          |

Fonte: LICOA – Indústria Italiana (2005).

## 6.9 Características químicas dos Adubos Italiano, Brasileiro e do Brasileiro de Couros Adequados para Luvas

Os resíduos do couro usados para a produção do Adubo Italiano (AI) fabricado na Itália são de origem de vários processos de beneficiamento com diferentes formas e tamanhos. Já o Adubo Brasileiro (AB) produzido neste protótipo foi processado com os resíduos do couro salgado (*wet-blue*), dos pós e das raspas da rebaixadeira devido às condições já mencionadas anteriormente, enquanto que o Adubo Brasileiro de Couros Adequados para Luvas de uso industrial (ABAL) também produzido neste protótipo é o adubo do couro após o estágio *wet-blue*, que passa por outro processo de lavagem e de coloração, onde se torna interessante fazer análise comparativa da composição química dos adubos principalmente para verificar a quantidade de cromo existente nos adubos (Tabela 6.6).

Através da observação dos resultados da Tabela 6.6 onde são abordados e discutidos os materiais de teores significativos e preocupantes, como, por exemplo, o fósforo e o potássio. Foi constatado que seus teores são de 860 mg/kg e de 66,6 mg/kg respectivamente, isso comprova que os seus teores para o desenvolvimento dos vegetais são praticamente insignificantes.



**Tabela 6.6:** Características químicas dos Adubos Italiano, Brasileiro e do Brasileiro de Couros Adequados para Luvas.

| Parâmetros                  | Unidades | Resultados dos adubos |                          |  |
|-----------------------------|----------|-----------------------|--------------------------|--|
|                             |          | Italiano (AI)         | Brasileiro Wet-blue (AB) | Brasileiro de Couros Adequados para Luvas (ABAL) |
| pH                          |          | 4,1                   | 3,4                      | 4,2  |
| Umidade                     | % (m/m)  | 1,8                   | 1,9                      | 3,1  |
| C.T.C                       | mmol/kg  | 440                   | 772                      | 311  |
| Sólidos voláteis            | % (m/m)  | 90,9                  | 87,5                     | 90,9   |
| Carbono orgânico            | mg/kg    | 511.000               | 431.000                  | 476.000  |
| Nitrogênio Total            | mg/kg    | 125.000               | 146.000                  | 141.000  |
| Nitrogênio, amoniacal       | mg/kg    | 2.180                 | 2.032                    | 1.774  |
| Nitrogênio, nitrato-nitrito | mg/kg    | 47,0                  | 50,9                     | 24,7   |
| Fósforo                     | mg/kg    | 860                   | 260                      | 700  |
| Potássio                    | mg/kg    | 66,6                  | 66,6                     | 217  |
| Cálcio                      | mg/kg    | 1.600                 | 1.300                    | 1.300  |
| Enxofre                     | mg/kg    | 10.600                | 13.200                   | 9.100  |
| Magnésio                    | mg/kg    | 320                   | 1.800                    | 270  |
| Boro                        | mg/kg    | 16,2                  | ND <sup>(3)</sup>        | ND <sup>(3)</sup>                                |
| Cobre                       | mg/kg    | 28,5                  | 75,2                     | 38,8   |
| Ferro                       | mg/kg    | 872                   | 5.785                    | 5.905  |
| Manganês                    | mg/kg    | 8,1                   | 22,5                     | 32,8   |
| Molibdênio                  | mg/kg    | ND <sup>(3)</sup>     | ND <sup>(3)</sup>        | ND <sup>(3)</sup>                                |
| Zinco                       | mg/kg    | 64,9                  | 59,1                     | 107,4  |
| Sódio                       | mg/kg    | 7.281                 | 20.231                   | 9.995  |
| Alumínio                    | mg/kg    | 276                   | 46,9                     | 170  |
| Arsênio                     | mg/kg    | ND <sup>(3)</sup>     | ND <sup>(3)</sup>        | ND <sup>(3)</sup>                                |
| Cádmio                      | mg/kg    | ND <sup>(3)</sup>     | ND <sup>(3)</sup>        | ND <sup>(3)</sup>                                |
| ND <sup>(3)</sup> Chumbo    | mg/kg    | ND <sup>(3)</sup>     | ND <sup>(3)</sup>        | ND <sup>(3)</sup>                                |
| Cromo total                 | mg/kg    | 21.085                | 22.257                   | 18.545   |
| Mercúrio                    | mg/kg    | ND <sup>(3)</sup>     | ND <sup>(3)</sup>        | ND <sup>(3)</sup>                                |
| Níquel                      | mg/kg    | 2,8                   | 3,7                      | 1,5  |
| Selênio                     | mg/kg    | ND <sup>(3)</sup>     | ND <sup>(3)</sup>        | ND <sup>(3)</sup>                                |

Fonte: Análise do adubo do couro bovino - Instituto Agrônômico – Campinas, 2005. Anexo II.

(3) Não detectadas concentrações menores que 1,0 mg/kg.

Os dados apresentados na Tabela 6.6 mostram que o Adubo Brasileiro (AB) apresentou o valor do pH de 3,4, isto significa uma diferença de 0,7 em relação aos pHs dos Adubos Italiano e o Brasileiro de Couros Adequados para Luvas (ABAL) que apresentam um pH 4,1 e 4,2 respectivamente.

A relação C.T.C encontrada no Adubo Brasileiro (AB) foi de 772 mmol/kg. Esta

relação apresenta-se superior em relação aos Adubos Italiano e o Brasileiro de Couros Adequados para Luvras (ABAL), apresentando uma diferença de 332 e 461 mmol/kg respectivamente. Quanto maior a capacidade de troca catiônica, maior será a capacidade em reterem nutrientes, evitando que sejam lixiviados para fora do alcance das raízes das plantas cultivadas, ou pelas águas das chuvas.

A relação C/N do Adubo Italiano é 4/1 e do Adubo Brasileiro (AB) e o outro adubo (ABAL) é de 3/1. Quando se adiciona ao solo um fertilizante orgânico do couro, com a relação C/N < 10 (normalmente 3 a 5), ocorre a liberação do nitrogênio durante a mineralização. Assim as raízes das plantas o absorvem o nitrogênio mais rapidamente.

O carbono orgânico do Adubo Brasileiro (AB) apresentou menor quantidade em relação aos outros adubos. O Adubo Brasileiro (AB) apresenta 431.000 mg/kg, o Adubo Italiano 511.000 mg/kg e o Adubo Brasileiro de Couros Adequados para Luvras (ABAL) 476.000 mg/kg. Isto comprova que há um percentual significativo de carbono orgânico nos adubos.

O nitrogênio total apresentou um percentual maior nos Adubos Brasileiro (AB) e o Brasileiro de Couros Adequados para Luvras (ABAL) com 14,6 e 14,1%, respectivamente, em comparação ao Adubo Italiano, que foi de 12,5%. O nitrogênio amoniacal do Adubo Italiano apresentou 2.180 mg/kg superior ao Adubo Brasileiro (AB) com 2.032 mg/kg e o Brasileiro de Couros Adequados para Luvras (ABAL) com 1.774 mg/kg. Em relação ao nitrogênio nitrato-nitrito o Adubo Brasileiro (AB) revelou 50,9 mg/kg apresentando pouca diferença entre o Adubo Italiano, porém apresentou maior diferença em relação ao adubo (ABAL) que foi de 24,7 mg/kg.

O teor de cromo total no Adubo Brasileiro (AB) foi de 22.257 mg/kg, no Adubo Italiano de 21.085 mg/kg e no adubo (ABAL) de 18.545 mg/kg, isto mostrou que a menor quantidade está presente no Adubo Brasileiro de Couros Adequados para Luvras (ABAL), pois este processo de beneficiamento do couro passa por várias etapas de lavagem que se diferem dos outros dois adubos.

Pode-se dizer que os adubos apresentam características químicas semelhantes, exceto o magnésio que se destacou no Adubo Brasileiro (AB) em quantidade significativa. O cromo total no adubo (ABAL) apresenta quantidade menor em relação aos outros adubos, já o teor do manganês no Adubo Italiano é bem menor em comparação aos outros adubos.

## **6.10 Resultados na cultura do milho com o adubo do couro**

Os benefícios da aplicação de resíduos do couro no solo podem se equiparar ou superar aos alcançados com a adubação mineral, principalmente em relação à produtividade e

economia com fertilizantes, sobretudo, nitrogenados. Em experimentos realizados na Itália, com as culturas de milho, trigo e arroz, verificou-se que não houve diferenças de rendimentos na produtividade dessas culturas entre os tratamentos com fertilizante mineral e a aplicação de resíduo de curtume (JOST, 1989). O uso do resíduo de curtume é viável, podendo substituir, em parte, o adubo químico. Assim, é necessário estudar as alterações nas propriedades do solo e a resposta das plantas para avaliar o potencial fertilizante dos resíduos e a possível contaminação do ambiente por metais pesados (BORGES, 2003).

#### 6.10.1 Produção de matéria seca

A análise estatística revelou que houve diferença de produção de massa seca entre solos e doses, mas não entre fontes de N encontradas no milho. Assim, considerando as três doses e os dois solos, todas as fontes produziram quantidades similares de matéria seca (Tabela 6.7). Entretanto, analisando os solos separadamente, a análise estatística também revelou uma maior produção de massa seca pela fonte do Adubo Italiano em relação à fonte sulfato de amônio no solo LVA (Tabelas 6.8 e 6.9). O solo LF proporcionou uma quantidade significativamente maior de massa seca que o LVA, provavelmente pela sua maior fertilidade, comprovada pelo maior pH.

**Tabela 6.7:** Produção de matéria seca pelas fontes de N, em g/vaso, nos dois solos estudados. Média das três doses.

| Fontes de N       | Médias            |
|-------------------|-------------------|
| Italiano          | 19,8 <sup>a</sup> |
| Brasileiro        | 18,5 <sup>a</sup> |
| Sulfato de amônio | 18,1 <sup>a</sup> |

Valores seguidos pela mesma letra não diferem entre si ao nível de 5% ou 1% de probabilidade pelo teste Tukey.

**Tabela 6.8:** Produção de matéria seca pelas fontes de N, em g/vaso, no solo Latossolo Férrico. Média das três doses.

| Fontes de N       | Médias            |
|-------------------|-------------------|
| Italiano          | 20,9 <sup>a</sup> |
| Brasileiro        | 19,2 <sup>a</sup> |
| Sulfato de amônio | 20,9 <sup>a</sup> |

Valores seguidos pela mesma letra não diferem entre si ao nível de 5% ou 1% de probabilidade pelo teste Tukey.

**Tabela 6.9:** Produção de matéria seca pelas fontes de N, em g/vaso, no solo Latossolo Vermelho Amarelo. Média das três doses.

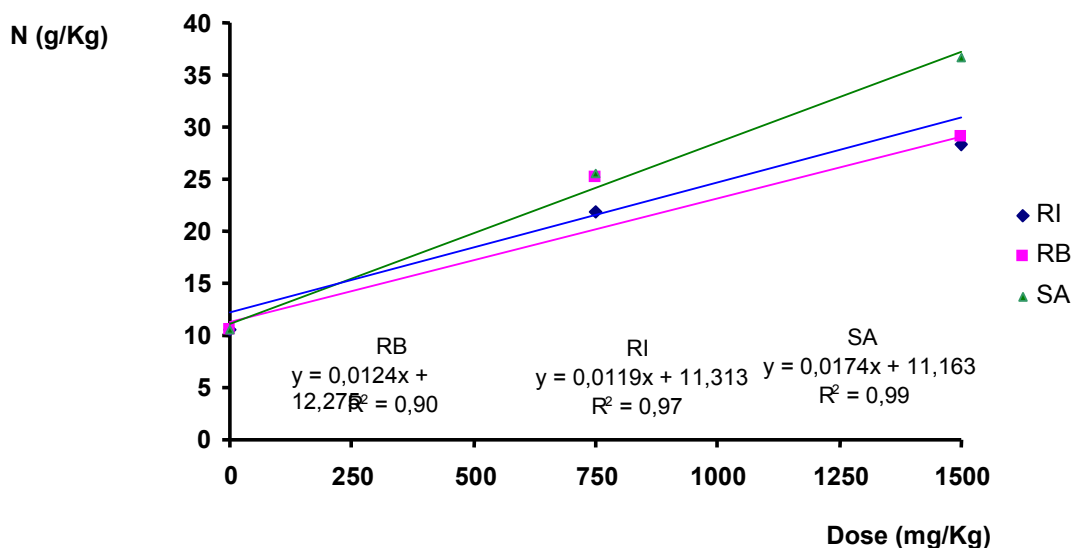
| Fontes de N       | Médias             |
|-------------------|--------------------|
| Italiano          | 18,7 <sup>a</sup>  |
| Brasileiro        | 17,8 <sup>ab</sup> |
| Sulfato de amônio | 15,3 <sup>b</sup>  |

Valores seguidos pela mesma letra não diferem entre si ao nível de 5% ou 1% de probabilidade pelo teste Tukey.

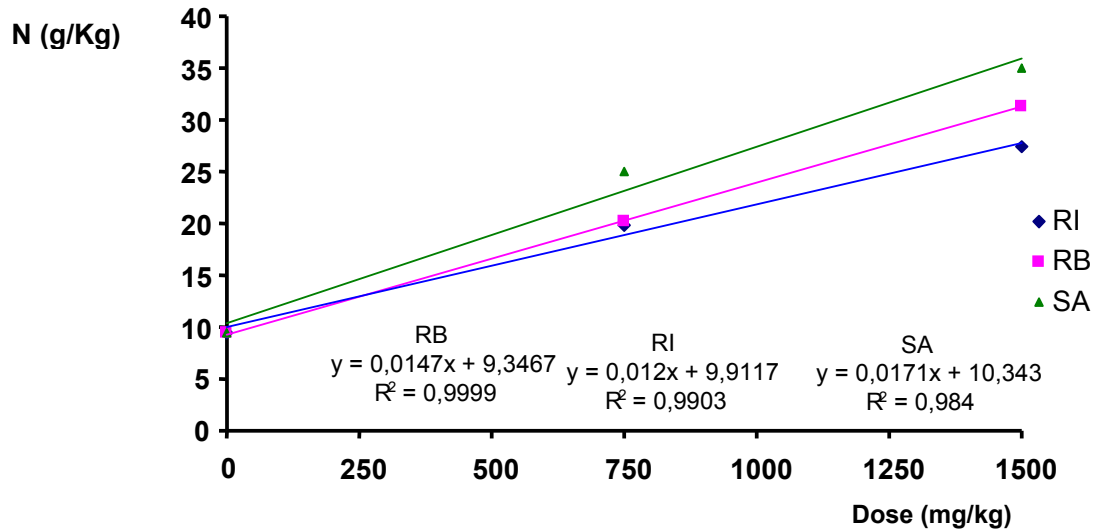
Os resultados apresentados nesta tabela comprovam que 95% do Adubo Italiano é diferente do sulfato de amônia, ou seja, 18,7 (g/vaso) é maior que 15,3 (g/vaso), mas não é diferente de 17,8 (g/vaso). O mesmo para 1%, ou seja, 18,7 (g/vaso), portanto tem 99% de probabilidade de ser maior que 15,3 (g/vaso) e não é diferente de 17,8 (g/vaso).

#### 6.10.2 Disponibilidade de nitrogênio

Os resultados obtidos na concentração de N na parte aérea do milho, cultivado nos solos LF e LVA, encontram-se nas Figuras 6.5 e 6.6. Os valores indicam uma tendência de aumento linear da concentração de N na parte aérea do milho para a fonte sulfato de amônio (SA) e quadrática para as fontes de Adubo Italiano (AI) e Adubo Brasileiro (AB) no solo LF e linear para as três fontes no solo LVA.



**Figura 6.5:** Concentração de N nas folhas do milho cultivado no solo LF tratado com adubos da apara de couro.



**Figura 6.6:** Concentração de N na folha do milho cultivado no solo LVA tratado com adubos da apara de couro.

Com relação ao teor de nitrogênio total na parte aérea, a análise estatística revelou que houve diferença significativa entre solos, fontes de N e para as doses empregadas. A quantidade de N absorvida em todos os tratamentos foi maior no solo LF que no solo LVA, provavelmente pela maior produção de matéria seca produzida nesse solo. Quanto às fontes de N, considerando-se os dois solos e todas as doses empregadas, não houve diferença estatística entre os materiais estudados (Tabela 6.10). Entretanto, ao verificar cada solo individualmente, nota-se que, para o solo de maior fertilidade (LF) a absorção de N foi significativamente superior para a fonte SA do que para os dois adubos estudados (Tabelas 6.11 e 6.12).

**Tabela 6.10:** Acúmulo de N pela parte aérea do milho em função das fontes de N aplicadas aos solos Latossolo Férrico e Latossolo Vermelho Amarelo, em mg/vaso. Média das três doses.

| Fontes de N       | Médias           |
|-------------------|------------------|
| Italiano          | 409 <sup>a</sup> |
| Brasileiro        | 412 <sup>a</sup> |
| Sulfato de amônio | 446 <sup>a</sup> |

Valores seguidos pela mesma letra não diferem entre si ao nível de 5% ou 1% de probabilidade pelo teste Tukey.

**Tabela 6.11:** Acúmulo de N pela parte aérea do milho em função das fontes de N aplicadas ao solo Latossolo Férrico, em mg/vaso. Média das três doses.

| Fontes de N       | Médias           |
|-------------------|------------------|
| Italiano          | 428 <sup>a</sup> |
| Brasileiro        | 420 <sup>a</sup> |
| Sulfato de amônio | 516 <sup>b</sup> |

Valores seguidos pela mesma letra não diferem entre si ao nível de 5% ou 1% de probabilidade pelo teste Tukey.

**Tabela 6.12:** Acúmulo de N pela parte aérea do milho em função das fontes de N aplicadas ao solo Latossolo Vermelho Amarelo, em mg/vaso. Média das três doses.

| Fontes de N       | Médias           |
|-------------------|------------------|
| Italiano          | 390 <sup>a</sup> |
| Brasileiro        | 404 <sup>a</sup> |
| Sulfato de amônio | 377 <sup>a</sup> |

Valores seguidos pela mesma letra não diferem entre si ao nível de 5% ou 1% de probabilidade pelo teste Tukey.

É interessante notar que, enquanto a fonte mineral (SA) apresentou um valor de N mais disponível no solo LF, o inverso ocorreu no solo LVA, provavelmente devido a um atraso no crescimento do milho observado na dose 1500 mg N/vaso, que contribuiu para a produção menor de matéria seca nessa dose, no solo LVA. Esse atraso no crescimento provavelmente foi em decorrência do excesso do íon amônio adicionado nessa dose, no início do experimento.

Com relação às doses, a análise de regressão indicou um comportamento quadrático para todas as fontes estudadas, nos dois solos sob investigação (Tabelas 6.13 e 6.14).

**Tabela 6.13:** Equações de regressão para o acúmulo de N pela parte aérea do milho em função das fontes de N aplicadas ao solo Latossolo Férrico, onde y = quantidade de N na matéria seca, em mg/vaso e x = dose de N adicionada ao solo, em mg/vaso.

| Fontes de N        | Equação                           |
|--------------------|-----------------------------------|
| Resíduo Italiano   | $y = 194 + 0,5408 x - 0,00018x^2$ |
| Resíduo Brasileiro | $y = 194 + 0,5327 x - 0,00018x^2$ |
| Sulfato de amônio  | $y = 194 + 0,6385 x - 0,00017x^2$ |

**Tabela 6.14:** Equações de regressão para o acúmulo de N pela parte aérea do milho em função das fontes de N aplicadas ao solo Latossolo Vermelho Amarelo, onde  $y$  = quantidade de N na matéria seca, em mg/vaso e  $x$  = dose de N adicionada ao solo, em mg/vaso.

| Fontes de N        | Equação                          |
|--------------------|----------------------------------|
| Resíduo Italiano   | $y = 93 + 0,5853 x - 0,00015x^2$ |
| Resíduo Brasileiro | $y = 93 + 0,5581 x - 0,00011x^2$ |
| Sulfato de amônio  | $y = 93 + 0,8955 x - 0,00041x^2$ |

### 6.10.3 Índice de eficiência agronômica (%)

Com base no acúmulo de N na parte aérea do milho calculou-se o IEA para as fontes de N estudadas (Tabela 6.15). Os índices obtidos mostram que os valores foram maiores para o solo LVA e passaram de 100% na dose 2 empregada. Esses altos índices, nessa dose, se caracterizaram devido ao menor crescimento do milho no tratamento com sulfato de amônio, o que resultou na absorção total de N pelo milho. Assim, serão considerados apenas os IEA obtidos para a dose 1 como mais próximos da realidade para os adubos estudados. Dessa forma, a média dos dois solos mostra um IEA em torno de 79% para os dois adubos, o que lhes confere alta disponibilidade de N para as plantas, já no primeiro ano de aplicação desses materiais no solo.

**Tabela 6.15:** Índices de eficiência agronômica para os resíduos testados em dois tipos de solos.

| Fontes de N      | Dose (D) | Solo |       |       |
|------------------|----------|------|-------|-------|
|                  |          | LF   | LVA   | Média |
| Adubo Italiano   | 1        | 78,7 | 80,6  | 79,7  |
|                  | 2        | 68,7 | 130,3 | 99,5  |
| Adubo Brasileiro | 1        | 76,7 | 80,7  | 78,7  |
|                  | 2        | 65,6 | 140,3 | 103,0 |

(1) D1: 750 mg de N vaso<sup>-1</sup>.

(2) D2: 1.500 mg de N vaso<sup>-1</sup>.

### 6.10.4 Absorção de cálcio e de magnésio

A análise de variância revelou que houve maior acúmulo de Ca pela parte aérea do milho no solo LF e que os tratamentos com os adubos forneceram mais Ca para o milho que o tratamento com a fonte mineral (Tabela 6.16).

**Tabela 6.16:** Acúmulo de Ca pela parte aérea do milho em função das fontes de N aplicadas aos solos Latossolo Férrico e Latossolo Vermelho Amarelo, em mg/vaso. Média das três doses.

| Fontes de N       | Médias           |
|-------------------|------------------|
| Italiano          | 116 <sup>a</sup> |
| Brasileiro        | 114 <sup>a</sup> |
| Sulfato de amônio | 89 <sup>b</sup>  |

Valores seguidos pela mesma letra não diferem entre si ao nível de 5% ou 1% de probabilidade pelo teste Tukey.

Com relação ao magnésio, a análise de variância destacou também uma maior disponibilidade desse elemento no solo LF em comparação com o solo LVA, de fertilidade mais baixa. A análise revelou ainda que os adubos foram mais eficientes em fornecer Mg para o milho no solo LF (Tabela 6.17) que para o solo LVA (Tabela 6.18).

**Tabela 6.17:** Acúmulo de Mg pela parte aérea do milho em função das fontes de N aplicadas ao solo Latossolo Férrico, em mg/vaso. Média das três doses.

| Fontes de N       | Médias          |
|-------------------|-----------------|
| Italiano          | 93 <sup>a</sup> |
| Brasileiro        | 82 <sup>a</sup> |
| Sulfato de amônio | 86 <sup>a</sup> |

Valores seguidos pela mesma letra não diferem entre si ao nível de 5% ou 1% de probabilidade pelo teste Tukey.

**Tabela 6.18:** Acúmulo de Mg pela parte aérea do milho em função das fontes de N aplicadas ao solo Latossolo Vermelho Amarelo, em mg/vaso. Média das três doses.

| Fontes de N       | Médias          |
|-------------------|-----------------|
| Italiano          | 65 <sup>a</sup> |
| Brasileiro        | 62 <sup>a</sup> |
| Sulfato de amônio | 43 <sup>b</sup> |

Valores seguidos pela mesma letra não diferem entre si ao nível de 5% ou 1% de probabilidade pelo teste Tukey.

Esses resultados indicam que os adubos de apara de couro são fontes importantes de cálcio e de magnésio para o solo de baixa fertilidade e poderão também suprir esses elementos às plantas, além do nitrogênio.



### 6.10.5 Acúmulo de cromo na parte aérea

A análise revelou um alto coeficiente de variância 65%, provavelmente devido aos baixos valores de concentração encontrados para esse elemento no tecido vegetal. Mesmo assim, houve significância para solos, indicando que esse elemento foi mais disponível no solo LF que no solo LVA. Com relação às fontes de N, houve diferença estatística ao se considerar os dois solos juntos, onde o tratamento com Adubo Italiano forneceu mais Cr disponível na forma solúvel para o solo (Tabela 6.19).

**Tabela 6.19:** Acúmulo de Cr pela parte aérea do milho em função das fontes de N aplicadas aos solos Latossolo Férrico e Latossolo Vermelho Amarelo, em mg/vaso. Média das três doses.

| Fontes de N       | Médias (g/vaso).  |
|-------------------|-------------------|
| Italiano          | 13,3 <sup>a</sup> |
| Brasileiro        | 9,8 <sup>ab</sup> |
| Sulfato de amônio | 7,3 <sup>b</sup>  |

Valores seguidos pela mesma letra não diferem entre si ao nível de 5% ou 1% de probabilidade pelo teste Tukey.

### 6.10.6 Concentração de Cr nas raízes

A análise evidenciou um alto coeficiente de variância 42%, indicando diferenças nas concentrações de Cr nas raízes do milho, em relação ao tipo de solo. O solo LF proporcionou maior absorção desse elemento que o solo LVA. As concentrações de Cr nas raízes do milho cultivado nos tratamentos com os adubos de resíduos da apara de couro foram significativamente maiores que no tratamento controle, indicando que esse elemento está disponível às plantas e se concentra mais nas raízes do que na parte aérea (Tabela 6.20).

**Tabela 6.20:** Concentração de Cr nas raízes do milho em função das fontes de N aplicadas aos solos Latossolo Férrico e Latossolo Vermelho Amarelo, em mg/kg. Média das três doses.

| Fontes de N       | Médias (mg/vaso)  |
|-------------------|-------------------|
| Italiano          | 43,6 <sup>a</sup> |
| Brasileiro        | 41,3 <sup>a</sup> |
| Sulfato de amônio | 10,6 <sup>b</sup> |

Valores seguidos pela mesma letra não diferem entre si ao nível de 5% ou 1% de probabilidade pelo teste Tukey.

Para os adubos de resíduos de couro, a absorção de Cr é linear com a dose empregada sem distinção para os dois tipos de solos utilizados (Tabela 6.21).

**Tabela 6.21:** Concentração de Cr nas raízes do milho em função das fontes de N aplicadas aos solos Latossolo Férrico e Latossolo Vermelho Amarelo, em mg/kg.

| Fontes de N       | Dose 1            | Dose 2            |
|-------------------|-------------------|-------------------|
| Italiano          | 42,3 <sup>a</sup> | 69,7 <sup>a</sup> |
| Brasileiro        | 39,8 <sup>a</sup> | 65,4 <sup>a</sup> |
| Sulfato de amônio | 7 <sup>b</sup>    | 5,9 <sup>b</sup>  |

Valores seguidos pela mesma letra não diferem entre si ao nível de 5% ou 1% de probabilidade pelo teste Tukey.

Quanto aos demais nutrientes e elementos potencialmente tóxicos presentes nos adubos de resíduos, não são observadas diferenças significativas entre as quantidades absorvidas e as fontes de N avaliadas nesse ensaio.

#### 6.10.7 Análise do solo após a colheita da parte aérea

Os resultados da análise dos dois solos para fins de fertilidade estão apresentados nas Tabelas 6.22 e 6.23. A adição dos adubos da apara nos solos diminuiu o pH no máximo em 0,75 unidades para a dose 2 do Adubo Brasileiro, não alterou as quantidades extraídas pelo DTPA de Cd, Ni e de Pb, mas aumentou linearmente a quantidade extraída de Cr por esse método, comprovando os resultados obtidos nas análises das raízes e na parte aérea do milho para esse elemento.

Sendo que no solo Latossolo Férrico (solo fértil) o valor Mn é 34,20 mg/dm<sup>3</sup> e no solo Latossolo Vermelho Amarelo (solo pobre) é de 3,6 mg/dm<sup>3</sup>. A presença da matéria orgânica (M.O) no solo fértil é de 55 g/dm<sup>3</sup> e no solo pobre apresenta 38,00 g/dm<sup>3</sup> também é um fator importante a ser observado tanto no crescimento dos vegetais como na oxidação do Cr(III) para Cr(VI). Observa-se que com acréscimo dos adubos da apara de couro praticamente não alterou a matéria orgânica dos solos.

A capacidade de troca de cátions no solo fértil é 127,90 mmol/dm<sup>3</sup> e no solo pobre é de 74,20 mmol/dm<sup>3</sup>, as análises revelam que a C.T.C no solo fértil cresce aritmeticamente nas duas doses sem distinção dos adubos aplicados. Enquanto no solo pobre acontece um aumento proporcional inverso nas duas doses em relação aos Adubos Brasileiros e no sulfato de amônio.

Tabela 6.22: Atributos químicos do Latossolo Férrico após a colheita da parte aérea.

| Parâmetros    | Unidades             | Solo*         | Solo pós-colheita |          |        |            |        |                   |        |
|---------------|----------------------|---------------|-------------------|----------|--------|------------|--------|-------------------|--------|
|               |                      |               | Test.             | Italiano |        | Brasileiro |        | Sulfato de amônio |        |
|               |                      |               | -                 | D1       | D2     | D1         | D2     | D1                | D2     |
| <b>M.O.</b>   | g/dm <sup>3</sup>    | <b>55,00</b>  | 57,25             | 57,25    | 56,00  | 55,75      | 55,75  | 57,25             | 58,50  |
| <b>pH</b>     |                      | <b>6,10</b>   | 6,18              | 6,03     | 5,65   | 5,83       | 5,43   | 5,23              | 4,90   |
| <b>P</b>      | mg/dm <sup>3</sup>   | <b>23,00</b>  | 95,25             | 106,50   | 94,25  | 97,50      | 120,50 | 110,25            | 93,00  |
| <b>K</b>      | mmol/dm <sup>3</sup> | <b>2,50</b>   | 0,73              | 0,70     | 0,78   | 0,60       | 0,78   | 0,50              | 0,63   |
| <b>Ca</b>     | mmol/dm <sup>3</sup> | <b>96,00</b>  | 100,50            | 100,25   | 98,50  | 96,25      | 99,00  | 112,00            | 112,75 |
| <b>Mg</b>     | mmol/dm <sup>3</sup> | <b>13,00</b>  | 16,50             | 15,00    | 16,00  | 14,25      | 16,00  | 14,25             | 15,25  |
| <b>H+Al</b>   | mmol/dm <sup>3</sup> | <b>16,00</b>  | 15,50             | 18,00    | 22,00  | 19,50      | 24,25  | 29,50             | 38,00  |
| <b>S.B.</b>   | mmol/dm <sup>3</sup> | <b>111,50</b> | 117,73            | 115,95   | 115,28 | 111,10     | 115,78 | 126,75            | 128,63 |
| <b>C.T.C.</b> | mmol/dm <sup>3</sup> | <b>127,90</b> | 133,33            | 134,15   | 137,78 | 130,80     | 140,15 | 156,10            | 166,73 |
| <b>V%</b>     | %                    | <b>87,00</b>  | 88,50             | 86,50    | 84,00  | 85,00      | 82,75  | 81,25             | 77,00  |
| <b>Cu</b>     | mg/dm <sup>3</sup>   | <b>3,20</b>   | 2,88              | 3,10     | 3,35   | 3,30       | 3,50   | 3,45              | 3,78   |
| <b>Fé</b>     | mg/dm <sup>3</sup>   | <b>18,00</b>  | 11,25             | 13,75    | 15,75  | 14,25      | 16,25  | 20,25             | 24,25  |
| <b>Mn</b>     | mg/dm <sup>3</sup>   | <b>34,30</b>  | 24,33             | 31,05    | 34,40  | 27,90      | 33,40  | 38,88             | 49,15  |
| <b>Zn</b>     | mg/dm <sup>3</sup>   | <b>8,40</b>   | 6,33              | 6,03     | 7,63   | 4,88       | 5,68   | 5,03              | 5,60   |
| <b>Cd</b>     | mg/dm <sup>3</sup>   | <b>0,02</b>   | 0,03              | 0,03     | 0,03   | 0,02       | 0,03   | 0,02              | 0,03   |
| <b>Cr</b>     | mg/dm <sup>3</sup>   | <b>0,02</b>   | <0,01             | 0,03     | 0,08   | <0,01      | 0,04   | <0,01             | <0,01  |
| <b>Ni</b>     | mg/dm <sup>3</sup>   | <b>0,24</b>   | 0,24              | 0,27     | 0,27   | 0,23       | 0,26   | 0,31              | 0,36   |
| <b>Pb</b>     | mg/dm <sup>3</sup>   | <b>1,97</b>   | 1,98              | 1,93     | 2,15   | 1,88       | 2,25   | 2,36              | 2,52   |

\* Análise de solo antes do plantio.

Tabela 6.23: Atributos químicos do Latossolo Vermelho Amarelo após a colheita do milho.

| Parâmetros    | Unidades             | Solo*           | Solo pós-colheita |          |       |            |       |                   |        |
|---------------|----------------------|-----------------|-------------------|----------|-------|------------|-------|-------------------|--------|
|               |                      |                 | Test.             | Italiano |       | Brasileiro |       | Sulfato de amônio |        |
|               |                      |                 | -                 | D1       | D2    | D1         | D2    | D1                | D2     |
| <b>M.O.</b>   | g/dm <sup>3</sup>    | <b>38,00</b>    | 38,50             | 38,25    | 40,50 | 41,50      | 41,75 | 41,00             | 37,00  |
| <b>pH</b>     |                      | <b>4,70</b>     | 4,40              | 4,30     | 4,30  | 4,20       | 4,35  | 4,00              | 4,08   |
| <b>P</b>      | mg/dm <sup>3</sup>   | <b>17,00</b>    | 72,25             | 59,25    | 62,00 | 60,00      | 65,00 | 60,00             | 66,75  |
| <b>K</b>      | mmol/dm <sup>3</sup> | <b>3,00</b>     | 2,08              | 0,80     | 0,90  | 0,80       | 0,78  | 1,15              | 1,53   |
| <b>Ca</b>     | mmol/dm <sup>3</sup> | <b>12,00</b>    | 21,25             | 20,00    | 22,25 | 23,00      | 23,75 | 24,50             | 23,50  |
| <b>Mg</b>     | mmol/dm <sup>3</sup> | <b>7,00</b>     | 11,00             | 9,25     | 10,50 | 9,50       | 10,25 | 11,75             | 11,50  |
| <b>H+Al</b>   | mmol/dm <sup>3</sup> | <b>52,00</b>    | 52,00             | 56,50    | 53,50 | 61,00      | 53,50 | 82,00             | 72,00  |
| <b>S.B.</b>   | mmol/dm <sup>3</sup> | <b>22,00</b>    | 34,33             | 30,05    | 33,65 | 33,30      | 34,78 | 37,40             | 36,53  |
| <b>C.T.C.</b> | mmol/dm <sup>3</sup> | <b>74,20</b>    | 86,53             | 86,60    | 87,30 | 94,50      | 88,43 | 119,13            | 108,30 |
| <b>V%</b>     | %                    | <b>30,00</b>    | 39,75             | 35,00    | 38,75 | 35,25      | 39,25 | 31,25             | 33,75  |
| <b>Cu</b>     | mg/dm <sup>3</sup>   | <b>2,30</b>     | 1,23              | 1,30     | 1,30  | 1,18       | 1,20  | 1,05              | 1,23   |
| <b>Fé</b>     | mg/dm <sup>3</sup>   | <b>88,00</b>    | 69,50             | 73,50    | 69,50 | 71,75      | 67,25 | 75,50             | 82,00  |
| <b>Mn</b>     | mg/dm <sup>3</sup>   | <b>3,60</b>     | 3,65              | 3,08     | 3,18  | 3,08       | 3,45  | 5,23              | 5,68   |
| <b>Zn</b>     | mg/dm <sup>3</sup>   | <b>10,80</b>    | 2,38              | 2,53     | 2,33  | 1,35       | 1,28  | 1,95              | 2,25   |
| <b>Cd</b>     | mg/dm <sup>3</sup>   | <b>&lt;0,01</b> | 0,03              | 0,04     | 0,06  | 0,04       | 0,04  | 0,03              | 0,03   |
| <b>Cr</b>     | mg/dm <sup>3</sup>   | <b>&lt;0,01</b> | 0,02              | 0,12     | 0,20  | 0,07       | 0,13  | 0,04              | 0,01   |
| <b>Ni</b>     | mg/dm <sup>3</sup>   | <b>0,07</b>     | 0,07              | 0,04     | 0,06  | 0,04       | 0,04  | 0,07              | 0,06   |
| <b>Pb</b>     | mg/dm <sup>3</sup>   | <b>2,36</b>     | 1,87              | 2,04     | 2,00  | 1,91       | 1,95  | 1,77              | 2,32   |

\* Análise de solo antes do plantio.

Conforme mostram as Tabelas 6.22 e 6.23 a matéria orgânica tanto no Latossolo Férrico quanto no Latossolo Vermelho Amarelo, está disponível para os vegetais em quantidades significativas, uma vez que a quantidade de matéria orgânica dos adubos de couro bovino e a quantidade existente nos solos implicam valores pequenos nos atributos químicos dos dois tipos de solos após a colheita.

O fósforo e o potássio nos dois tipos de solos foram fatores importantes para o crescimento das plantas. Observando a quantidade de fósforo e de potássio nos dois tipos de solos e nos adubos, é possível afirmar que o fósforo e o potássio caminham juntos e são fundamentais para o desenvolvimento de certas funções dos vegetais.

### 6.11 Estudos dos efeitos do cromo hexavalente no solo com dois tipos de adubos

Os teores médios de  $\text{Cr}^{6+}$  variaram de acordo com o solo e com o adubo de resíduo aplicado (Tabela 6.24). A aplicação dos Adubos Italiano e Brasileiro no solo fértil aumentou o teor de  $\text{Cr}^{6+}$  de 0,299 para 0,708 e 0,702 mg/kg, respectivamente. Representando um aumento de 137 e 134% no teor natural do elemento no solo. Castilhos et al. (1999) também encontraram teores semelhantes ao do  $\text{Cr}^{6+}$  (0,2 a 0,4 mg/kg) em solos tratados com lodo de curtume.

Pode-se ainda, averiguar que a condição proporcionada pelo solo podre no que se refere à aplicação do Adubo Italiano aumentou o teor de  $\text{Cr}^{6+}$  de 0,388 para 0,467, representando um aumento de 20%. Este acréscimo não é significativo, enquanto que a diferença em relação à aplicação do Adubo Brasileiro diminuiu em 0,027 mg/kg negativo, correspondendo a 7% negativo no teor natural do elemento no solo.

**Tabela 6.24:** Teores médios de cromo hexavalente em dois solos em função da aplicação de dois adubos de resíduos de curtume.

| Fonte              | Dose        | $\text{Cr}^{6+}$ |
|--------------------|-------------|------------------|
|                    | mg por vaso | Mg/kg            |
| <b>Solo Fértil</b> |             |                  |
| Controle           | 0           | 0,299            |
| Italiano           | 1.500       | 0,708            |
| Brasileiro         | 1.500       | 0,702            |
| <b>Solo Pobre</b>  |             |                  |
| Controle           | 0           | 0,388            |
| Italiano           | 1.500       | 0,467            |
| Brasileiro         | 1.500       | 0,361            |

Fonte: Instituto Agronômico de Campinas, 2006.

Através da análise da Tabela 6.22 observa-se que as condições proporcionadas pelo solo fértil podem ter favorecido a oxidação do  $\text{Cr}^{3+}$  a  $\text{Cr}^{6+}$ , pois neste solo apresenta um valor do Mn mais elevado que o encontrado no solo pobre. Diversos autores demonstraram que a oxidação do  $\text{Cr}^{3+}$  a  $\text{Cr}^{6+}$  ocorre em solos com teores elevados de óxidos de manganês, facilmente redutíveis (AQUINO NETO, 1998, citando vários autores). O mesmo não foi observado para o solo pobre, provavelmente devido à quantidade de Mn apresentada na Tabela 6.23. Este resultado independente do adubo de resíduo aplicado, pois nestas condições a oxidação do  $\text{Cr}^{3+}$  não é favorecida na totalidade.

### **6.12 Análise dos custos do processo de produção: balanço de massa e de energia**

Conforme estabelece a equação (5.3), o balanço de massa estabelece a aplicação da lei de conservação da massa: “a matéria não é criada nem destruída” (HIMMELBLAU, 1998).

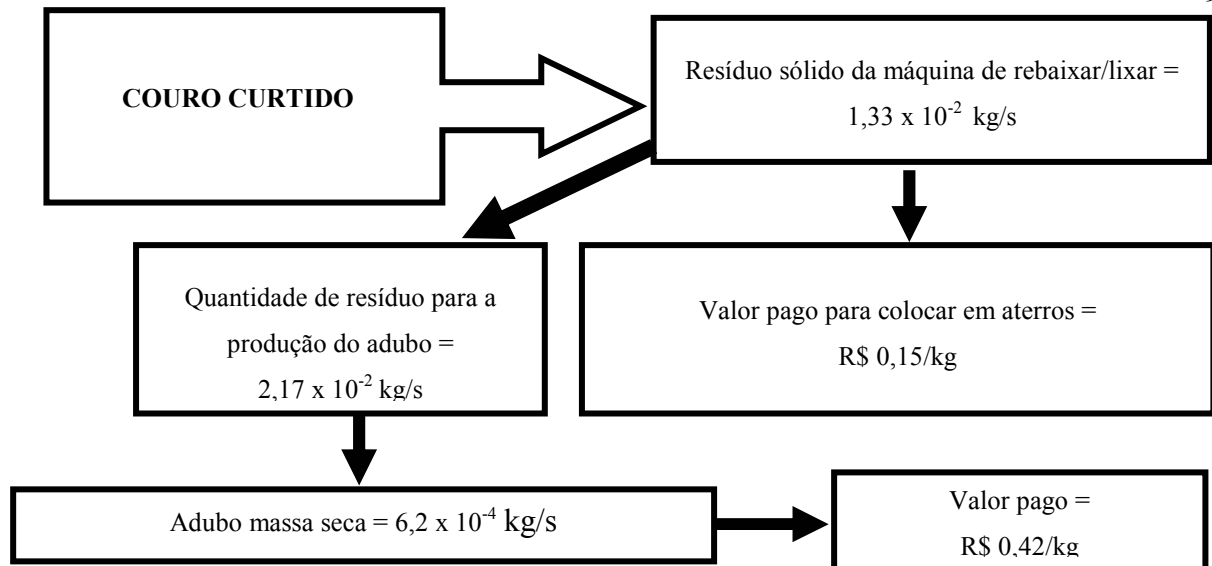
Assim as ferramentas de análise do comportamento produtivo devem observar a equação que se avalia a quantidade de matéria que entra na linha de produção e a quantidade de produto gerado. Sendo o ponto referencial para a entrada de matéria-prima, a quantidade de produto que viabiliza o empreendimento (VALE; SABLÓWSKI, 2006).

A “análise de fluxos mássicos” é a ferramenta básica para avaliação do comportamento produtivo e ambiental encontrados no conceito de “Ecologia Industrial”. Neste trabalho, aplica-se a análise de balanço de massa e a análise de balanço de energia que são ferramentas normalmente utilizadas em estudos de comportamento ambiental associado a comportamento produtivo de sistemas macro (VALE; SABLÓWSKI, 2006).

O balanço de massa foi aplicado no tempo de levantamento do resíduo produzido por uma máquina de rebaixar e lixar em 35 dias de trabalho (8 horas/dia), através de medições diretas do material de entrada e de saída. Partiu-se do ponto de vista da produção atual, para minimizar o acúmulo e custos desses resíduos através da produção do adubo. Para o balanço de massa, todos os dados foram convertidos em massa (kg/s).

Através destas definições, afirma-se que, se conhecendo a massa aplicada e a massa acumulada, pode-se determinar a massa transformada (LEITE, 1997). A massa será determinada ao aplicar a equação (5.6).

A Figura 6.7 apresenta o Fluxograma da produção mássica dos resíduos de uma máquina rebaixadeira durante uma hora de trabalho e a quantidade de resíduo aplicada na autoclave para a produção do adubo.



**Figura 6.7:** Fluxograma de massa dos resíduos.  
Fonte: Compilada pelo autor.

Apesar da autoclave beneficiar  $2,17 \times 10^{-2}$  kg/s de massa gelatinosa, se faz necessário analisar e incluir o tempo de carga e descarga em todo o processo de beneficiamento. Leva-se em média 1800 s para carregar, descarregar, e beneficiar a massa gelatinosa. Com isso, pode-se calcular a capacidade real do beneficiamento da autoclave. Sendo assim, após os cálculos chega-se a capacidade de produção de  $7,22 \times 10^{-3}$  kg/s. Verifica-se, ainda, que a quantidade de matéria-prima proveniente da máquina de rebaixar/lixar é aproximadamente duas vezes superior a quantidade que comporta na autoclave. Esta máquina produz  $1,33 \times 10^{-2}$  kg/s de resíduo sólido (Figura 6.7). Estes resíduos para a indústria têm, para cada kg, um custo de R\$ 0,15, aos colocá-los em aterro, isto significa que para um dia de trabalho (8 horas) seriam pagos R\$ 58,38 por uma máquina de rebaixar/lixar, sem levar em conta os impactos ambientais provocados pelos resíduos.

Utilizando estes resíduos para a produção do adubo, o ganho financeiro é de R\$ 0,57, isto é, ganha-se R\$ 0,42 por kg de adubo vendido para LICOA, e ainda mais R\$ 0,15 por kg devido a economia da não necessidade de gastos com aterro sanitários. Além destes ganhos financeiros o meio ambiente ganhará, pois o adubo contribuirá para o desenvolvimento dos vegetais. Este adubo, no solo, será aproveitado para a produção agrícola e será controlado e monitorado por profissionais da área, pois quantidades elevadas de adubo também causam impactos financeiros e ambientais.

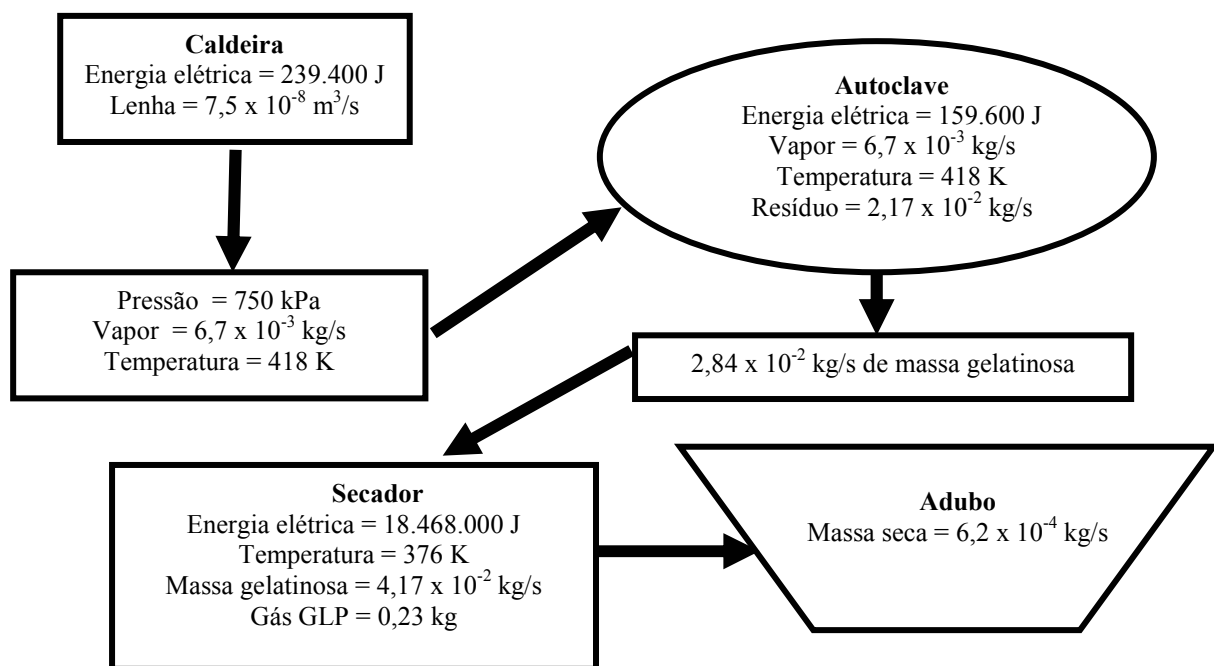
O balanço de energia se baseia na primeira lei da termodinâmica definida na equação (5.7), que é uma generalização da conservação da energia para incluir a transferência de energia sob forma de calor, assim como realização de trabalho mecânico. A energia é a maneira como se exerce uma força para que algo se movimente e se transforme, como já se sabe que a matéria e a

energia não podem ser criadas ou destruídas, podem apenas ser transformada.

A Segunda Lei da Termodinâmica (equação 5.15), que traduz a tendência espontânea da energia à degradação, ou seja, “regulamenta” a observação empírica de que todos os processos ou transformações tendem a verificar-se de modo espontâneo na direção do máximo grau de dispersão de energia. A propriedade utilizada na representação do estado de degradação energética de um sistema é a entropia.

Conforme Tronconi et al. (1991) entropia é uma grandeza que exprime exatamente o número de microestados correspondentes a um determinado estado de um sistema material, isto é, a entropia quantifica a desordem e a desorganização da matéria. Assim, quanto menor for a agitação térmica da matéria e quanto mais ordenada e complexa for a configuração por ela assumida, mais baixo será o valor da entropia. Quanto maior for a agitação térmica da matéria e quanto mais elementares sejam os modos pelos quais se estruturam as moléculas, os átomos e os núcleos atômicos, maior será a entropia.

A Figura 6.8 apresenta um balanço de massa e de energia da produção de adubo do couro bovino.



**Figura 6.8:** Balanço de massa e de energia da produção de adubo do couro bovino.

Fonte: Compilada pelo autor.

A geração de resíduos passa a representar um caso especial de aplicação, da segunda lei da termodinâmica, com os elementos naturais se transformando em um conjunto de materiais “degradados”, não disponíveis para uma utilização futura. Segundo este enfoque, a geração de resíduos representa um aumento de “entropia” no sistema global, ou uma “perda” associada à utilização dos recursos naturais do planeta (FIGUEIREDO, 1995).

A partir da equação (5.8) os resultados das fontes de energia utilizada na produção deste adubo foram obtidos. Porém, até o presente momento, nem todos os termos desta equação são conhecidos. Por esta razão, se faz necessário discutir todos os termos conhecidos da equação da primeira lei da termodinâmica.

A taxa de transferência de calor ( $\dot{Q}$ ) e a velocidade não foram medidas, assim o calor foi perdido para o meio ambiente. As taxas de trabalhos (potência =  $\dot{W}$ ) foram medidas em J/s, a massa específica em kg/L, a área em m<sup>2</sup> e o volume dos equipamentos em litros. As potências consumidas no processo foram às elétricas. O poder calorífico foi calculado para a lenha e para o gás GLP foi definido conforme fornecedor, assim a taxa de trabalho é igual à taxa de trabalho elétrico somada à taxa de energia relacionada ao poder calorífico da lenha mais a taxa do poder calorífico do gás GLP (Tabela 6.25). A energia solar utilizada na secagem foi medida através da umidade do adubo, chegando em média a 12%. Já a energia solar utilizada pelos seres vivos foi obtida empiricamente (Figura 6.9).

**Tabela 6.25:** Consumo energético do protótipo.

| Equipamentos | Potência<br>(J/s) | Energia elétrica<br>(J) | Lenha<br>(J/kgK)  | Gás (GLP)<br>(J/kg) | Densidade<br>(kg/L) | Volume<br>(L) |
|--------------|-------------------|-------------------------|-------------------|---------------------|---------------------|---------------|
| Caldeira     | 399               | 239.400                 | 16.134.880        | -                   |                     | -             |
| Autoclave    | 266               | 159.600                 | -                 | -                   | 0,12                | 108           |
| Secador      | 1710              | 18.468.000              | -                 | 49.906.654          | 0,02                | 441           |
| <b>Total</b> | <b>2375</b>       | <b>18.867.000</b>       | <b>16.134.880</b> | <b>49.906.654</b>   |                     |               |

Fonte: Compilada pelo autor.

Na Figura 6.8 observa-se que a quantidade de resíduo sólido utilizado na autoclave para desnaturação e transformação em gelatina, a fim de se obter a produção do adubo, é abastecida com pressão média de 750 kPa, vapor de  $6,7 \times 10^{-3}$  kg/s e com temperatura média de 418 K, na caldeira que consome  $7,5 \times 10^{-8}$  m<sup>3</sup>/s de lenha no valor de R\$  $1,62 \times 10^{-3}$ , com o poder calorífico interno da 16.134.880 J/kgK. A energia elétrica utilizada é de 239.400 J (equação 5.10) que corresponde a R\$ 0,03 e com uma potência de 399 J/s. Sendo que as usinas fornecedoras de energia elétrica cobram para empresa de pequena a médio porte o valor de R\$ 0,44 para 3.600 kJ.

A massa gelatinosa sai da autoclave totalizando  $2,84 \times 10^{-2}$  kg/s de gelatina com uma energia elétrica de 159.600 J (equação 5.10) que corresponde a R\$ 0,02 e a potência medida é de 266 J/s, com um volume 108 L e a densidade de 0,12 kg/L. A perda de vapor consiste em 0,80 kg devido o uso do purgador pela conservação de massa (equação 5.3).



Após quinze dias, essa massa, em média de 10 kg vai para o secador com um consumo útil de energia elétrica de 18.468.000 J (equação 5.10) que corresponde a R\$ 2,26, com uma potência de 1710 J/s, seu volume é de 441 L e a densidade de 0,02 kg/L. Para fazer a secagem de 1,0 kg de massa úmida, foram utilizados, em média, 0,25 kg de gás GLP, no valor de R\$ 0,65 por kg, seu poder calorífico é de 49.906.654 J/kg, com uma temperatura em média de 376 K. Após ter passado pelo secador, restaram 6,7 kg dessa massa, Adubo Brasileiro.

**Tabela 6.26:** Custo da produção do Adubo Brasileiro.

|              | Energia elétrica (R\$/kg) | Lenha (R\$/kg)        | Gás (GLP) (R\$/kg) |
|--------------|---------------------------|-----------------------|--------------------|
| Autoclave    | $1,54 \times 10^{-3}$     | -                     | -                  |
| Secador      | 0,23                      | -                     | 0,65               |
| Caldeira     | $2,31 \times 10^{-3}$     | $1,25 \times 10^{-4}$ | -                  |
| Subtotal     | 0,23                      | $1,25 \times 10^{-4}$ | 0,65               |
| <b>Total</b> | <b>0,88</b>               |                       |                    |

**Fonte:** Copilada pelo autor.

Através dos valores apresentados na Tabela 6.26, é possível verificar que o custo por quilo do adubo é de R\$ 0,88. Deve-se levar em consideração o fato de o secador ter ficado ocioso 95% de sua capacidade volumétrica e ainda a utilização do gás GLP no lugar do industrial, onde o custo operacional aumenta em relação aos outros equipamentos. Na escala industrial deve-se reverter à ociosidade do secador e também procurar fonte de energia que melhore o valor agregado ao produto. Desta forma, a empresa venderá seu adubo com preço adequado, de acordo com a oferta e procura.

Através das equações do balanço de massa, a matéria transformada em adubo corresponde aproximadamente 52%, isto significa dizer que de 13 kg de resíduo do couro bovino é produzido somente 6,7 kg de adubo (equação 5.5), obtendo um balanço energético elétrico total do processo de 18.867.000 J (equação 5.11) e o custo total é de R\$ 2,31. O custo operacional por quilo é de R\$ 0,88, com um consumo de energia elétrica de 1.877.492 J/kg, equivalendo em média a R\$ 0,23/kg.

O volume mássico diminui significativamente, isto mostra que colocados nos aterros, os resíduos ocuparão um grande espaço no meio ambiente que além de levar certo tempo para se decompor emitirá gases para a atmosfera alterando a sua qualidade como também de outros processos que lá ocorrem.

A Tabela 6.27 apresenta os valores médios e o desvio padrão dos valores das Figuras 6.7 e 6.8 correspondentes aos balanços de massa e de energia elétrica produtiva de adubo do

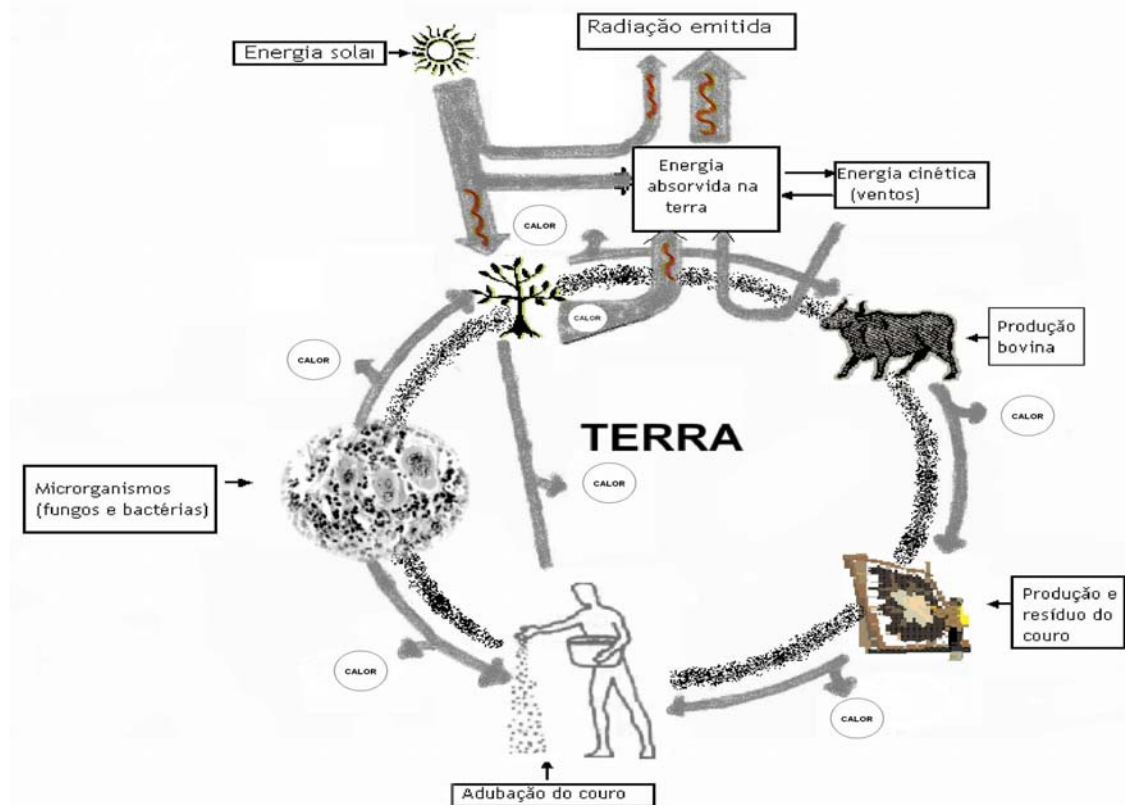
couro bovino e de massa dos resíduos. Os resíduos sólidos foram pesados durante trinta e cinco dias de trabalho (8 h/dia), o vapor foi medido 22 vezes, o peso da massa gelatinosa, da massa seca e do resíduo que entra na autoclave foi repetido 25 vezes. A temperatura do secador e da autoclave também foram medidas 25 vezes para o cálculo do desvio padrão.

**Tabela 6.27:** Média e desvio padrão das medidas dos fluxogramas.

| Variáveis                                 | Média ± Desvio padrão |
|---|-----------------------|
| Resíduo (kg)                              | 13                    |
| Massa gelatinosa (kg)                     | 16,2 ± 0,6            |
| Massa seca (kg)                           | 6,7 ± 0,1             |
| Resíduo da máquina de rebaixar/lixar (kg) | 382 ± 94              |
| Vapor (kg)                                | 4 ± 0,7               |
| Temperatura do secador (K)                | 376 ± 2,6             |
| Temperatura da autoclave (K)              | 418 ± 15              |
| Pressão (kPa)                             | 750 ± 0,5             |

Fonte: Compilada pelo autor.

Na Figura 6.9 é apresentada a dinâmica energética solar do adubo com o meio ambiente, onde o termo calor foi usado num sentido muito restrito como porção de fluxo através da radiação solar em trabalho, e analisado empiricamente.



**Figura 6.9:** A dinâmica energética do adubo com o meio ambiente.

Fonte: Adaptado de Figueiredo, 1995.

Partindo da primeira lei da termodinâmica (equação 5.7), a radiação solar que incide sobre a superfície terrestre disponibiliza uma quantidade de energia. Essa energia aquece o ar e é utilizada pelas plantas. Estas utilizam uma pequena parte de energia para a fotossíntese e o restante para a transpiração. Através da fotossíntese, a luz solar é convertida em energia química, utilizando a água, o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e alguns compostos presentes no solo para sintetizar a celulose, os açúcares, os amidos, as proteínas, os lipídios e todas as demais substâncias necessárias para o seu desenvolvimento (TRONCONI et al., 1991). Com este mecanismo realizam trabalho e transferem o calor para os animais que necessitam desses vegetais para sua sobrevivência e que também liberam calor.

Os animais obtêm a energia das substâncias existentes nos vegetais sob a forma de alimento, algumas das quais são ricas em energia química. Os processos metabólicos extraem dos alimentos a energia solar neles armazenada, além das substâncias necessárias à vida dos animais. Estes consomem alimento e os convertem em energia. Estas energias contêm elevado conteúdo de energia química e, através de reações químicas e biológicas, liberam parte da energia interna da matéria consumida, transformando-a em trabalho. O metabolismo dos animais permite converter diretamente a energia interna dos alimentos em atividade bioelétrica. Entre esses animais destaca-se o boi que após o seu desenvolvimento é retornada ao ambiente sob a forma de rejeitos, de matéria-prima às indústrias de curtumes e de alimentos. Esses rejeitos em especial os do couro são transformados em adubos colocados no solo pelo homem, que por sua vez realiza trabalho mecânico e transfere energia sob forma de calor.

Os microrganismos se alimentam desse adubo e realizam trabalho, liberam micro ou micronutrientes para os vegetais e calor para a terra. Estes são posteriormente transformados, por meio da atividade dos microrganismos, tornando assim tais matérias novamente disponíveis para o metabolismo dos vegetais.

Graças à fotossíntese, antes que as radiações solares se percam em forma de calor, as plantas armazenam energia nas moléculas dos carboidratos. Portanto, a energia solar pode ser acumulada, conservada, liberada ou disponibilizada para os animais que as retiram do seu alimento, na combustão dos vegetais (TRONCONI et al., 1991).

## 7 AVALIAÇÃO DAS INCERTEZAS E ERROS DAS MEDIDAS

### 7.1 Teoria dos erros

A Física e a Engenharia baseiam-se fundamentalmente em relações entre quantidades mensuráveis, contudo qualquer medida ou valor experimental apresenta incerteza, sendo que o valor reflete a precisão da medida (FIALHO, 2005). Assim, verifica-se que a quase totalidade das grandezas físicas possuem as seguintes características:

a) Em casos comuns, sejam na indústria ou em laboratórios de pesquisa, não se fazem necessárias medidas de alta precisão. Além disso, de modo geral, quanto maior for a precisão requerida, mais demorado e caro tornar-se-á o processo de medida.

b) Recomenda-se sempre que possível, buscar método mais simples e menos dispendioso para o monitoramento de suas variáveis de controle. Em outras palavras, buscar apenas o método que seja adequado a informação (digital ou analógica) com a precisão necessária ao processo.

### 7.2 Resultado de uma medição

Conforme Gonçalves (2002) a indicação, obtida de um sistema de medidas (SM), é sempre expressa por meio de um número e por meio da unidade do mensurando. O trabalho de medição não termina com a obtenção da indicação.

Isso inicia o trabalho do experimentalista. Ele deverá chegar à informação denominada: resultado de uma medição. O resultado de uma medição (RM) expressa propriamente o que se pode determinar com segurança sobre o valor do mensurando, a partir da aplicação do SM. Ele é composto de duas parcelas:

- o chamado *resultado base* (RB), que corresponde ao valor central da faixa onde deve situar-se o valor verdadeiro do mensurando;
- e a *incerteza da medição* (IM), que exprime a faixa de dúvida ainda presente no resultado, provocado pelos erros presentes no SM e/ou variações do mensurando, que deve sempre ser acompanhado da unidade da medida. Assim, o resultado de uma medição (RM) deve ser sempre expresso por:

$$RM = (RB \pm IM) \text{ unidade} \quad (7.1)$$

O procedimento de determinação do RM deverá ser realizado com base no:

- a) conhecimento aprofundado do processo que define o mensurando (o fenômeno físico e suas características);
- b) conhecimento do sistema de medição (características metrológicas e operacionais).

Sabe-se que não existe um SM perfeito. Os erros de medida, provocados pelo SM, sempre existirão, por menores que sejam. Logo, não se pode obter um resultado exato de um SM imperfeito. Porém, mesmo com um SM imperfeito é possível obter informações confiáveis.

### **7.3 Mensurando invariável versus variável**

Para formular um modelo adequado que determina o resultado da medição, o mensurando é aqui classificado como variável ou invariável. Será invariável se seu valor permanecer constante durante o período que há interesse nele. A massa de uma peça metálica isolada do meio ambiente é um exemplo. A temperatura de uma sala ao longo de um dia, ou em diferentes posições, é um exemplo de mensurando variável, isto é, seu valor muda em função do tempo e/ou da posição ao longo da sala (GONÇALVES, 2002).

A rigor, em termos precisistas, não existem mensurados invariáveis. Mesmo a massa de uma peça de platina, no vácuo, sofre variações ínfimas se forem considerados aspectos relativísticos. Em termos práticos, o mensurando será aqui considerado invariável quando suas variações não podem ser detectadas pelo SM em uso, ou seja, quando o SM não consegue "enxergar" estas variações por serem inferiores as suas resoluções.

O diâmetro de uma peça cilíndrica pode ser considerado como um mensurando variável ou invariável, dependendo do SM utilizado. Imperfeições geométricas na forma cilíndrica fatalmente vão levar a diferentes valores do diâmetro, quando medidos em diferentes posições, o que é uma característica de um mensurando variável. Entretanto, se estas variações forem inferiores à menor variação detectável pelo SM em uso - a sua resolução - esta peça será "enxergada" pelo SM como invariável. O uso de um outro SM de melhores características poderia levar a uma interpretação diferente.

Para estimar o resultado da medição de um mensurando invariável, além das indicações obtidas, devem ser consideradas as características do sistema de medição. No caso do mensurando variável, além das considerações expostas, deve também ser considerada a variação do mensurando. Se o mensurando varia, o resultado da medição deve registrar esta variação.

#### **7.4 Uma medida versus várias medidas**

Por questões de economia de tempo, comodidade ou praticidade, não é raro na indústria aplicar uma única vez o SM sobre o mensurando para determinar o resultado da medição (RM).

Do ponto de vista metrológico, em várias situações esta prática pode ser perfeitamente correta, embora tenha um preço: redução da qualidade do resultado da medição, isto é, aumento da sua incerteza. Há casos em que as incertezas não são aplicáveis (GONÇALVES, 2002).

A repetição da operação de medição sobre a mesma peça leva mais tempo e exige cálculos adicionais, mas é justificável em duas situações: quando se deseja reduzir a incerteza da medição (IM) ou quando se trata de um mensurando variável. No primeiro caso, a influência do erro aleatório diminui a medida que é efetuada, o que pode vir a reduzir a incerteza da medição, portanto, a parcela de dúvida ainda se faz presente no resultado.

Tratando-se de um mensurando variável, deve-se necessariamente efetuar várias medições, visando coletar um número suficiente de indicações as quais permitam caracterizar a faixa de variação do mensurando.

#### **7.5 Propagação do erro**

A maior parte das quantidades ou relações que se pretende obter não são dadas por leitura direta, mas calculadas a partir dos valores experimentais e de uma equação de definição (FIALHO, 2005).

Para calcular os erros dos equipamentos que fazem parte do protótipo deste trabalho, denominados autoclave, secador e caldeira, foi utilizado o método de Kleine e McClintock, tendo em vista que qualquer método realista de medida deve estar baseado e fundamentado em aspectos estatísticos (FIALHO, 2005). O método mais utilizado e aceito nas literaturas é o conhecido método de Kleine e McClintock representada na equação (5.17).

#### **7.6 Cálculo do erro das medidas das grandezas físicas da autoclave**

O termopar utilizado nesse equipamento apresenta, conforme o manual técnico, 2% de erro de medida de fundo de escala.

Após ter definido a fórmula para cálculo do erro do volume dos equipamentos

utilizados neste protótipo, calculou-se o erro do volume da autoclave de formato esférico, a qual foi montada com uma chapa de aço de carbono de  $4,7 \times 10^{-3}$  m de espessura, contendo 0,6 m de diâmetro externo. O erro da fita métrica utilizada para as medições é  $\pm 0,1$  cm/m. Na Tabela 7.1 evidencia-se o valor medido da temperatura, do diâmetro, o volume calculado e seus respectivos erros de medidas efetuados através da equação (5.17).

**Tabela 7.1:** Erro das medidas das grandezas físicas da autoclave.

| Grandezas físicas                     | Valor medido          | Erro da medida           | Total   |
|---------------------------------------|-----------------------|--------------------------|---|
| Temperatura (K)                       | 418                   | $\pm 14,76$              | 403 a 433                                     |
| Diâmetro da autoclave (m)             | 0,59                  | $\pm 6 \times 10^{-4}$   | 0,59  |
| Volume da autoclave (m <sup>3</sup> ) | $1,08 \times 10^{-1}$ | $\pm 6,5 \times 10^{-4}$ | $1,07 \times 10^{-1}$ a $1,09 \times 10^{-1}$ |

**Fonte:** Compilada pelo autor.

O termopar registra a temperatura no interior da autoclave com escala compreendida entre 273 (temperatura mínima) e 473 K (temperatura máxima). Seu percentual de erro é de  $\pm 4\%$ . A temperatura registrada durante o funcionamento desse equipamento foi de 418 K e o erro calculado é de  $\pm 3,53\%$ . Logo, pode-se dizer que o erro das medidas das temperaturas da autoclave é  $\pm 14,76$  K, o qual corresponde a uma variação de temperatura entre 403 K e 433 K.

O cálculo do erro do diâmetro mensurado foi obtido através da regra de três. O valor medido foi de 0,59 m com erro de  $\pm 6 \times 10^{-4}$  m. Com auxílio da geometria espacial calculou-se o valor do volume da autoclave, obtendo  $1,08 \times 10^{-1}$  m<sup>3</sup>. O erro do volume total foi calculado por derivação da equação (5.17) em função da medida do raio, resultando na medida do volume com margem de erro de aproximadamente 0,61%. Seu volume pode então, oscilar entre  $1,07 \times 10^{-1}$  m<sup>3</sup> e  $1,09 \times 10^{-1}$  m<sup>3</sup>.

Conforme Wikipédia (2006), a massa volumétrica ou densidade define-se como a propriedade da matéria correspondente à massa por volume, ou seja, a proporção existente entre a massa de um corpo e seu volume. Pode-se dizer, então, que a densidade expressa o grau de concentração de massa contida num determinado volume.

Uma vez conhecido o volume da autoclave, pode-se calcular o valor da densidade da matéria prima, cuja massa é de 13 kg de resíduo.

Portanto, se  $d = \frac{m}{v}$ , obtém-se o valor estimado da densidade entre 119 kg/m<sup>3</sup> e 121 kg / m<sup>3</sup>.

Onde: d = densidade (kg/m<sup>3</sup>), m = massa amostral (kg) e v = volume amostral (m<sup>3</sup>).

## 7.7 Cálculo do erro das medidas das grandezas físicas do secador

Utilizou-se para calcular o erro da medida do volume do secador a equação (5.17). Este equipamento foi montado com chapas de aço carbono de  $1,2 \times 10^{-2}$  m de espessura e apresenta forma cilíndrica de 6 m de comprimento com 0,33 m de diâmetro. O erro de medida da fita métrica utilizada para fazer a medição é  $\pm 0,1$  cm/m. O termopar utilizado nesse equipamento apresenta, conforme manual técnico 2% de erro de medida de fundo de escala.

A Tabela 7.2 mostra os valores dos erros das medidas da temperatura, do diâmetro, do comprimento e do volume.

**Tabela 7.2:** Erro das medidas das grandezas físicas do secador.

| Grandezas Físicas           | Valor medido          | Erro do instrumento de medida | Total     |
|-----------------------------|-----------------------|-------------------------------|-----------|
| Temperatura (K)             | 376                   | $\pm 10$                      | 366 a 386 |
| Diâmetro do secador (m)     | 0,31                  | $\pm 3 \times 10^{-4}$        | 0,31      |
| Comprimento (m)             | 6                     | $\pm 6 \times 10^{-3}$        | 5,99 e 6  |
| Volume do secador ( $m^3$ ) | $4,41 \times 10^{-1}$ | $\pm 9,7 \times 10^{-4}$      | 0,44      |

**Fonte:** Copilada pelo autor.

A escala do termopar situa entre 273 (temperatura mínima) e 423 K (temperatura máxima), e seu erro percentual  $\pm 2,66\%$ , correspondendo  $\pm 10$  K. Conclui-se, assim, que a temperatura medida no secador oscilou entre 366 K e 386 K.

Os cálculos dos erros do diâmetro e do comprimento do secador foram obtidos matematicamente através de regra de três. O valor do diâmetro foi 0,31 m e seu respectivo erro  $\pm 3 \times 10^{-4}$  m. Já o comprimento, cujo valor foi de 6 m, apresentou erro de  $\pm 6 \times 10^{-3}$  m. Diante do exposto, pode-se verificar que o erro de medida do diâmetro praticamente não oferece grandes considerações, porém o erro de medida de seu comprimento precisa ser levado em consideração, pois seu valor varia entre 5,99 m e 6 m. Através de equações da geometria espacial determinou-se o volume do secador, obtendo como resultado o valor  $4,41 \times 10^{-1} m^3$ . O erro do volume total através da aplicação da equação (5.17), foi calculado por derivação da mesma, em função da medida do diâmetro e do comprimento, resultando em aproximadamente 0,24% do valor do volume calculado.

Uma vez conhecido o volume do equipamento secador, pode-se calcular o valor da densidade de matéria-prima, cuja massa do adubo é de 10 kg por  $0,44 m^3$ .



$$d = \frac{m}{v}$$

$$d = 22,73 \text{ kg/ m}^3$$

Onde:  $d$  = densidade ( $\text{kg/m}^3$ ),  $m$  = massa amostral (kg) e  $v$  = volume amostral ( $\text{m}^3$ )

### 7.8 Cálculo do erro de outras grandezas físicas de operação da caldeira

Listam-se algumas grandezas físicas medidas durante o funcionamento da caldeira e seus respectivos erros, conforme dados do engenheiro responsável pela empresa e manual técnico da caldeira:

- Pressão interna de 800 kPa, com erro  $\pm 10\%$
- Produção de vapor saturado de 0,1 kg/s, com erro  $\pm 10\%$
- Conteúdo de umidade da lenha de 40%, com erro  $\pm 12,5\%$
- Temperatura do vapor saturado de 523 K, com erro de  $\pm 6\%$

As medições obtidas neste trabalho são:

- Pressão de trabalho = 750 kPa
- Produção de vapor saturado =  $6,7 \times 10^{-3}$  kg /s
- Temperatura do vapor saturado = 418 K
- Conteúdo de umidade da lenha = 20% de umidade
- Consumo de lenha =  $4,5 \times 10^{-5}$   $\text{m}^3$ , o erro da trena utilizada para a medição é de  $\pm 0,1$  cm/m.

Os erros das medidas estão especificados na Tabela 7.3.

**Tabela 7.3:** Erro de medidas efetuadas durante o funcionamento da caldeira.

| Grandezas físicas                 | Valor medido         | Erro de leitura           | Total                                       |
|-----------------------------------|----------------------|---------------------------|---|
| Pressão (kPa)                     | 750                  | $\pm 75$                  | 675 a 825                                   |
| Vapor (kg/s)                      | $6,7 \times 10^{-3}$ | $\pm 1,24 \times 10^{-8}$ | $6,7 \times 10^{-3}$                        |
| Temperatura vapor saturado (K)    | 418                  | $\pm 20$                  | 398 a 438                                   |
| Conteúdo de umidade da lenha (%)  | 20                   | $\pm 1,2$                 | 18,8 a 21,2                                 |
| Consumo de lenha ( $\text{m}^3$ ) | $4,5 \times 10^{-5}$ | $\pm 4,5 \times 10^{-7}$  | $4,4 \times 10^{-5}$ a $4,5 \times 10^{-5}$ |

**Fonte:** Compilada pelo autor.

Conforme consta na Tabela 7.3 a medida da pressão interna da caldeira pode variar entre 675 kPa e 825 kPa, produzindo  $6,7 \times 10^{-3}$  kg/s de vapor saturado. A temperatura registrada do vapor saturado oscila entre 398 K e 438 K.

A medida da umidade da lenha utilizada na caldeira varia entre 18,8%, e 21,2%. O

volume de lenha consumido foi de  $4,5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ . A margem de erro é de aproximadamente  $\pm 4,5 \times 10^{-7} \text{ m}^3$ , o que representa um consumo variável entre  $4,4 \times 10^{-5} \text{ m}^3$  e  $4,5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ .

### 7.9 Cálculo do erro das medidas da corrente e da tensão elétrica nos motores da autoclave, do secador e do alimentador de água para a caldeira

O valor da corrente elétrica consumida pelos motores da autoclave, alimentador de água para a caldeira e do secador, foi medida com um amperímetro digital da marca Ininipa de  $4\frac{1}{2}$  dígitos. Os valores obtidos na leitura foram 0,7A, 1,05A e 4,5A respectivamente. Conforme o manual, o instrumento apresenta um erro de  $\pm (3\% \text{ leitura} + 5 \text{ dígitos})$ .

De acordo com a Tabela 7.4, considerando a margem de erro de  $\pm 0,03\text{A}$  durante a medida da intensidade da corrente elétrica que percorre o motor alimentador de água para a caldeira, pode-se verificar que esta compreende valores entre 1,02A e 1,08A. Nos motores do secador a corrente varia entre 4,36A e 4,64A, com a margem de erro de  $\pm 0,14\text{A}$  e no motor da autoclave entre 0,68A e 0,72A, cuja margem de erro é de  $\pm 0,02\text{A}$ .

**Tabela 7.4:** Erros das medidas da corrente elétrica nos motores da autoclave, do secador e do alimentador de água para a caldeira.

| Grandezas Físicas  | Valor medido | Erro da leitura<br>$\Delta_1$ | Erro dos dígitos<br>$\Delta_2$ | Erro do equipamento<br>$\Delta_F$ | Total (A)   |
|--|--------------|-------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|-------------|
| Corrente elétrica no motor da autoclave (A)                        | 0,7          | 0,02                          | 0,01                           | $\pm 0,02$                        | 0,68 a 0,72 |
| Corrente elétrica no motor alimentador de água para a caldeira (A) | 1,05         | 0,03                          | 0,01                           | $\pm 0,03$                        | 1,02 a 1,08 |
| Corrente elétrica nos motores do secador (A)                       | 4,5          | 0,14                          | 0,01                           | $\pm 0,14$                        | 4,36 a 4,64 |

**Fonte:** Copilada pelo autor.

O valor da tensão elétrica entre os terminais dos motores foi obtida com um voltímetro, da marca Ininipa, de  $4\frac{1}{2}$  dígitos. Os valores medidos foram iguais para todos os motores dos equipamentos citados acima, valor nominal 380V, com erro de  $\pm (1,5\% \text{ leitura} + 5 \text{ dígitos})$ .

A Tabela 7.5 apresenta erro da medida da tensão elétrica nos terminais do motor da autoclave, do motor alimentador de água para a caldeira e dos motores do secador, os valores medidos são todos iguais a 380 V.

**Tabela 7.5:** Erro da medida da tensão elétrica nos motores da autoclave, do alimentador de água para a caldeira e do secador.

| Grandezas Físicas  | Valor medido | Erro da leitura $\Delta_1$ | Erro dos dígitos $\Delta_2$ | Erro do equipamento $\Delta_F$ | Total (V)     |
|--|--------------|----------------------------|-----------------------------|--------------------------------|---------------|
| Tensão elétrica nos terminais do motor da autoclave (V)                        | 380          | 5,7                        | 0,05                        | $\pm 5,7$                      | 374,3 a 385,7 |
| Tensão elétrica nos terminais do motor alimentador de água para a caldeira (V) | 380          | 5,7                        | 0,05                        | $\pm 5,7$                      | 374,3 a 385,7 |
| Tensão elétrica nos terminais dos motores do secador (V)                       | 380          | 5,7                        | 0,05                        | $\pm 5,7$                      | 374,3 a 385,7 |

**Fonte:** Copilada pelo autor.

Pode-se perceber que, para a margem de erro de  $\pm 5,7A$ , a tensão nos terminais dos motores pode variar entre 374,3V e 385,7V.

### 7.10 Cálculo do erro das medidas das características físicas do Adubo Brasileiro

Na Tabela 7.6, apresentam-se os erros das medidas das características físicas do Adubo Brasileiro.

**Tabela 7.6:** Erro das medidas das características físicas do Adubo Brasileiro.

| Amostras | Unidades          | Adubo grão | Erro da medida do adubo grão | Adubo pó | Erro da medida do adubo pó |
|----------|-------------------|------------|------------------------------|----------|----------------------------|
| Du       | Kg/m <sup>3</sup> | 737        | $\pm 3\%$                    | 748      | $\pm 2\%$                  |
| Ds       | Kg/m <sup>3</sup> | 330        | $\pm 4\%$                    | 307      | $\pm 1\%$                  |
| Ce       | dS/m              | 4,75       | $\pm 1\%$                    | 4,05     | $\pm 1\%$                  |

(1) Du: densidade úmida;

(2) Ds: densidade seca;

(3) Ce: condutividade elétrica.

**Fonte:** Anexo VII.

Observa-se na Tabela 7.6, que a densidade úmida (Du) do adubo em forma de grão é 737 kg/m<sup>3</sup>, cujo erro é de  $\pm 3\%$ . Já a densidade úmida do adubo em forma de pó é de 748 kg/m<sup>3</sup> com erro de  $\pm 2\%$ . Também se observa que a densidade seca (Ds) do adubo em forma de grão é de 330 kg/m<sup>3</sup>, com erro de  $\pm 4\%$ , e a densidade seca do adubo em forma de pó é de 307 kg/m<sup>3</sup>,

com erro de  $\pm 1\%$ .

O valor da medida do erro da condutividade elétrica (Ce) do adubo em forma de grão é  $\pm 1\%$  de 4,75 dS/m e no adubo em forma de pó é  $\pm 1\%$  de 4,05 dS/m.

### 7.11 Cálculo do erro da medida do balanço de massa e de energia da produção de adubo proveniente do couro bovino

Na Tabela 7.7 apresentam-se os erros das medidas das massas do resíduo, da massa gelatinosa, da massa seca e da máquina de rebaixar/lixar. Realizaram-se as medidas em balança analógica da marca Filizola com capacidade máxima de 15 kg, com divisões de  $2 \times 10^{-2}$  kg, cuja margem de erro das medidas é de  $\pm 1,2 \times 10^{-2}$  kg para cada 5 kg medidos (medidas estabelecidas pelo INMETRO).

**Tabela 7.7:** Erro da medida do balanço de massa e de energia da produção do Adubo Brasileiro.

| Variáveis                                 | Medida $\pm$ Erro das medidas  |
|---|--------------------------------|
| Resíduo (kg)                              | $13 \pm 3,12 \times 10^{-2}$   |
| Massa gelatinosa (kg)                     | $16,2 \pm 3,89 \times 10^{-2}$ |
| Massa seca (kg)                           | $6,7 \pm 1,61 \times 10^{-2}$  |
| Resíduo da máquina de rebaixar/lixar (kg) | $382 \pm 0,92$                 |

Fonte: Compilada pelo autor.

### 7.12 Cálculo do erro das medidas da composição dos solos e do adubo de apara de couro utilizados no ensaio

Como já foi visto no capítulo anterior, as análises físicas e químicas dos adubos do couro bovino realizadas pelo Instituto Agronômico – Campinas, 2005, e para metais foi utilizado o método SW 3051, EPA – U.S., determinação por Espectrometria de Emissão Atômica o ICP – AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy); para Nitrogênio total: Kjeldahl; Nitrogênio amoniacal: destilação por arraste a vapor; umidade e sólidos voláteis: perda de massa a 333 K e 773 K, respectivamente; Carbono orgânico: digestão com dicromato; Fluoreto: fusão com soda e determinação com eletrodo íon seletivo. Todos os valores de concentração são dados com base no peso seco. As margens das incertezas estão especificadas nas Tabelas 7.8 e 7.9.

**Tabela 7.8:** Erro das medidas da composição do adubo de apara de couro utilizado no ensaio.

| Parâmetros                  | Unidades | Incerteza         | Valor medido      |
|-----------------------------|----------|-------------------|-------------------|
| pH                          |          | $\pm 0,05$        | 3,45              |
| Umidade                     | % (m/m)  | $\pm 0,1$         | 4,7               |
| CTC                         | mmol/kg  | $\pm 1$           | 386               |
| Sólidos voláteis            | % (m/m)  | $\pm 1$           | 87,65             |
| Carbono orgânico            | mg/kg    | $\pm 5$           | 404.000           |
| Nitrogênio Total            | mg/kg    | $\pm 5$           | 141.500           |
| Nitrogênio, amoniacal       | mg/kg    | $\pm 2$           | 2.314             |
| Nitrogênio, nitrato-nitrito | mg/kg    | $\pm 2$           | 44,95             |
| Fósforo                     | mg/kg    | $\pm 1$           | 220               |
| Potássio                    | mg/kg    | $\pm 1$           | 68,8              |
| Cálcio                      | mg/kg    | $\pm 1$           | 1.303,5           |
| Enxofre                     | mg/kg    | $\pm 1$           | 11.800            |
| Magnésio                    | mg/kg    | $\pm 1$           | 1.900             |
| Boro                        | mg/kg    | ND <sup>(3)</sup> | ND <sup>(3)</sup> |
| Cobre                       | mg/kg    | $\pm 1$           | 141,1             |
| Ferro                       | mg/kg    | $\pm 1$           | 4.239             |
| Manganês                    | mg/kg    | $\pm 1$           | 14,7              |
| Molibdênio                  | mg/kg    | ND <sup>(3)</sup> | ND <sup>(3)</sup> |
| Zinco                       | mg/kg    | $\pm 1$           | 38,8              |
| Sódio                       | mg/kg    | $\pm 1$           | 18.250,5          |
| Alumínio                    | mg/kg    | $\pm 1$           | 45,55             |
| Arsênio                     | mg/kg    | $\pm 1$           | 2,8               |
| Cádmio                      | mg/kg    | ND <sup>(3)</sup> | ND <sup>(3)</sup> |
| Chumbo                      | mg/kg    | $\pm 1$           | 6,9               |
| Cromo total                 | mg/kg    | $\pm 1$           | 23.001            |
| Mercúrio                    | mg/kg    | ND <sup>(3)</sup> | ND <sup>(3)</sup> |
| Níquel                      | mg/kg    | $\pm 1$           | 1,85 $\pm$ 1,85   |
| Selênio                     | mg/kg    | ND <sup>(3)</sup> | ND <sup>(3)</sup> |

(3) Não detectadas concentrações menores que 1,0 mg/kg.

**Fonte:** Instituto Agronômico de Campinas, 2006.

Os valores das incertezas encontradas na Tabela 7.8 dos sólidos voláteis, CTC, níquel, fósforo, potássio, cálcio, enxofre, magnésio, cobre, ferro, manganês, zinco, sódio, alumínio, arsênio, chumbo e cromo total perfazem o mesmo valor, os quais correspondem a  $\pm 1$ , conforme a unidade especificada na Tabela acima. Já o valor correspondente da incerteza do nitrogênio amoniacal e do nitrato/nitrito é de  $\pm 2$  mg/kg, o carbono orgânico e o nitrogênio total é  $\pm 5$  mg/kg na composição do adubo de apara de couro utilizado no ensaio.

**Tabela 7.9:** Erro das medidas dos atributos químicos dos solos utilizados no ensaio.

| Parâmetros | Unidades             | Solo com saturação<br>de bases altas<br>(V%>) | Solo com saturação<br>de bases baixas<br>(V%<) | Incertezas |
|------------|----------------------|---|--|------------|
| M.O.       | g/dm <sup>3</sup>    | 55  | 38   | ± 0,5      |
| pH         |                      | 6,1   | 4,7  | ± 0,05     |
| P          | mg/dm <sup>3</sup>   | 23  | 17   | ± 0,6      |
| K          | mmol/dm <sup>3</sup> | 2,5   | 03   | ± 0,5      |
| Ca         | mmol/dm <sup>3</sup> | 96  | 12   | ± 0,5      |
| Mg         | mmol/dm <sup>3</sup> | 13  | 07   | ± 0,5      |
| H+Al       | mmol/dm <sup>3</sup> | 16  | 52   | ± 1,0      |
| S.B.       | mmol/dm <sup>3</sup> | 111.5   | 22   | ± 1,01     |
| B          | mg/dm <sup>3</sup>   | 0,42  | 0.21   | ± 0,01     |
| Cu         | mg/dm <sup>3</sup>   | 3,2   | 2,3  | ± 0,05     |
| Fe         | mg/dm <sup>3</sup>   | 18  | 88   | ± 0,1      |
| Mn         | mg/dm <sup>3</sup>   | 34,3  | 3,6  | ± 0,05     |
| Zn         | mg/dm <sup>3</sup>   | 8,4   | 10,8   | ± 0,05     |

Fonte: Instituto Agronômico de Campinas, 2006.

As incertezas dos pH, Cu, Mn e do Zn perfazem o mesmo valor, as quais correspondem a  $\pm 0,05$ , conforme a unidade especificada na Tabela 7.9. Já o valor correspondente da incerteza da matéria orgânica, potássio, cálcio e o magnésio é de  $\pm 0,5$  g/dm<sup>3</sup>, tanto para o solo de saturação de bases altas quanto para o solo com saturação de bases baixas.

## 8 CONCLUSÃO

Este trabalho mostra a viabilidade do aproveitamento da raspa e das aparas do couro bovino provenientes dos resíduos das indústrias de curtimento para a produção do adubo orgânico. O estudo considera o processo termodinâmico da planta, cujo resíduo é levado à temperatura média de 418 K e à pressão média de 750 kPa e, no decorrer desse processo, constatou-se que a desnaturação das moléculas ocorrem sem a necessidade da adição de enzimas hidrolíticas ou quaisquer outras substâncias catalíticas.

Os equipamentos que constituem o protótipo poderão ser projetados para uso em escala industrial. O tipo de caldeira adotada neste trabalho apresenta vantagens no aspecto econômico e ambiental, pois o resíduo sólido gerado pela combustão da lenha produz, em média, 3 kg de cinzas por dia no protótipo, que podem ser utilizadas como fonte de potássio no adubo (anexo V). Adicionalmente pode-se considerar que a lenha é composta essencialmente de celulose, sais minerais, matéria orgânica e é isenta de enxofre. Durante sua queima, gera fumaça com pouco teor de fuligem. Embora a lenha exija maior utilização de mão-de-obra, como maior espaço físico para armazenamento, ainda é o combustível mais barato, tanto por tonelada quanto por unidade de energia gerada, além de ser um agente de energia renovável. A autoclave tem formato adequado, pois de acordo com a temperatura e pressão a hidrólise acontece uniformemente, deixando os resíduos do couro cozidos, com características físico-químicas cujo aspecto gelatinoso apresenta cor negra e com o odor característico do couro. Em relação ao secador, seu formato é adequado para a secagem, porém o consumo de combustível e de energia não foi o mais econômico. Sua utilização implica movimentos repetitivos de ida e volta ao local de entrada e saída.

Com as análises de dados do adubo orgânico do couro bovino observa-se que é um produto rico em nitrogênio e carbono. Apresenta benefício à agricultura, pois o nitrogênio é requerido em grandes quantidades pelas plantas, mas, ao mesmo tempo, é o nutriente mais universalmente deficiente, assim como o carbono que desempenha papéis críticos no crescimento e respiração das plantas devido à sua dupla função, como fonte de energia e como estrutura para a construção de outros compostos orgânicos.

Após toda a montagem e a operação do processo mecânico de produção, uma amostra do adubo do couro bovino hidrolisado foi levada até a indústria LICOA, indústria Italiana, para confirmação de compra e avaliação do produto. Conforme o anexo III, pode-se averiguar o interesse e a confirmação de compra de toda a produção do adubo orgânico dos retalhos de couro hidrolisado, que, em média, será de 6.000 ton ano.

Considerando-se os aspectos econômicos, ambientais e energéticos associados ao resíduo sólido industrial, conclui-se que a produção desse adubo traz vários benefícios, pois a degradação dos resíduos sólidos das indústrias de beneficiamento do couro não mais intensificará a contaminação ambiental, isto é, deixa de contribuir para a liberação dos gases geradores do efeito estufa na atmosfera. Além disso, colaborará na melhoria da saúde pública, diminuindo os riscos ambientais decorrentes de um consumo elevado de energia, o que também é motivo de preocupação nos dias atuais. A maior parte dos resíduos tratados, está constituída por proteína e representa importante matéria orgânica em aterros sanitários e na formação do chorume. A produção do adubo permite a conversão da matéria orgânica em proteína hidrolisada, facilmente convertida em nitrogênio mineralizado ou fixado pela ação microbiana, disponível para o solo.

O aproveitamento energético, através da reciclagem, significa a diminuição da carga poluidora lançada no ambiente. Contribui para o aumento da vida útil das unidades de tratamento, disposição final existentes e, ainda, colabora com a redução dos impactos decorrentes da produção e uso de energia.

As duas amostras dos Adubos Brasileiro e Italiano testadas foram eficientes como fontes de nitrogênio para o milho, com um IEA de 79,7% e 78,7% para os referidos adubos. As duas amostras de adubos avaliados também indicam uma fonte de cálcio e de magnésio para as plantas de milho. O cromo presente nos adubos é disponível para as plantas, concentrando-se principalmente nas raízes do milho. A absorção não interfere no desenvolvimento da parte aérea das plantas.

As condições proporcionadas pelo solo fértil podem ter favorecido a oxidação do  $\text{Cr}^{3+}$  a  $\text{Cr}^{6+}$ . Diversos autores afirmam que a oxidação do  $\text{Cr}^{3+}$  a  $\text{Cr}^{6+}$  ocorre em solos com teores elevados de óxidos de manganês, facilmente redutíveis. O mesmo não se observa para o solo pobre, independente do adubo de resíduo aplicado, demonstrando que nestas condições a oxidação do  $\text{Cr}^{3+}$  não é favorecida. O potencial hidrogeniônico dos dois tipos de solos não é fator que beneficia a oxidação de  $\text{Cr}^{3+}$  para  $\text{Cr}^{6+}$ , pois o solo fértil possui pH alto e favoreceu oxidação, enquanto que o solo pobre apresenta pH baixo e não ocorreu oxidação, segundo Gallon e Giacomolli para que ocorra a oxidação do  $\text{Cr}^{3+}$  para  $\text{Cr}^{6+}$  é necessário temperaturas superiores a 423 K e um meio muito ácido, isto é  $\text{pH} < 1$ . Estas condições em solos agrícolas são praticamente inexistentes.

Através das equações do balanço de massa, a matéria transformada em adubo corresponde a 52%, isto significa dizer que de 13 kg de resíduo do couro bovino é produzido somente 6,7 kg de adubo, obtendo um balanço energético elétrico total do processo de



18.867.000 J e o custo total da energia elétrica é de R\$ 2,31. O alto custo da utilização do secador, em relação aos outros equipamentos, é em decorrência da capacidade volumétrica e do tipo de gás (GPL) utilizado. Referente à energia solar há um aproveitamento significativo, pois ela é transformada em energia química que será utilizada pela planta para sua sobrevivência, assim com auxílio da água, do gás carbônico e dos minerais existentes no adubo e no solo produzirá alimento para o homem e para os animais. Além disso, a energia solar poderá secar boa parcela do adubo.

### **8.1 Recomendações**

- Realizar estudos de longo período, que possibilite verificar o comportamento e o acúmulo do cromo (III) nos solos agrícolas.
- Recomenda-se pesquisar o comportamento do cromo (III) em outros pHs e solos.
- Fazer experimentos em outros vegetais.
- Estudar um tipo de secador solar para a secagem do adubo, que seja viável economicamente.

A transformação de 13 kg de resíduo de couro reduzirá em torno de 6,7 kg de adubo orgânico. A partir da avaliação técnica nas plantas e no acúmulo de poluentes, conclui-se que a produção do adubo beneficiará o meio ambiente e a agricultura, uma vez que terá depósito e controle adequados, com valores agregados. Melhorará a qualidade de vida da humanidade no que se refere à qualidade ambiental, energética e agrônômica. Outro aspecto importante é a utilização do adubo como fontes de macro e micronutrientes ao vegetal. A energia solar contribuirá para a produção de alimento para a sobrevivência humana, animal e aos microrganismos úteis. Também reduzirá o acúmulo dos resíduos no sistema planetário. É necessário e urgente que se pense a respeito do acúmulo de resíduos, pois se continuar a depositá-los de qualquer jeito, o planeta não suportará tanto descaso. Sugiro, através deste trabalho, a utilização deste adubo como forma de minimizar os problemas referentes ao meio ambiente. Esta iniciativa é só um pequeno passo em meio a tantos a serem dados.

## 9 BIBLIOGRAFIA

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10.004: **Resíduos Sólidos: Classificação**. NBR - 10.004. Rio de Janeiro, 1987.

ABQTIC - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS QUÍMICOS E TÉCNICOS DA INDÚSTRIA DO COURO. **Couro e Calçados**. Estância Velha, 1996. Anual.

ADRIAN, J. Le Chrome des Produit Alimentaires: Origines et Teneurs. **Sciences des Aliments, Lavoisier**, n. 3, v. 11, p. 417-464, 1991.

ALEMANHA, BERLIN. DIN (Deutsches Institut Für Normung Hrsg.), 19730, 1995. Bodenbeschaffenheit, Extraktion Von Spurenelementen Mit Ammoniumnitratlösung. – Beuth Veriag.

ALLOWAY, B. J. **Heavy Metals in Soils**. John Wiley e Sons, New York, 1993.

AQUINO NETO, V. **Avaliação do Aproveitamento Agrícola de Lodos de Curtume**. Piracicaba: ESALQ-USP, 1998. 111 f.. Dissertação (Mestrado em solos e Nutrição de Plantas) – Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiróz"-ESALQ-USP, Piracicaba, 1998.

ANDERSON, R. A. Chromium: In Trace Elements in Human and Animal Nutrition. **Academic Press W**, San Diogo-CA, Ed Mertz. 5. ed., p. 225 - 244, 1987.

\_\_\_\_\_. Chromium. In Trace Minerals in Foods. Marcel Dekker, New York, U.S.A, Ed K Smithp, p. 231 - 247, 1988 .

\_\_\_\_\_. Recent Advances in The Clinical and Biochemical Effects of Chromium Dificiency. In Essential and toxic trace rlrmrnts in human health and disease. **Wiley Liss**, New York, U.S.A Eds. A. S. Presad, p. 221 - 227, 1993.

ANDERSON, R. A.; BRYDEN, N. A.; POLANSKY M. M.; REISER, S. Urinary Chromium Excretion and Insulinogenic Properties of Carbohydrates. **American Journal of Clinical Nutrition**, v. 51, p. 864 - 868, 1990.

ANDREOLI, C. V. LARA, A. I.; FERNANDES, F. **Reciclagem de Biosólidos: Transformando Problemas em Soluções**. Finep, 1999.

ANUSZ, L. **A Arte de Curtir**. Estância Velha: ABQTIC, 1995. 100 p.

BARBOSA, R. M.; BIDONE, F. R. A. Absorção, Acumulação e Translocação de Cromo em Plantas Cultivadas em Vermicomposto de Resíduos de Curtumes Codispostos com Composto Comicialar. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE QUALIDADE AMBIENTAL – GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS E CERTIFICAÇÃO AMBIENTAL, 2, 1998, **Anais**. Porto Alegre. v. 2, p. 312 - 315.

BARROS, M. A .S. D.; ARROYO, P. A.; AGULAR, E. F. S.; GARCIA, P. A.

**Problemas Ambientales com Soluciones Catalíticas.** Ed CYTED. Madrid, España, 2001.

BARTLETT, R. J. **Characterizing Soil Redox Behavior in Soil Physical Chemistry.** Ed D. L. Sparks, CRC Press, Inc. Boca Raton, FL. In press, 1997.

BATISTA, T. R. O. **Metodologia para Estimativa da Energia Associada ao Resíduo Sólido Industrial:** Proposta e Aplicação para a Região Metropolitana de Campinas. 2004. 230 f.. Dissertação (Mestrado em Planejamento de Sistemas Energéticos) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas - Faculdade de Engenharia Mecânica. Campinas, 2004.

BETIOL, W.; CAMARGO, O. A. **Impacto Ambiental do Uso Agrícola do Lodo de Esgoto.** Jaguariúna - SP: EMBRAPA Meio Ambiente, 2000. 312 p.

Begliomini, A.; Camilli, F.; Morcellini, M. and Morozzi, A. Composizione Chimica e Valore Nutritivo delle Principali Foraggere Cultivate in Úmbria e Grado di Contaminazione delle Stesse da Pesticidi e Metelli Presanti. **Zootecnia of Nutrition Animal**, v. 5, p. 495 – 500, 1979.

Bianchi, B.; Levis, A. G. Recent Advances in Chromium Genotoxicity. **Toxicological and Environmental Chemistry**, v. 15, p. 1 – 24, 1987.

\_\_\_\_\_. Review Of Genetic Effects and Mechanisms of Action of Chromium Compounds. **Science Total Environment**, v. 71, p. 351 – 355, 1988.

BORGES, J. D. **Efeitos do Lodo de Curtume nas Culturas do Milho (zea mays l.) e do Capim Braquiarião [brachiaria brizanta (hochst ex a. Rick) sapf.] Cultivar Marandu em Latossolo Vermelho-Amarelo.** 2003. 244 f.. Tese (Doutorado em Agronomia) – Curso de Pós-Graduação em Agronomia, Universidade Federal de Goiás, Escola de Agronomia e Engenharia de Alimentos, Goiânia – Goiás, 2003.

BRASIL, Brasília. Instrução Normativa nº 23 de 31 de agosto de 2005. Secretaria de Defesa Agropecuária do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Diário Oficial da União, n. 79, 27 de abril de 2005.

BRITO, L. F. A. **Composição de Resíduos Sólidos Urbanos e Resíduos Sólidos de Indústria de Curtumes.** 1999. 131 f.. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio ambiente).Curso de Pós-Graduação em Centro de Ciências e Exatas e da Natureza, Universidade Federal Paraíba/ Centro de Ciências e Tecnologia, Campina Grande-PB, 1999.

BROOKES, P. C.; TIWARI, B. K. e GRACE, C. A. The Role of Microbial Parameters in Monitoring Soil Pollution By Chromium. Endorsed by SISS (Società Italiana di Scienza Del Suolo) In: CANALI, S.; TITTARELLI, F. and SEQUI, P. **Chromium Environmental Issues.** Milano-Italy: Franco Angeli, p. 41 – 59,1997.

BROWN, E. M.; THOMPSON, C. J. And TEYLOR, M. M. Molecular Size and Conformation of Protein Recovered from Chrome Shavings. **Journal of American Leather Chemists Association - JALCA**, v. 89, n. 7, p. 215 – 220, 1994.

BUGIN, A. **Aterro de Resíduos Industriais – Projeto, Operação e Monitoramento.** In: ANAIS DA 2ª JORNADA TÉCNICA E AMOSTRA DE

EQUIPAMENTOS E SERVIÇO PARA TRATAMENTO DE RESÍDUOS SÓLIDOS. Estância Velha: ABQTIC, 1993.

BURTON, J. L. Supplemental Chromium: Its Benefits to the Bovine Immuno System. **Animal Feed Science Technology**, v. 53, p. 117-133, 1995.

CABEZA, L. F.; TAYLOR, M. M.; DIMAIO, G. L.; BROWN, E. M.; MARMER, W. N. Processing of leather waste: Pilot Scale Studies on Chrome Shavings. Isolation of Potentially Valuable Protein Products and Chromium. **Waste Management**, v. 18, p. 211 - 218, 1998.

CAETANO, L.; DUARTE JUNIOR, L. A. **Estudo Comparativo da Queima de Óleo B.P.F. e de Lenha em Caldeiras – Estudo de Caso**. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - FIES e Universidade Estadual Paulista – UNESP. Nova Friburgo, 2004.

CALLEGARO, J. **Mente Criativa: A Aventura do Cérebro Bem Nutrido**. Porto Alegre: Nova Prova, 2005. 253 p.

CARVALHO, A.; PEREIRA, J. C.; ROCHA, S. **A Compostagem como Forma de Tratamento de Resíduos**. Disponível em: <<http://morango.Esb.Ucp.Pt12-dec>>. Acesso em: 12 de agosto 2006.

CARVALHO, M. F. Gerenciamento de Resíduo na Indústria. **Revista do Couro**, Estância Velha, ABQTIC, p. 15 - 18, 1993.

CASTILHOS, D. D.; VIDOR, C.; TEDESCO, M. J. Redução do Cromo em Solo Suprido com Lodo de Curtume e Cromo Hexavalente. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, Viçosa, v. 5, n. 3, p. 228 - 232, 1999.

CARY, E. E.; KUBOTA, J. Chromium Concentration in Plants: Effects of Soil Chromium Concentration and Contamination By Soil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 38, p. 108 – 114, 1990.

CHARTER, R. A.; TABATABAL, M. A.; SCHAFER, J. W. Metal Contents of Fertilizers Marketed in Iowa, Commun. **Soil Science Plant Anal**, v. 24, p. 961 - 972, 1993.

CHRISTENSEN, T. H.; KJELDSEN, P. Landfill Emissions and Environmental Impact: an introduction. In: INTERNATIONAL LANDFILL SYMPOSIUM, 15, 1995. Cagliari. Proceedings. Cagliari: CISA.

CIÊNCIA E TECNOLOGIA NA INDÚSTRIA DE CURTUMES. **Contribuições para um Desenvolvimento Sustentado da Indústria de Curtumes Européia**. Disponível em: <[http://www.euroleather.com/portuguese\\_brochure.htm](http://www.euroleather.com/portuguese_brochure.htm)>. Acesso em: 2006.

CIAVATTA, C.; SEQUI, P. Evaluation of Chromium Release During Decomposition of Leather Mealfertilizers to the Soil. **Fertilizer Research**, v. 19, p. 7 - 11, 1989.

CIAVATTA, C.; GESSA, C. Chromium-Containing Fertilizers and Their Production. In: CANALI, S.; TITTARELLI, F. and SEQUI, P. **Chromium Environmental Issues**. Milano-Italy: Franco Angeli, p. 63 – 82, 1997.

ClAVATTA, C. **Produção do Milho e do Arroz** [mensagem pessoal] Mensagem recebida por <claudio.ciavatta@unibo.it> em 07 de março de 2006.

CLASS, I. C.; MAIA, R. A. M. **Manual Básico de Resíduos Industriais de Curtumes**. Porto Alegre: SENAI, 1994. 664 p.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Resíduos de Curtumes**. São Paulo: CETESB, 1980. 86 p.

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO MINISTÉRIO DE AGRICULTURA, Pecuária e Abastecimento. **Acompanhamento da Safra 2005/2006**. CONAB - Terceiro levantamento, janeiro 2006. 6 p.

COMTE, P. Valorização de Subprodutos de Curtumes. **Tecnicouro**. Novo Hamburgo, p. 36 - 43, nov-dez. 1982.

CORRÊA, A. R. **O Complexo Coureiro Calçadista Brasileiro**. Disponível em: <<http://www.bndes.gov.br/conhecimento/bnset/set1404.pdf>>. Acesso em: 16 de maio 2006.

COT, J.; MANICH, A.; ARAMÓN, C. Procedimentos e Instalação para o Tratamento Integral de Subprodutos da Indústria Curtidora. **Revista do Couro**. Estância Velha, ABQTIC, 1992.

\_\_\_\_\_. Prossing Of Collagenic Residues, Isolation of Gelatin By the Action of Peroxochromates. **Journal of the Americam Leather Chemists Association**, v. 94, n. 4, p. 115 - 127, 1999.

DARRIE, G. Em Defesa do Curtimento ao Cromo. **Revista do Couro**. Estância Velha, ABQTIC, p. 24 - 26, fev. 1992.

DEXHEIMER, M. A. Resíduo Sólido: Um Novo Desafio para o Setor Coureiro. **Revista do Couro**. Estância Velha, ABQTIC, p. 73 - 74, junho 1992.

DHAYALAN, K.; FATHIMA, N. N. A.; GNANAMANI; A.; RAO, J. R.; NAIR B. U.; RAMASANI, T. Biodegradability de couros por pathway de anaerobic. **Instituto de Pesquisa de Couro Central Adyar Chennai 600.020**, Índia, março 2006.

DUCROS, V. Chromium Metabolism. **Biological Trace Element Research**, v. 32, p. 65 - 77, 1992.

ENCONTROS SOBRE RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS, I., Porto Alegre, 1985. **Anais**. Porto Alegre, 1985.

FAO - ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA A AGRICULTURA E ALIMENTO. **Requirements of Vitamin A, Iron, Folate and Vitamin B12**. Report of a Joint FAO/WHO Expert Consultation. Rome, FAO Food and Nutrition Series, n. 23, 1988.

FIALHO, A. B. **Instrumentação Industrial: Conceitos, Aplicações e Análises**. São Paulo: Editora Érica, 2005.

FIGUEIREDO, P. J. M. **A Sociedade do Lixo: Os resíduos, a Questão Energética e a Crise Ambiental**; prefácio de A. Oswaldo Sevá Filho. 2. ed. Piracicaba, Editora Unimep, 1995.

FLODIN, N. W. Pharmacology of Micronutrients, 14 Chromium. **Nestor Winston Flodin**, v. 20, p. 247 - 254, 1988.

FLÔRES, Á.; FILHO, F. J. Acabamento Molhado de Couro ao Cromo. **Revista do Couro**, Estância Velha, ABQTIC, p. 27 - 29, set-out. 1991.

FOX, R.; MCDONALD, A. T. **Introdução à Mecânica dos Fluidos**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001. 662 p.

GALLON, M. E.; GIACOMOLLI, G. **Soluções Tecnológicas para sua Empresa**. Serviço Brasileiro de Resposta Técnicas – RT e SENAI – RS. Disponível em: <<http://www.sbrt.ibict.br>>. Acesso em: 2006.

GANDOLLA, M.; FISCHER, C.; ACAIA, C. Environmental Impact and Monitoring of Sanitary Landfills. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WASTE DISPOSAL, 2 Salvador: CONDER, 1997.

GAUGLHOFER, J.; BIANCHI, V. Chromium. In Metals and Their Compounds in the Environment. **Occurrence, Analysis and Biological Relevance**, Verlag Chemie, Weinheim, Ed. Ernest Merian, p. 853 - 878, 1991.

GEMMEL, R. P. Use of Waste Materials for Revegetation of Chromate Smelter Waste. **Nature**, v. 240, p. 569 – 570, 1972.

GERMANN, H. P. Chrome Tannage From the Viewpoint of Ecology. **Journal of the Society of Leather Trades' Chemists**, United Kingdom, v. 79, p. 82 - 85, 1985.

GLIESSMAN, S. R. **Agroecologia: Processos Ecológicos em Agricultura Sustentável**. Porto Alegre: Ed. Universidade /UFRGS, 2000.

GOLDRATT, E. M. **Mais que Sorte... Um Processo de Raciocínio**. Trad. por Claudiney Fullmann. São Paulo: Educator, 1994.

GOLDRATT, E. M.; COX, J. **Meta: Um Processo Aprimorado Contínuo**. Tradução de Claudiney Fullmann. 2. ed. São Paulo: Educator, 1992.

GONÇALVES, Armando Albertazzi Jr. **Erro! A Origem da Referência não foi Encontrada**. Laboratório de Metrologia e Automatização. Departamento de Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC. Florianópolis, 2002.

GOYER, R. A. **Toxic Effects of Metals**. In Casarett & Doull's Toxicology. The Basic Science of Poisons, Fifth. Edition, Klaassen, C.D. [Ed]. McGraw-Hill Health Professions Division, ISBN 0071054766, 1996.

GUTTERRES, M. Alternativas para Destinação do Resíduo de Rebaixamento do Couro Wet-Blue. **Revista do Couro**, Estância Velha, n. 113, p. 49, 1996.

\_\_\_\_\_ Considerações sobre Curtimento ao Cromo e Meio Ambiente. **Revista do Couro**, Estância Velha: ABQTIC, p. 28 - 29, ago-set. 1997.

HAMESTER, P. R. Resíduos Sólidos da Indústria Coureiro-Calçadista. **Tecnocouro**, Novo Hamburgo, v. 8, n. 1, p. 34 - 44, 1986.

HEIDEMANN, E. Disposal and Recycling of Chrome-Tanned Material. **Journal of the American Leather Chemists Association – JALCA**, Easton, v. 86, 1991.

HELPER, P. J. Rebaixamento de Couros: Seus Problemas e Soluções. **Revista do Couro**, Estância Velha: ABQTIC, v. 17, n. 77, mar-abr. 1991.

HERNANDEZ, Juan. Curtimento do Colagênio. **Revista do Couro**. Estância Velha: ABQTIC, Outubro 1995.

HIMMELBLAU, David M. **Engenharia Química Princípios e Cálculos**. Rio de Janeiro: Editora Prentice-Hall do Brasil LTDA, 1998.

HUFFMAN, E. W. D.; ALLAWAY, W. H. Growth of Plants in Solution Culture Containing Low Levels of Chromium. **Plant Physiology**, v. 52, p. 72 – 75, 1973.

HUNGRIA, M.; VARGAS, M. A. T.; SUHET, A. R.; PERES, J. R. R. Fixação biológica do nitrogênio em soja. In: ARAUJO, R. S.; HUNGRIA, M. **Microrganismos de Importância Agrícola**, Brasília: EMBRAPA-SPI, 1994, cap. 2, p. 9 - 89, 1994.

ITÁLIA. LAW n° 748, de 19 OTTOBRE 1984– Nuove Norme per la Disciplina dei Fertilizzanti. M.A.F. – Ministero dell’Agricoltura e delle Foreste. Suppl Ord G U n. 305, del 6 novembre 1984. Law del Italy.

JEEJEBHOY, K. N.; CHU, R. C.; MARLISS, E. B.; GREENBERG, G. R.; BRUCE-ROBERTSON, A. Chromium Deficiency, Glucose Intolerance and Neuropathy Reversed By Chromium Supplementation in a Patient Receiving Long-term Total Parenteral Nutrition, **American Journal of Clinical Nutrition**, v. 30, p. 531 - 538, 1977.

JOST, P. T. **Tratamentos de Efluentes de Curtumes**. Rio de Janeiro: Senai, 1989. 185 p.

JUSTI, C.; MENCH, M. Long - Term Application of Sewage Sludge and Its Effects on Metal Uptake By Crops. In Biogeochemistry of Trace Metals. **Lewis Publishers Boca Raton**, p. 159 - 193, 1992.

KABATA-PENDIS, A.; PENDIAS, H. **Trace Elements in Soils and Plants**. CRC Press, Inc. Boca Raton, 1984.

KAMOGAWA, M. Y.; MIYAZAWA, M. **Avaliação da Absorção e Toxidez de Metais Pesados em Feijoeiros**. Relatório Técnico do IAPAR, 1996.

KHAN, A.; BRYDEN, N. A.; POLANSKY, M. M.; ANDERSON, R. A. Insulin Potentiating Factor and Chromium Content of Selected Foods and Spices. **Biological Trace Element Research**, v. 24, p. 183 - 188, 1990.

KIMBROUGH, D. E.; COHEN, Y.; WINER, A. M.; CREELMAN, L.; MABUNI, C. A Critical Assessment of Chromium in the Environment. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 29, n. 1, p. 1 - 46, 1999.

KIEHL, J. C. **É Fácil Fazer Adubação Orgânica**. São Paulo: Editora Três Ltda, 1986.

KIEHL, E. J.; QUEIROZ, L. **Perguntas e Respostas Sobre Composto**. Disponível em: <<http://www.floraliz.com.br/dicas.htm>>. Acessado em: março 2006.

**LAVORAZIONE ITALIANA CONCIMI ORGANICI ED AFFINI – LICOA**. Concimi Organici a lenta Cessione. Poggio Rusco (MN), 2005.

LEITE, V. D. **Processo de Tratamento Anaeróbio de Resíduos Sólidos Urbanos Inoculados com Lodo de Esgoto Industrial**. 1997. 250 f. Tese (Doutorado em engenharia). Curso de Pós-Graduação em engenharia, Escola de Engenharia de São Carlos-SP, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.

LIMA, L. M. Q. **Lixo: Tratamento e Biorremediação**. 3. ed. São Paulo: Hemus, 1995. 263 p.

LINDEMANN, M. D. Novel Use of Biotechnology in Farm Animal Nitrition. In European and Southern African Lecture Tour, **Altech**, p. 33 - 35, 1996.

LOSI, M. E.; AMRHEIN, C.; FRANKENBERGER, W. T. Environmental biochemistry of chromium. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 135, p. 91 - 121, 1994.

MALAVOLTA, E.; GOMES, F. P.; ALCARDE, J. C. **Adubos & Adubações**. São Paulo: Nobel, 2000.

MERTZ, G. Biological role of chromium. **Federation Proceedings**, v. 26, p. 186 – 193, 1967.

MOOG, G. Pesquisa Sobre um Curtente ao Cromo de Alto Esgotamento e Fixação do Cromo no Curtimento. **Revista do Couro**, Estância Velha, p. 54 - 59, mai-jun. 1991.

MOORANDIAN, A. D.; MORLEY, J. E. Microntrient Status in Diabetes Mellitus. **Americam Jornal of Clinical Nutrition**, v. 45, p. 877 - 885, 1987.

MORAL, R.; PEDRENO, N.; GOMEZ, I. et al. Effects of Chromium on the Nutrient Element Content and Morphology of Tomato. **Journal of Plant Nutrition**, New York, v. 18, n. 4, p. 815 - 822, 1995.

MORDENTI, A.; PIVA, G. Chromium in Animal Nutrition and Possible Effects on Human Health. In: Chromium Environmental Issues. In: CANALI, S.; TITTARELLI, F. and SEQUI, P. **Chromium Environmental Issues**. Milano-Italy: FrancoAngeli, 1997, p. 131-151.

MOWAT, D. N. Cromo Orgânico, Nuovo Suplemento Minerale per Gli Animali Stressati. In **8 th European Lecture Tour**, Alltech, p. 45 – 56, 1994.



MUKHERJI, S.; ROY, B. K. Toxic Effects of Chromium on Germinating Seedlings and Potato Tuber Slices. **Biochem. Physiol. Pflanzen**, v. 171, p. 235 - 238, 1977.

OFFENBACHER, E. G.; SPENCER, H.; DOWLING, H. J.; PI-SUNIER, F. X. Metabolic Chromium Balances in Men. **American Journal of Clinical Nutrition**, v. 44, p. 77 - 82, 1986

OLIVEIRA, E. L. E.; PARIZOTTO, M. L. V. **Características e Uso de Fertilizante do Esterco de Suíno**. Circular IAPAR n° 83, 1994.

OSGOOD, M. J. Introduction to Leather Finishing. **PLTJ**, Northallerton, p. 59 - 70, jan-mar. 1990.

PEREIRA NETO, J. T. Conceitos Modernos de Compostagem. **Revista de Engenharia Sanitária**, Rio de Janeiro, v. 28, n. 2, p. 104 - 109, abr-jun. 1989.

\_\_\_\_\_. Conceitos Modernos de Compostagem. In: Técnicas de Tratamento de Resíduo Domiciliar Urbano. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Belo Horizonte, v. 1, p. 77 - 92, 1992.

\_\_\_\_\_. Manual de Compostagem – Processo de Baixo Custo. **Fundos das Nações Unidas para a Infância**, Belo Horizonte, p. 56, 1996.

POPOVA, A. A. **Effect of Mineral and Organic Fertilizers on the Status of Heavy Metals in Soils**. Scripta Technica, 1991.

PRÜEB, A. **Mobile (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> – Extractable) Chromium and Other Trace Elements in Soils Based on the Standard DIN 19730**. UMEG - Gesellschaft Umweltmessungen, 2000.

RAIJ V. B.; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. **Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais**. Instituto Agrônômico de Campinas - SP, 2001.

RAMEH, C. A. S. Projeto de uma Usina de Compostagem. **Engenharia Sanitária**, v. 2, p. 201 - 203, 1981.

RIBEIRO, K. C. R. **Hidrólise de Resíduo de Couro Curtido ao Cromo**. 2003. 81 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Faculdade de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, 2003.

RICHARD, F. C.; BOURG, A. C. M. Aqueous Geochemistry of Chromium: a Review. **Water Research**, v. 7 e 25, p. 807 - 816, 1991.

RICHARD, T. L. Composting Wastes Solid Municipal. **Biologic Process. Biomass & Bioenergy**, v. 3, n. 3, 1992.

RODRIGUES, A. L. M.; ANGHINONI, M. C. M.; GIANELLO, C.; TEDESCO, M. J. **Critérios para Disposição de Resíduos Sólidos de Curtume no Solo**. In: CONGRESSO DA UNIÃO, 1993.

SÁ, A. Controle da Poluição Ambiental em Lixadeiras de Couro. **Revista do Couro: ABQTIC**, Estância Velha, p. 49 - 52, set-out. 1991.

SÁPIRAS, A. Principais Mecanismos e Diretrizes do Engraxe de Couros. **Revista do Couro: ABQTIC**, Estância Velha, p. 63 - 64, ago-set. 1998.

SCHALCH, V.; RESENDE, M. O. de. O Processo de Compostagem do Lixo e sua Relação com a Qualidade do Adubo. **Revista Biologia**, p. 44 – 47, out-dez. 1991.

SCHANACK, P. Avanços São Limitados: Falta Gerência Capacitada. **Tecnicouro**, Novo Hamburgo, n. 92, p. 5 - 8, janeiro 1993.

SCHNEIDER, V. E.; BETTIN, F.; PARISE JUNIOR, F. Situação das Indústrias Galvânicas na Região Nordeste do Estado do Rio Grande do Sul Quanto ao Passivo Ambiental de Lodos de Estações de Tratamento de Efluentes. In: CONGRESSO LATINOAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 27, 2000, Porto Alegre. **Anais**. Porto Alegre: AIDIS, 2000. 1 CD-ROM. **Anais**.

SERRANO, C. L.; MAUTONE, A.; ROCHA, E. C. Estudo da Utilização de Serragem de Couro Curtido ao Cromo como Carga de Enchimento do Desempenho de Composições Elastoméricas para Solado. In: CONGRESSO DA UNIÃO INTERNACIONAL DOS QUÍMICOS DA INDÚSTRIA DO COURO, 22, 1993, Porto Alegre. **Anais**. Porto Alegre: Associação das Indústrias de Curtume do Rio Grande do Sul, v. 2, p. 485 – 489, 1994

SERRANO, C. L. R.; REICHERT, I. K.; METZ, L. EMÍLIA, G. **Levantamento dos Resíduos Sólidos pela Indústria Calçadista**. Novo Hamburgo, 2000.

SHEN, T. T. **Industrial Pollution Prevention**. New York: Springer, 1995.

SHWARTZ, K.; MERTZ, W. A Glucose Tolerance Factor and Its Differentiation From Factor 3. **Archivis of Biochemistry and Biophysics**, v. 72, p. 515 – 518, 1957.

SHWARTZ, K.; MERTZ, W. Chromium III and the Glucose Tolerance Factor. **Archivis of Biochemistry and Biophysics**, v. 85, p. 292 – 295, 1959.

SIMONCINI, A; RUSSO, A. Tratamento Térmico Misto di Fanghi e Residui Solidi Conciari per la Preparazione de Composts de Base per la Produzione de Fertilizzanti. **Cuoio Pelli Materie Conciante - CPMC**, Napoli, n. 2, p. 143 - 149, 1983.

SIMONCINI, A. Rebaixamento Contínuo: Uma Possibilidade Concreta. **Revista do Couro: ABQTIC**, Estância Velha, p. 49 - 52, set-out. 1991.

SOUZA, M. L. P., ANDREOLI, C. V., AMARAL, M. B. e DOMASZAK, S. C. Levantamento Preliminar dos Teores de Metais Pesados em Alguns Solos do Paraná. **Sanare**, Curitiba, v. 5, n. 5, p. 68 - 75, 1996.

SPIER, K. F.; WESTHAUSER, J. B. Aproveitamento de Resíduos Sólidos Curtidos ao Cromo. **Revista do couro: ABQTIC**, Estância Velha, p. 32 – 33, 1994.

SUMÁRIO EXECUTIVO. **Estrutura da Indústria de Curtumes Européia**. Disponível em: <[www.iambiente.pt/ngt\\_server/ngtifs/iFileDialog.jsp?path=/](http://www.iambiente.pt/ngt_server/ngtifs/iFileDialog.jsp?path=/)>. Acesso em: 2006.

TAYLOR, M. M.; DIEFENDORF, E. J.; MARNER, W. N. Eficiência da Solubilização Enzimática de Serragens Cromadas Influenciadas pela Seleção de Agentes Indutores de Alcalinidade. **Revista do Couro**: ABQTIC, Estância Velha, Junho 1992.

TECNICOURO. **No setor de Couros e Calçados o Volume de Lixo é Enorme**. Novo Hamburgo, v. 11, n. 7, p. 22 – 26, 1984.

TEIXEIRA, E. N. Resíduos Sólidos: Minimização e Reaproveitamento Energético. In: SEMINÁRIO NACIONAL SOBRE REUSO/RECICLAGEM DE RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS, 2000, São Paulo. **Anais**. São Paulo: CETESB, 2000.

THEOPOLD, K. H. Chromium: Inorganic & Coordination Chemistry. In **Encyclopedia of Inorganic Chemistry**, R. B. King ed., Wiley: New York, v. 2, p. 666 – 678, 1994.

TOMÉ, J. B. J. **Manual para Interpretação de Análise do Solo**. Ed Agropecuária. Guaíba, 1997.

TRONCONI, P. A.; VALOTA, R.; AGOSTINELLI, M.; RAMPI, F. **Pianeta in Prestito. Energia, Entropia, Economia**. Poggio: Editora Macroedizioni, 1991.

TSUTIYA, M. T.; COMPARINI, J. B. S.; PEDRO, A.; HESPANHOL, I.; CARVALHO, P. de C. T.; MELFI, A. J.; MELO, W. J.; MARQUES, M. O. **Biossólidos na Agricultura**. 1. ed. São Paulo: SABESP, 2001.

TURNER, M. A.; RUST, R. H. Effect of Chromium on Growth and Mineral Nutrition ou Soybeans. **Soil Science Society American Proceeding**, v. 35, p. 755 – 758, 1971.

UEDA K.; KOBAYASHI, M.; TAKAHASHI, E. Effect of Chromate and Organic Amendments on the Composition and Activity of the Microorganism Flora. **Soil Science and Plant Nutrition**, v. 34, p. 233 – 240, 1988.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO. **Segunda Lei da Termodinâmica**. Disponível em: <[http://www.biof.ufrj.br/fisbio/bmw128/Biof\\_Apost\\_2.pdf](http://www.biof.ufrj.br/fisbio/bmw128/Biof_Apost_2.pdf)>. Acesso em: 01 de dezembro de 2006.

USPHS - UNITED STATES PUBLIC HEALTH SERVICE. **Toxicological Profile for Chromium**. On CD-ROM. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. U.S. Public Health Service USPHS (1998). 8th Report on Carcinogens 1998 Summary, 1997.

VALENTE, A. R.; PERES, M. J.; AGUIAR, J. L.; TAVARES, T.; FERREIRA, M. J. **Incorporação de Resíduos da Indústria do Calçado em Produtos Cerâmicos de Construção**. Capacitação Profissional Escola do Homem do Campo. SENAR. Disponível em: <<http://www.paginarural.com.br/reportagens.asp>>. Acesso em: 2006.

VALE, A. T.; SABLÓWSKI, A. R. M. Fluxo de Energia e de Massa na Análise de Eficiência da Linha de Produção de uma Serraria de Pequeno Porte. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 16, n. 2, p. 213 - 223, 2006.

VALLE, Cyro Eyer. **Qualidade Ambiental: O Desafio de Ser Competitivo Protegendo o Meio Ambiente**. Como se preparar para as normas ISO 14.000. São Paulo: Pioneira, 1995.

WALLACH, S. Clinical and Biochemical Aspects of Chromium Deficiency. **Journal of the American College of Nutrition**, v. 4, p. 107 – 120, 1985.

WILEY, J. **Organic Waste Recycling**. Asia Institute of Technology. Bangkok: Thailand, 1989.

WIKIPÉDIA. **Enciclopédia livre**. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/wiki>>. Acesso em: março 2006.

## **ANEXOS**

## ANEXO I: Resultados de análise dos Adubos Brasileiro, Italiano e do Brasileiro de Couros Adequados para Luvas



INSTITUTO AGRÔNOMICO  
Centro de P&D de Solos e Recursos Ambientais  
Qualidade do Solo

Av. Barão de Itapura, 1481  
Caixa Postal 28  
13001-970 Campinas, SP  
Fone/Fax (019) 3231 -5422 R.170

### RESULTADOS DE ANÁLISE DE RESÍDUOS <sup>(1)</sup>

Interessado: Elizete M. P. Ribeiro  
Amostra(s) recebida(s) em: 07/11/2005  
Data da amostragem: 11/2005  
Amostra(s) coletada(s): pelo interessado

| Identificação do laboratório: | 972/05                 | Amostra                   |                      |
|-------------------------------|------------------------|---------------------------|----------------------|
|                               |                        | 973/05                    | 974/05               |
| Identificação do interessado: | Italiana               | WetBlu:<br>apara de couro | Retalho das<br>luvas |
| Parâmetro                     | Unidade <sup>(2)</sup> |                           |                      |
| pH (em água)                  | 4,1                    | 3,4                       | 4,2                  |
| Umidade                       | % (m/m)                | 1,8                       | 3,1                  |
| Sólidos voláteis              | % (m/m)                | 90,9                      | 90,9                 |
| CTC                           | mmol/kg                | 440                       | 311                  |
| Carbono orgânico              | g/kg                   | 511                       | 476                  |
| Nitrogênio total              | g/kg                   | 125                       | 141                  |
| Nitrogênio, amoniacal         | mg/kg                  | 2180                      | 1774                 |
| Nitrogênio, nitrato-nitrito   | mg/kg                  | 47,0                      | 24,7                 |
| Fósforo                       | g/kg                   | 0,86                      | 0,70                 |
| Potássio                      | mg/kg                  | 66,6                      | 217                  |
| Cálcio                        | g/kg                   | 1,6                       | 1,3                  |
| Enxofre                       | g/kg                   | 10,6                      | 9,1                  |
| Magnésio                      | g/kg                   | 0,32                      | 0,27                 |
| Boro                          | mg/kg                  | 16,2                      | ND <sup>(3)</sup>    |
| Cobre                         | mg/kg                  | 28,5                      | 38,8                 |
| Ferro                         | mg/kg                  | 872                       | 5905                 |
| Manganês                      | mg/kg                  | 8,1                       | 32,8                 |
| Molibdênio                    | mg/kg                  | ND <sup>(3)</sup>         | ND <sup>(3)</sup>    |
| Zinco                         | mg/kg                  | 64,9                      | 107,4                |
| Sódio                         | mg/kg                  | 7281                      | 9995                 |
| Alumínio                      | mg/kg                  | 276                       | 170                  |
| Arsênio                       | mg/kg                  | ND <sup>(3)</sup>         | ND <sup>(3)</sup>    |
| Cádmio                        | mg/kg                  | ND <sup>(3)</sup>         | ND <sup>(3)</sup>    |
| Chumbo                        | mg/kg                  | ND <sup>(3)</sup>         | ND <sup>(3)</sup>    |
| Cromo total                   | mg/kg                  | 21085                     | 18545                |
| Mercúrio                      | mg/kg                  | ND <sup>(3)</sup>         | ND <sup>(3)</sup>    |
| Níquel                        | mg/kg                  | 2,8                       | 1,5                  |
| Selênio                       | mg/kg                  | ND <sup>(3)</sup>         | ND <sup>(3)</sup>    |

(1) Método empregado para metais: SW 3051, EPA – U.S., determinação por ICP-AES; para Nitrogênio total: Kjeldahl; Nitrogênio amoniacal: destilação por arraste a vapor; umidade e sólidos voláteis: perda de massa a 60 e 500 °C, respectivamente; Carbono orgânico: digestão com dicromato, Fluoreto: fusão com soda e determinação com eletrodo ion seletivo.

(2) Todos os valores de concentração são dados com base na matéria seca.

(3) Não detectado, concentrações menores do que 1,0 mg/kg.

Campinas, 24 de novembro de 2005.

*Aline Renée Coscione*  
Dra. Aline Renée Coscione

IAC – CPD de Solos e Recursos Ambientais  
Pesquisadora Científica  
RS 12.983.123-01

## ANEXO II: Resultados de análise do Adubo Brasileiro



**INSTITUTO AGRÔNOMO**  
**Centro de P&D de Solos e Recursos Ambientais**  
**Qualidade do Solo**

Av. Barão de Itapura, 1481  
 Caixa Postal 28  
 13001-970 Campinas, SP  
 Fone/Fax (019) 3231 -5422 R.170

No. QS 0287/2006

## BOLETIM DE ANÁLISE

**Dados do Interessado:**

Elisete M. P. Ribeiro  
 R. Araldo L. Sandaline, 675, Turvo – SC  
 CEP 88930-000

**Dados da amostra:**

**Produto: Lodo**  
 Amostra(s) recebida(s) em: 11/01/2006  
**Identificação do Interessado: adubo brasileiro**  
 Amostra(s) coletada(s): pelo interessado

## RESULTADOS ANALÍTICOS

|                               |                        | Lo 02/06          | Data do<br>ensaio |
|-------------------------------|------------------------|-------------------|-------------------|
| Identificação do laboratório: |                        |                   |                   |
| Parâmetro                     | Unidade <sup>(1)</sup> |                   |                   |
| pH (em água)                  |                        | 3,5               | 13/01/2006        |
| Umidade                       | % (m/m)                | 7,5               | 16/01/2006        |
| Sólidos voláteis              | % (m/m)                | 87,8              | 17/01/2006        |
| Carbono orgânico              | g de C/kg              | 377               | 16/01/2006        |
| Nitrogênio total              | g de N/kg              | 137               | 18/01/2006        |
| Nitrogênio, amoniacal         | mg de N/kg             | 2596              | 19/01/2006        |
| Nitrogênio, nitrato-nitrito   | mg de N/kg             | 39,0              | 19/01/2006        |
| Fósforo                       | mg de P/kg             | 0,18              | 25/01/2006        |
| Potássio                      | g de K/kg              | 71,0              | 18/01/2006        |
| Cálcio                        | g de Ca/kg             | 1,3               | 25/01/2006        |
| Enxofre                       | g de S/kg              | 10,4              | 25/01/2006        |
| Magnésio                      | g de Mg/kg             | 2,0               | 25/01/2006        |
| Boro                          | mg de B/kg             | ND <sup>(2)</sup> | 25/01/2006        |
| Cobre                         | mg de Cu/kg            | 207               | 25/01/2006        |
| Ferro                         | mg de Fe/kg            | 2693              | 25/01/2006        |
| Manganês                      | mg de Mn/kg            | 6,9               | 25/01/2006        |
| Molibdênio                    | mg de Mo/kg            | ND <sup>(2)</sup> | 25/01/2006        |
| Zinco                         | mg de Zn/kg            | 18,5              | 25/01/2006        |
| Sódio                         | mg de Na/kg            | 16270             | 18/01/2006        |

Este boletim de análises só pode ser reproduzido por inteiro e sem nenhuma alteração.  
 Os resultados desta análise referem-se tão somente à amostra encaminhada.

1/2

## ANEXO II: Resultados de análise do Adubo Brasileiro - Cont...



**INSTITUTO AGRONÔMICO**  
**Centro de P&D de Solos e Recursos Ambientais**  
**Qualidade do Solo**

Av. Barão de Itapura, 1481  
 Caixa Postal 28  
 13001-970 Campinas, SP  
 Fone/Fax (019) 3231 -5422 R.170

No. QS 0287/2006

**BOLETIM DE ANÁLISE**  
**RESULTADOS ANALÍTICOS**

| Identificação do laboratório: |                        | Lo 02/06          | Data do ensaio |
|-------------------------------|------------------------|-------------------|----------------|
| Parâmetro                     | Unidade <sup>(1)</sup> |                   |                |
| Alumínio                      | mg de Al/kg            | 44,2              | 25/01/2006     |
| Arsênio                       | mg de As/kg            | 5,6               | 25/01/2006     |
| Cádmio                        | mg de Cd/kg            | ND <sup>(2)</sup> | 25/01/2006     |
| Chumbo                        | mg de Pb/kg            | 13,8              | 25/01/2006     |
| Cromo total                   | mg de Cr/kg            | 23745             | 25/01/2006     |
| Mercúrio                      | mg de Hg/kg            | ND <sup>(2)</sup> | 25/01/2006     |
| Níquel                        | mg de Ni/kg            | ND <sup>(2)</sup> | 25/01/2006     |
| Selênio                       | mg de Se/kg            | ND <sup>(2)</sup> | 25/01/2006     |

**LEGENDAS**

(1) Resultados expressos na amostra em base seca.

(2) Não detectado, concentrações menores do que 1,0 mg/kg.

**MÉTODO DE ENSAIO**

Para metais: US-EPA, SW-846, método 3051, com determinação por fotômetro de chama para Na e K, para os demais metais determinação por ICP-AES.

Para Nitrogênio total: método Kjeldahl;

para Nitrogênio amoniacal, nitrato e nitrito: destilação por arraste a vapor,

para Carbono orgânico: digestão com dicromato e determinação volumétrica, segundo métodos descritos em Raij et al. (editores), "Análise química para avaliação da Fertilidade em Solos Tropicais", 2001

Para Umidade e Sólidos voláteis: perda de massa a 60 e 500 °C, respectivamente;

Para pH, determinação em extrato aquoso na proporção 1: 5 (resíduo:água)

Campinas, 28 de agosto de 2006.

**Dra. Aline Renée Coscione**  
 IAC - CPD de Solos e Recursos Ambientais  
 Pesquisadora Científica  
 CRQ IV - 04238186

final do boletim

2/2

Este boletim de análises só pode ser reproduzido por inteiro e sem nenhuma alteração.  
 Os resultados desta análise referem-se tão somente à amostra encaminhada.



## ANEXO III: Confirmação de compra de toda a produção pela indústria LICOA



Gent.le Prof.ssa  
POSSAMAI ELIZETE  
Fax/ 0055-51-36518844

Foggio Rusco, 17.01.06

Come abbiamo scritto nella ns.del 24.11,  
confermiamo che tutta la produzione che farete di concime  
organico da idrolisi di ritagli di pelle (tons.6.000 annue)  
per cinque anni sarà da noi ritirata per destinarla al mer-  
cato europeo.

Quanto sopra però subordinato all'acquisto da parte Vs.del  
ns.impianto completo del quale garantiamo lã corretta in-  
stallazione e messa in marcia.

Queste condizioni sono necessarie poichè un'altra Azienda  
è interessata al ns.impianto, ma non vuole occuparsi della  
vendita del concime prodotto.

Ci è gradita l'occasione per porgerVi distinti saluti.

**L.I.C.O.A. s.a.s.**

(Amministratore Benfatti Luigi)

## ANEXO IV: Laudo de análise do teor de cromo hexavalente (PROAMBIENTE)



Coordenação Técnica:  
Marco Antonio Daxheimer

## LAUDO DE ANÁLISE - nº 734/2006

Cliente: JGB - EQUIPAMENTOS DE SEGURANÇA S/A  
Solicitante: Sr. Emerson  
Endereço: RUA JGB, 113, RS 401 - KM 23  
Cidade: SÃO JERÔNIMO/RS

### Dados da Amostra

Identificação: Adubo Orgânico  
Recebimento: 24/01/2006 às 16:30 H.

### Dados da Coleta

Responsável: Interessada

## RESULTADOS FÍSICO-QUÍMICOS

|   |               |                           |
|---|---------------|---------------------------|
| Cromo Hexavalente<br><i>DIN53314 (Espectrofotometria)</i> | não detectado | 0,012 mg/kg<br>25/01/2006 |
|---|---------------|---------------------------|

Legenda: PI = Procedimento Interno

Porto Alegre, 26 de janeiro de 2006.

  
Rejane de Abreu  
Gerente Química  
CRQ Nº 0540413

Os resultados acima se referem somente a amostra ensaiada.  
Este laudo só pode ser reproduzido na sua íntegra. A reprodução parcial somente com autorização do emitente.

**ANEXO V: Laudo de análise do teor de potássio (PROAMBIENTE)****LAUDO DE ANÁLISE - nº 3949/2006**

Cliente: JGB - EQUIPAMENTOS DE SEGURANÇA S/A

Solicitante: Sr. Emerson R. da Silva

Endereço: RUA JGB, 113, RS 401 - KM 23

Cidade: SÃO JERÔNIMO/RS

Dados da Amostra

Identificação: Cinzas

Recebimento: 20/04/2006 às 11:00 H.

Dados da Coleta

Responsável: Interessada

**RESULTADOS FÍSICO-QUÍMICOS**

| Parâmetro<br>Método/Norma  | Resultado/Unidade | Limite de Detecção<br>Data do Ensaio |
|--|-------------------|--------------------------------------|
| Potássio<br>PI-POP-Q037 (Espectrofotometria de Absorção Atômica) | 4351,5 mg/kg      | 0,016 mg/kg<br>24/04/2006            |

Legenda: PI = Procedimento Interno



Porto Alegre, 24 de abril de 2006.

Rejane de Abreu  
Gerente Química  
CRQ Nº 0540413

Os resultados acima se referem somente a amostra ensaiada.  
Este laudo só pode ser reproduzido na sua íntegra. A reprodução parcial somente com autorização do emitente.

## ANEXO VI: Resultados de análise do Adubo Italiano



INSTITUTO AGRÔNOMICO  
Centro de P&D de Solos e Recursos Ambientais  
Qualidade do Solo

Av. Barão de Itapura, 1481  
Caixa Postal 28  
13001-970 Campinas, SP  
Fone/Fax (019) 3231 -5422 R.170

RESULTADOS DE ANÁLISE DE LODO <sup>(1)</sup>

Interessado: Elisete M. P. Ribeiro  
R. Araldo L. Sandaline, 675, Turvo – SC  
CEP 88930-000

Amostra(s) recebida(s) em: 11/01/2006

Identificação do Interessado: adubo italiano

Amostra(s) coletada(s): pelo interessado

| Identificação do laboratório: |                        | Lo 01/06          | Amostra |
|-------------------------------|------------------------|-------------------|---------|
| Parâmetro                     | Unidade <sup>(2)</sup> |                   |         |
| pH (em água)                  |                        | 4,1               |         |
| Umidade                       | % (m/m)                | 5,0               |         |
| Sólidos voláteis              | % (m/m)                | 91,1              |         |
| Carbono orgânico              | g/kg                   | 451               |         |
| Nitrogênio total              | g/kg                   | 123               |         |
| Nitrogênio, amoniacal         | mg/kg                  | 1095              |         |
| Nitrogênio, nitrato-nitrito   | mg/kg                  | 688               |         |
| Fósforo                       | g/kg                   | 0,79              |         |
| Potássio                      | mg/kg                  | 97,5              |         |
| Cálcio                        | g/kg                   | 2149              |         |
| Enxofre                       | g/kg                   | 8,6               |         |
| Magnésio                      | g/kg                   | 0,45              |         |
| Boro                          | mg/kg                  | 7,6               |         |
| Cobre                         | mg/kg                  | ND <sup>(3)</sup> |         |
| Ferro                         | mg/kg                  | 634               |         |
| Manganês                      | mg/kg                  | ND <sup>(3)</sup> |         |
| Molibdênio                    | mg/kg                  | ND <sup>(3)</sup> |         |
| Zinco                         | mg/kg                  | 27,0              |         |
| Sódio                         | mg/kg                  | 6535              |         |
| Alumínio                      | mg/kg                  | 149               |         |
| Arsênio                       | mg/kg                  | 4,9               |         |
| Cádmio                        | mg/kg                  | ND <sup>(3)</sup> |         |
| Chumbo                        | mg/kg                  | ND <sup>(3)</sup> |         |
| Cromo total                   | mg/kg                  | 24050             |         |
| Mercúrio                      | mg/kg                  | ND <sup>(3)</sup> |         |
| Níquel                        | mg/kg                  | ND <sup>(3)</sup> |         |
| Selênio                       | mg/kg                  | ND <sup>(3)</sup> |         |

(1) Método empregado para metais: SW 3051, EPA – U.S., determinação por ICP-AES; para Nitrogênio total: Kjeldahl; Nitrogênio amoniacal: destilação por arraste a vapor; umidade e sólidos voláteis: perda de massa a 60 e 500 °C, respectivamente; Carbono orgânico: digestão com dicromato, Fluoreto: fusão com soda e determinação com eletrodo íon seletivo.

(2) Todos os valores de concentração são dados com base na matéria seca.

(3) Não detectado, concentrações menores do que 1,0 mg/kg.

Campinas, 30 de janeiro de 2006.

*Aline Renée Coscione*  
Aline Renée Coscione

IAC – CPD de Solos e Recursos Ambientais  
Pesquisadora Científica  
CRQ IV - 04238186  
RS 12.983.123-01

## ANEXO VI: Resultados de análise do Adubo Italiano - Verso

## Valores de referência para concentração limite de metais no lodo

| Parâmetro   | Unidade | Cetesb <sup>(1)</sup> | IAP <sup>(2)</sup> | US-EPA <sup>(3)</sup> |
|-------------|---------|-----------------------|--------------------|-----------------------|
| Arsênio     | mg/kg   | 75                    | --                 | 41                    |
| Cádmio      | mg/kg   | 85                    | 20                 | 39                    |
| Chumbo      | mg/kg   | 840                   | 750                | 300                   |
| Cobre       | mg/kg   | 4300                  | 1000               | 1500                  |
| Cromo total | mg/kg   | --                    | 1000               | 1200                  |
| Mercúrio    | mg/kg   | 57                    | 16                 | 17                    |
| Molibdênio  | mg/kg   | 75                    | --                 | 18                    |
| Níquel      | mg/kg   | 420                   | 300                | 420                   |
| Selênio     | mg/kg   | 100                   | --                 | 36                    |
| Zinco       | mg/kg   | 7500                  | 2500               | 2800                  |

(1)Cetesb - SP, Norma P4.320 (1999). Valores baseados nos parâmetros estabelecidos pela US-EPA para lodo comum.

(2)Instituto Ambiental do Paraná –PR.

(3)US-EPA, Norma 40 CFR Part 503 (1993). Lodo de qualidade excepcional.

## ANEXO VII: Análise de substratos hortícolas

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
 FACULDADE DE AGRONOMIA  
 DEPARTAMENTO DE HORTICULTURA E SILVICULTURA  
 Laboratório de Biotecnologia - Análise de Substratos Hortícolas

**Interessado:** Elizete Ribeiro

**Data da entrega:** 23-08-2006

**Problema:** caracterização de substrato

**Amostra:** 975- Resíduo de curtume grosso

976- Resíduo de curtume triturado

| Amostra  | nº                                 | 975   | 976   |
|----------|------------------------------------|-------|-------|
| du       | (kg.m <sup>-3</sup> )              | 737   | 748   |
| ds       | (kg.m <sup>-3</sup> )              | 330   | 307   |
| ms       | (g.100g <sup>-1</sup> )            | 45    | 41    |
| ttss     | (kg.m <sup>-3</sup> )              | 20,02 | 17,34 |
| pH       | (H <sub>2</sub> O)                 | 2,79  | 2,93  |
| pt       | (m <sup>3</sup> .m <sup>-3</sup> ) |       |       |
| ea (10)  | (m <sup>3</sup> .m <sup>-3</sup> ) |       |       |
| afd      | (m <sup>3</sup> .m <sup>-3</sup> ) |       |       |
| ad       | (m <sup>3</sup> .m <sup>-3</sup> ) |       |       |
| at       | (m <sup>3</sup> .m <sup>-3</sup> ) |       |       |
| cra (10) | (m <sup>3</sup> .m <sup>-3</sup> ) |       |       |
| cra (50) | (m <sup>3</sup> .m <sup>-3</sup> ) |       |       |
| cra(100) | (m <sup>3</sup> .m <sup>-3</sup> ) |       |       |
| CTC (pH) | (me/dL)                            |       |       |
| Ce(1:10) | (dS m <sup>-1</sup> )              | 4,75  | 4,05  |

**d** = densidade (**u** = úmida; **s** = seca); **ms** = matéria seca (sólidos);

**ttss** = teor total de sais solúveis (como KCl)

**pt** = porosidade total; **ea** = espaço de aeração

**cra(10)** = capac. retenção água na pressão de sucção de 10 cm

**cra(50)** = capac. retenção água na pressão de sucção de 50 cm

**cra(100)** = capac. retenção água na pressão de sucção de 100 cm

**afd** = água facilmente disponível

**ad** = água disponível; **at** = água tamponante

**Ce** = Condutividade elétrica

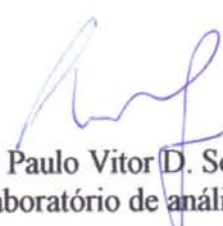
**Observações:** Média de duas repetições por amostra

As amostras passaram por peneira 4,75 mm

Dados dos ttss: 975- 20,01;20,22;21,68;18,15 976- 18,46;16,75;16,46;17,70

A curva de retenção de água foi feita mas não foi possível chegar a um resultado satisfatório, pois o material é impróprio nas condições em que foi recebido.

Porto Alegre, 08 de setembro de 2006

  
 Prof. Paulo Vitor D. Souza  
 Responsável Laboratório de análises de substratos

## ANEXO VIII: Resultados de análise da raspa e pó de couro wet blue proveniente da rebaixadeira

Cooperação Técnica:  
Marco Antonio Dexheimer



### LAUDO DE ANÁLISE - nº 9476/2006

Cliente: ELIZETE MARIA PASSAMAI RIBEIRO  
Endereço: RUA AROLDO LUIZ DANDOLINE, 675  
Cidade: TURVO/SC

#### Dados da Amostra

Identificação: Raspa e Pó de couro Wet-Blue provenientes da Rebaixadeira  
Recebimento: 21/08/2006 às 09:15H.

#### Dados da Coleta

Responsável: Interessada

### RESULTADOS FÍSICO-QUÍMICOS

| Parâmetro<br>Método/Norma  | Resultado / Unidade |                |                | Limite de Detecção<br>Data do Ensaio |
|--|---------------------|----------------|----------------|--------------------------------------|
| Carbono Orgânico<br><i>Combustão/Analyser Instrumental-ASTM D 5373/2002</i>                            | 14,88 %             | 14,90 %        | 14,88 %        | 0,01 %<br>28/08/2006                 |
| Cromo Hexavalente<br><i>DIN 53314 (Espectrofotometria)</i>   | não detectado       | não detectado  | não detectado  | 0,012 mg/kg<br>25/08/2006            |
| Cromo Trivalente<br><i>PI-POP-Q015 (Espectrofotometria)</i>  | 3,74 %              | 3,74 %         | 3,74 %         | 0,01 %<br>30/08/2006                 |
| Cromo em Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br><i>PI-POP-Q037 (Espectrofotometria de Absorção Atômica)</i> | 2,30 %              | 2,30 %         | 2,30 %         | 0,1 %<br>30/08/2006                  |
| Fósforo Total<br><i>PI-POP-Q030 (Espectrofotometria)</i>   | 65,0 mg/kg          | 65,5 mg/kg     | 65,8 mg/kg     | 0,01 %<br>29/08/2006                 |
| Nitrato<br><i>PI-POP-Q038 (Espectrofotometria)</i>   | 0,64 mg/kg          | 0,66 mg/kg     | 0,65 mg/kg     | 0,01 mg/kg<br>30/08/2006             |
| Nitrito<br><i>PI-POP-Q039 (Espectrofotometria)</i>   | não detectado       | não detectado  | não detectado  | 0,01 mg/kg<br>30/08/2006             |
| Nitrogênio Amoniacal<br><i>PI-POP-Q040 (Titulometria)</i>  | 0,42                | 0,43 %         | 0,42           | 0,01 mg/kg<br>29/08/2006             |
| Nitrogênio Total<br><i>PI-POP-Q041 (Digestão Kjeldhal/Titulometria)</i>                                | 7,45 %              | 7,46 %         | 7,45 %         | 0,8 mg/kg<br>29/08/2006              |
| Ph<br><i>PI-POP-Q050 (Potenciometria a 20°C)</i>   | 3,5                 | 3,5            | 3,4            | 0,016 mg/kg<br>24/08/2006            |
| Potássio<br><i>PI-POP-Q037 (Espectrofotometria de Absorção Atômica)</i>                                | 111,8 mg/kg         | 112,0 mg/kg    | 111,9 mg/kg    | 0,01 %<br>25/08/2006                 |
| Sólidos Voláteis<br><i>Gravimetria</i>   | inferior a 0,1      | inferior a 0,1 | inferior a 0,1 | 0,01 %<br>28/08/2006                 |
| Umidade<br><i>PI-POP-Q064 (Gravimetria)-ASTM D-95</i>  | 48,9 %              | 48,8 %         | 48,9 %         | 0,01<br>28/08/2006                   |

#### Legenda:

PI = Procedimento Interno

Rejane de Abreu  
Gerente Química  
CRQ Nº 0540413

Porto Alegre, 02 de outubro de 2006.

Os resultados acima se referem somente a amostra ensaiada.

Este laudo só pode ser reproduzido na sua íntegra. A reprodução parcial somente com autorização do emitente.

Página: 1 de 1 do L.A.: 9476/2006

## Diário Oficial da União - Seção 1

Nº 79, quarta-feira, 27 de abril de 2005

20 ISSN 1677-7042

### PORTARIA Nº 49, DE 25 DE ABRIL DE 2005

O SECRETÁRIO DE DEFESA AGROPECUÁRIA, SUBSTITUTO, DO MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, no uso da atribuição que lhe confere o art. 42, do Anexo I, do Decreto nº 5.351, de 21 de janeiro de 2005, e tendo em vista o que consta do Processo nº 21000.001052/2005-96, resolve:

Art. 1º Submeter à consulta pública, pelo prazo de 60 (sessenta) dias, o Projeto de Instrução Normativa que aprova os limites máximos de agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, metais pesados tóxicos, pragas e ervas daninhas admitidos nos fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes.

Art. 2º As respostas à consulta pública de que trata o art. 1º, uma vez tecnicamente fundamentadas, deverão ser encaminhadas por escrito para o seguinte endereço: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento/Secretaria de Defesa Agropecuária/Departamento de Fiscalização de Insumos Agrícolas/Coordenação de Fertilizantes, Inoculantes e Corretivos (MAPA/SDA/DFIA/CFIC) - Esplanada dos Ministérios, Bloco D, Anexo A, Sala 317 - CEP: 70.043-900 - Brasília/ DF - Fax (0XX61)224 2730 ou para [joseleal@agricultura.gov.br](mailto:joseleal@agricultura.gov.br) e [hideraldoj@agricultura.gov.br](mailto:hideraldoj@agricultura.gov.br).

Art. 3º Ao final do prazo estabelecido, a Coordenação de Fertilizantes, Inoculantes e Corretivos do Departamento de Fiscalização de Insumos Agrícolas articular-se-á visando à consolidação do texto final e publicação em caráter definitivo no Diário Oficial da União.

Art. 4º Esta Portaria entra em vigor na data de sua publicação.

INÁCIO AFONSO KROETZ

### ANEXO

#### PROJETO DE INSTRUÇÃO NORMATIVA SDA Nº, DE DE DE 2005.

O SECRETÁRIO SUBSTITUTO DE DEFESA AGROPECUÁRIA, DO MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, no uso da atribuição que confere o art. 42, do Anexo I, do Decreto nº 5.351, de 21 de janeiro de 2005, tendo em vista o disposto no Decreto nº 4.954, de 14 de janeiro de 2004, que regulamentou a Lei nº 6.894, de 16 de dezembro de 1980, e o que consta do Processo nº 21000.001052/2005-96, resolve:

Art. 1º Os fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes, para serem produzidos, importados ou comercializados, deverão atender aos limites estabelecidos nos Anexos I, II, III, IV, V, VI e VII desta Instrução Normativa no que se refere às concentrações máximas admitidas para agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, metais pesados tóxicos, pragas e ervas daninhas.

Parágrafo único. O material secundário obtido em processo industrial, para ser utilizado na agricultura, sem prejuízo do disposto no art. 16, do Anexo do Decreto nº 4.954, de 14 de janeiro de 2004, deverá atender aos limites definidos em legislações e normas específicas, sendo que, na ausência destas, aplicam-se os limites a que se refere o caput deste artigo.



Art. 2º Sem prejuízo do disposto no art. 16, do Anexo do Decreto nº 4.954, de 2004, quando for utilizado material secundário obtido em processo industrial na fabricação de fertilizantes, corretivos, condicionadores de solo, substratos para plantas ou biofertilizantes, sua entrada no estabelecimento produtor deverá ser acompanhada de documento que indique sua classificação, conforme Norma Brasileira da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT NBR 10004.

Parágrafo único. A solicitação de autorização para comercialização de material secundário de que trata o art. 16, do Anexo do Decreto nº 4.954, de 2004, deverá ser instruída com laudo de classificação, conforme ABNT NBR 10004.

Art. 3º Os estabelecimentos que produzam ou importem fertilizantes, corretivos, inoculantes ou biofertilizantes deverão manter controle periódico das matérias-primas e dos produtos no que se refere aos contaminantes previstos nesta Instrução Normativa.

Art. 4º Aos resultados analíticos obtidos, serão admitidas tolerâncias limitadas a 15% (quinze por cento) dos valores constantes dos Anexos I, II, III, IV, V, VI e VII.

Art. 5º Serão aplicadas as sanções previstas no Decreto nº 4.954, de 2004, aos infratores desta Instrução Normativa.

Art. 6º Os casos omissos e as dúvidas suscitadas na execução desta Instrução Normativa serão resolvidos pela Secretaria de Defesa Agropecuária.

Art. 7º Sem prejuízo do disposto no art. 17, do Anexo do Decreto nº 4.954, de 2004, os estabelecimentos produtores terão prazo de 180 (cento e oitenta) dias, a partir da data de publicação desta Instrução Normativa, para se adaptarem às exigências nela previstas.

Art. 8º Esta Instrução Normativa entra em vigor na data de sua publicação.

INACIO AFONSO KROETZ

### ANEXO I

#### LIMITES MÁXIMOS DE METAIS PESADOS TÓXICOS ADMITIDOS EM FERTILIZANTES MINERAIS QUE CONTENHAM O NUTRIENTE FÓSFORO

| Metal Pesado | Valor máximo admitido em miligrama por quilograma (mg/kg) por ponto percentual (%) de P2O5 * presente no fertilizante |
|--------------|---|
| Cádmio       | 0,75  |
| Chumbo       | 37,5  |

\* Calculado sobre o maior teor de P2O5 garantido ou declarado para fertilizante.

### ANEXO II

#### LIMITES MÁXIMOS DE METAIS PESADOS TÓXICOS ADMITIDOS EM FERTILIZANTES MINERAIS QUE CONTENHAM EXCLUSIVAMENTE MICRONUTRIENTES

| Metal Pesado | Valor máximo admitido em miligrama por quilograma (mg/kg) por ponto percentual (%) de micronutriente ou soma destes presentes no fertilizante | Valor máximo admitido em miligrama por quilograma (mg/kg) na massa total do fertilizante |
|--------------|---|--|
| Cádmio       | 15  | 150  |
| Chumbo       | 750   | 7.500  |
| Níquel       | 420   | 4.200  |

**ANEXO III**

LIMITES MÁXIMOS DE METAIS PESADOS TÓXICOS ADMITIDOS PARA OS FERTILIZANTES MINERAIS NÃO ESPECIFICADOS NO ANEXO I E ANEXO II

| Metal Pesado | Valor máximo admitido em miligrama por quilograma (mg/kg) na massa total do fertilizante |
|--------------|--|
| Cádmio       | 20   |
| Chumbo       | 100  |

**ANEXO IV**

LIMITES MÁXIMOS DE METAIS PESADOS TÓXICOS ADMITIDOS EM CORRETIVOS DE ACIDEZ, DE ALCALINIDADE, DE SODICIDADE E PARA SILICATO DE CÁLCIO, SILICATO DE MAGNÉSIO, CARBONATO DE CÁLCIO E MAGNÉSIO E ESCÓRIA SILICATADA

| Metal Pesado | Valor máximo admitido em miligrama por quilograma mg/kg) |
|--------------|--|
| Cádmio       | 20   |
| Chumbo       | 1.000  |

**ANEXO V**

LIMITES MÁXIMOS DE CONTAMINANTES ADMITIDOS EM SUBSTRATO PARA PLANTAS

| Contaminante   | Valor máximo admitido   |
|--|---|
| Alumínio - milimol de carga por decímetro cúbico (mmolc /dm <sup>3</sup> )                                       | 1   |
| Sementes ou qualquer material de propagação de ervas daninhas  | 0,5 plantas por litro, avaliado em teste de germinação                                    |
| Fungos fitopatogênicos dos gêneros <i>Fusarium</i> , <i>Phytophthora</i> , <i>Pythium</i> e <i>Rhizoctonia</i> * | Ausência de unidade formadora de colônia UFC), analisado por diluição e contagem em placa |

**ANEXO VI**

LIMITES MÁXIMOS DE CONTAMINANTES ADMITIDOS EM FERTILIZANTES ORGÂNICOS DA CLASSE D E CONDICIONADORES DE SOLO

| contaminante  | Valor máximo admitido |
|---|-----------------------|
| Cádmio (mg/kg)  | 8                     |
| Chumbo (mg/kg)  | 375                   |
| Mercúrio (mg/kg)  | 2,5                   |
| Níquel (mg/kg)  | 175                   |
| Cromo (mg/kg)   | 500                   |
| Coliformes fecais - número mais provável por grama de sólidos totais (NMP/g ST)*      | 1.000                 |
| Ovos viáveis de helmintos - número por quatro gramas de sólidos totais (n° em 4g ST)* | 1                     |
| <i>Salmonella</i> sp número mais provável por grama de sólidos totais (NMP/g ST)*     | 3                     |

\*Limite aplicável aos condicionadores de solo apenas quando o produto contiver material de origem orgânica.

## ANEXO VII

LIMITES MÁXIMOS DE CONTAMINANTES ADMITIDOS EM FERTILIZANTES  
ORGÂNICOS DAS CLASSES A, B E C

| Contaminante   | Valor máximo admitido |
|--|-----------------------|
| Cádmio (mg/kg)   | 3                     |
| Chumbo (mg/kg)   | 150                   |
| Mercúrio (mg/kg)   | 1                     |
| Níquel (mg/kg)   | 70                    |
| Cromo (mg/kg)  | 200                   |
| Coliformes fecais - número mais provável por grama de sólidos totais (NMP/g ST)      | 1.000                 |
| Ovos viáveis de helmintos - número por quatro gramas de sólidos totais (n° em 4g ST) | 1                     |
| <i>Salmonella</i> sp número mais provável por grama de sólidos totais (NMP/g ST)     | 3                     |

## ANEXO X: Cálculo das medidas dos erros

O método mais utilizado e aceito nas literaturas é o conhecido método de Kleine e McClintock.

As nomenclaturas utilizadas para o cálculo da medida do erro são:

→  $\Delta Z$  = o erro do resultado

→  $X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$  = os erros das variáveis independentes.

Sendo:

$$\Delta Z = f(X_1, X_2, X_3, \dots, X_n) \quad (10.1)$$

Então temos:

$$\Delta Z = \sqrt{\left(\frac{\partial Z}{\partial X_1} X_1\right)^2 + \left(\frac{\partial Z}{\partial X_2} X_2\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial Z}{\partial X_n} X_n\right)^2} \quad (10.2)$$

Ou ainda:

$$\Delta Z = \sqrt{\sum_{n=1}^q \left(\frac{\partial Z}{\partial X_n} \Delta X_n\right)^2} \quad (10.3)$$

### Cálculo do erro da medida do volume e a densidade da autoclave

Calcular a medida do erro do volume da autoclave de formato esférico, que foi montada com uma de chapa de aço de carbono de 3/16 de uma polegada de espessura, contendo seiscentos milímetros de diâmetro externo. O erro da medida da trena utilizada para a medição é de  $\pm 0,1$  cm/m.

Então:

Diâmetro para o cálculo da medida do erro do volume:

$$100 \text{ cm} \rightarrow 0,1 \text{ cm}$$

$$60 \text{ cm} \rightarrow X \text{ cm}$$

Logo, o erro do diâmetro da autoclave é de 0,06 cm

$$DA = (600\text{mm} - \text{espessura da chapa}) \pm 0,06 \text{ cm}$$

$$DA = \left(60 - 2 \cdot \frac{3}{16} \times 2,5\right) \text{ cm} \pm 0,06 \text{ cm}$$

$$DA = (60 - 0,9375) \text{ cm} \pm 0,06 \text{ cm}$$

$$DA = 59,06 \text{ cm} \pm 0,06 \text{ cm}$$

$$DA = (59,06 \pm 0,06) \text{ cm}$$

Para o cálculo do raio (r) interno tem-se:

$$r = \frac{DA}{2}$$

Fórmula para calcular o volume da autoclave:

Onde: 
$$VA = \frac{4}{3} \times \pi \times r^3$$

VA = volume da autoclave

$$\pi = 3,141592654$$

r = raio interno da autoclave

Logo obtem-se:

$$VA = \frac{4}{3} \times 3,141592654 \times (29,53125)^3$$

$$VA = 107878,30 \text{ cm}^3$$

O erro da medida do volume total da autoclave (EVA<sub>t</sub>) foi calculado com o seu respectivo erro. Aplicando a expressão (10.2), derivou-se em função do raio, então:

$$\frac{\partial(VA)}{\partial r} = 3 \frac{4}{3} \pi \times r^2$$

Logo:

$$\frac{\partial(VA)}{\partial r} = 4\pi r^2 = 10959,06 \text{ cm}^2$$

$$\Delta Z = \sqrt{\left(\frac{\partial Z}{\partial X_1} X_1\right)^2 + \left(\frac{\partial Z}{\partial X_2} X_2\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial Z}{\partial X_n} X_n\right)^2}$$

$$\Delta(EVA_t) = \sqrt{\left(\frac{\partial(VA)}{\partial r} 0,06 \text{ cm}\right)^2}$$

$$\Delta(EVA_t) = \sqrt{(10959,06 \text{ cm}^2 \times 0,06 \text{ cm})^2}$$

$$\Delta(EVA_t) = 657,54 \text{ cm}^3$$

Transformando a medida este erro (EVA<sub>t</sub>) em percentual e aplicando a regra de três, tem-se:

$$100\% \rightarrow 107878,30 \text{ cm}^3$$

$$X \rightarrow 657,54 \text{ cm}^3$$

$$X = 0,61\%$$

Desta forma, obtém-se o volume total da autoclave (VAt) com a margem da medida de erro de 0,061%.

$$V_{At} = 107878,30 \text{ cm}^3 + 657,54 \text{ cm}^3 \quad \text{ou} \quad V_{At} = 107878,30 \text{ cm}^3 - 657,54 \text{ cm}^3$$

Isto é:

$$V_{At} = 108535,84 \text{ cm}^3 \quad \text{ou} \quad V_{At} = 107220,76 \text{ cm}^3$$

Ainda em litros:

$$V_{At} = 108,53 \text{ litros} \quad \text{ou} \quad V_{At} = 107,23 \text{ litros}$$

Com esses dados foi calculada a densidade ou a massa volumétrica da autoclave.

A quantidade de massa existente num dado volume é chamada densidade, isto é:

$$d = \frac{m}{v}$$

Onde:

d = densidade (kg/l)

m = massa amostral(kg)

v = volume amostral(litros)

Então:

$$d = \frac{13 \text{ kg}}{108,53 \text{ litros}} \quad \text{ou} \quad d = \frac{13 \text{ kg}}{107,22 \text{ litros}}$$

$$d = 0,12 \text{ kg/L}$$

### **Cálculo do erro das medidas do volume e a densidade do secador**

Para calcular o erro do volume do secador foi utilizada Expressão (10.2). O secador foi montado com uma de chapa de aço carbono de 12 milímetros de espessura e apresenta a forma cilíndrica de 6 metros de comprimento, com 33 centímetros de diâmetro. O erro da trena utilizada para fazer a medição é de  $\pm 0,1$  cm/m.

O comprimento do secador com a sua respectiva medida de erro:

$$1 \text{ m} \rightarrow 0,1 \text{ cm}$$

$$6 \text{ m} \rightarrow X \text{ cm}$$

Então:

$$X = 0,6 \text{ cm}$$

A medida do comprimento com a medida do erro.

$$\text{Comprimento (H)} = (600 \pm 0,6) \text{ cm}$$

A medida do diâmetro com o seu respectivo erro:

$$\begin{aligned} 100 \text{ cm} &\rightarrow 0,1 \text{ cm} \\ 33 \text{ cm} &\rightarrow X \text{ cm} \\ X &= 0,03 \text{ cm} \end{aligned}$$

A medida do diâmetro interno do secador com a sua respectiva medida do erro:

$$DS = (33 \text{ cm} - \text{espessura da chapa}) \pm 0,03 \text{ cm}$$

$$DS = (33 - 2 \cdot 1,2) \text{ cm} \pm 0,03 \text{ cm}$$

$$DS = (33 - 2,4) \text{ cm} \pm 0,03 \text{ cm}$$

$$DS = 30,6 \text{ cm} \pm 0,03 \text{ cm}$$

$$DS = (30,6 \pm 0,03) \text{ cm}$$

Para o cálculo da medida do raio interno tem-se (r):

$$r = \frac{DS}{2}$$

$$r = \frac{30,6}{2}$$

$$r = (15,3 \pm 0,03) \text{ cm}$$

Fórmula para calcular a medida do volume do secador:

$$VS = \frac{\pi}{4} \times (DS)^2 \times H$$

Onde:

VS = volume do secador

$$\pi = 3,141592654$$

DS = diâmetro interno do secador

Logo tem-se:

$$VS = \frac{\pi}{4} \times (30,6)^2 \times 600$$

$$VS = 441249,25 \text{ cm}^3$$

Para calcular o erro da medida do volume total da autoclave (EVSt), foi aplicada a

expressão (10.2). Deriva-se a fórmula do volume em relação ao diâmetro então:

$$\frac{\partial(VS)}{\partial DS} = \frac{2 \times \pi \times DS \times H}{4}$$

Logo obtém-se:

$$\frac{\partial(VS)}{\partial DS} = 28839,82 \text{ cm}$$

Deriva-se a fórmula do volume em função da medida do comprimento:

$$\frac{\partial(VS)}{\partial H} = \frac{\pi \times (DS)^2}{4}$$

$$\frac{\partial(VS)}{\partial H} = \frac{\pi \times (30,6)^2}{4}$$

$$\frac{\partial(VS)}{\partial H} = 735,41 \text{ cm}^2$$

Aplica-se a expressão (10.2) e calcula-se a medida do volume total do secador com a sua respectiva medida de erro:

$$\Delta Z = \sqrt{\left(\frac{\partial Z}{\partial X_1} X_1\right)^2 + \left(\frac{\partial Z}{\partial X_2} X_2\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial Z}{\partial X_n} X_n\right)^2}$$

$$\Delta VSt = \sqrt{\left(\frac{\partial(VS)}{\partial DS} 0,033 \text{ cm}\right)^2 + \left(\frac{\partial(VS)}{\partial H} 0,6\right)^2}$$

$$\Delta VSt = \sqrt{(28839,82 \text{ cm}^2 \times 0,03 \text{ cm})^2 + (735,41 \text{ cm}^2 \times 0,6 \text{ cm})^2}$$

$$\Delta VSt = \sqrt{943254,43 \text{ cm}^3}$$

$$\Delta VSt = 971,21 \text{ cm}^3$$

Em taxa percentual tem-se:

$$100\% \rightarrow 441249,25 \text{ cm}^3$$

$$X\% \rightarrow 971,21 \text{ cm}^3$$

$$X = 0,22\%$$

O volume do secador com o seu respectivo erro:

$$VS = 441249,25 \text{ cm}^3 \pm 971,21 \text{ cm}^3$$

$$VS = 442220,46 \text{ cm}^3 \quad \text{ou} \quad 440278,04 \text{ cm}^3$$

Transformando em litros tem-se: VS = 442,22 L ou 440,28 L

Logo, pode-se obter a medida da densidade ou a massa volumétrica do secador com 10 kg em média de adubo por uma medida de volume de 442,22 litros ou 440,28 litros.

Então:



$$d = \frac{m}{v}$$

Onde:

d = densidade (kg/l}

m = massa amostral(kg)

v = volume amostral(litros)

Logo tem-se a densidade igual a:

$$d = \frac{10kg}{442,22l} \quad \text{ou} \quad d = \frac{10kg}{440,28l}$$

$$d = 0,02 \text{ kg/L} \quad \text{ou} \quad d = 0,02 \text{ kg/L}$$

### **Cálculo do erro das medidas da corrente e tensão no motor da autoclave, secador e no motor alimentador de água para a caldeira**

A tensão e a corrente, na autoclave foram medidos com um alicate amperímetro digital da marca Ininipa de  $4\frac{1}{2}$  dígitos conforme especificação de erro da medida de  $\pm(3\%, + 5$  dígitos), prescrita no manual, que está na escala de 20A, sendo que o valor indicado é de 0,7A. O erro da medida especificado da tensão, na escala de 200V é de  $\pm (1,5\% + 5$  dígitos) e o valor indicado é de 380V.

Para calcular a medida do erro desta medida seguiram-se os seguintes passos:

- 1) Erro devido à entrada, percentual da grandeza medida;
- 2) Erro de resolução dada em termos do número de dígitos da década menos significativo;
- 3) Aplica-se a fórmula de Kleine e McClintock.

Com estes dados pode-se calcular as medidas do erro de medição da tensão e amperagem dos motores dos equipamentos.

a) Para o cálculo do erro da corrente no secador e na autoclave tem-se:

$$\Delta_1 = 0,7 \frac{3}{100} = 0,02A$$

$$\Delta_2 = 0,01A$$

Aplicando o Método de Kleine e McClintock obtem-se:

$$\Delta_F = \sqrt{(0,02A)^2 + (0,01A)^2}$$

$$\Delta_F = \pm 0,02A$$

$\Delta_1$  = cálculo da medida do erro da leitura

$\Delta_2$  = cálculo da medida do erro dos dígitos

$\Delta_F$  = cálculo da medida do erro do equipamento

Logo o valor medido da corrente é:

$$\text{Corrente} = (0,7 \pm 0,02)\text{A}$$

$$\text{Corrente} = 0,68\text{A ou } 0,72\text{A}$$

b) Para o cálculo do erro das medidas da tensão no secador e na autoclave tem-se:

$$\Delta_1 = 380 \times \frac{1,5}{100} = 5,7V$$

$$\Delta_2 = 0,05V$$

Aplicando o Método de Kleine e McClintock obtem-se:

$$\Delta_F = \sqrt{(5,7V)^2 + (0,05V)^2}$$

$$\Delta_F = \pm 5,7V$$

$\Delta_1$  = cálculo da medida do erro da leitura

$\Delta_2$  = cálculo da medida do erro dos dígitos

$\Delta_F$  = cálculo da medida do erro do equipamento

Logo o valor medido da tensão é:

$$\text{Tensão} = (380 \pm 5,7)V$$

$$\text{Tensão} = 385,7V \text{ ou } 374,3V^a$$

c) Para o cálculo das medidas do erro da corrente no motor alimentador de água para a caldeira tem-se:

A tensão e a corrente no motor alimentador de água para a caldeira foram medidas com um alicate amperímetro digital da marca Ininipa de  $4 \frac{1}{2}$  dígitos, erro de  $\pm(3\%, + 5 \text{ dígitos})$ . Está na escala de 20A e o valor indicado é de 1,05A. O erro da medida da tensão na escala de 200V é de  $\pm(1,5\% + 5 \text{ dígitos})$  e o valor indicado é de 380V. Para calcular a medida do erro desta medida seguiram-se os mesmos passos citados anteriormente:

Com estes dados pode-se calcular o erro de medição das medidas da tensão e amperagem.

Cálculo da medida da amperagem:

$$\Delta_1 = 1,05 \frac{3}{100} = 0,03A$$

$$\Delta_2 = 0,01A$$

Aplicando o Método de Kleine e McClintock

$$\Delta_F = \sqrt{(0,03A)^2 + (0,01A)^2}$$

$$\Delta_F = \pm 0,03A$$

$\Delta_1$  = cálculo da medida do erro da leitura

$\Delta_2$  = cálculo da medida do erro dos dígitos

$\Delta_F$  = cálculo da medida do erro do equipamento

Logo o valor medido da corrente é:

$$\text{Corrente} = (1,05 \pm 0,03)A$$

$$\text{Corrente} = 1,02 A \text{ ou } 1,08 A$$

d) Para calcular o erro das medidas da tensão no motor alimentador de água para a caldeira utilizou-se o mesmo processo da autoclave e do secador.

e) Cálculo da medida do erro da corrente nos motores do secador.

A tensão e a corrente no motor alimentador de água para a caldeira foram medidas com um alicate amperímetro digital da marca Ininipa de  $4 \frac{1}{2}$  dígitos, erro de  $\pm(3\% \text{ leitura} + 5 \text{ dígitos})$ . Está na escala de 20A e o valor indicado é de 4,5A. O erro da medida da tensão na escala de 200V é de  $\pm(1,5\% \text{ leitura} + 5 \text{ dígitos})$  e o valor indicado é de 380V. Para calcular a medida do erro desta medida seguiram-se os mesmos passos citados anteriormente:

Com estes dados pode-se calcular o erro de medição das medidas da tensão e amperagem.

Cálculo da medida da amperagem:

$$\Delta_1 = 4,5 \frac{3}{100} = 0,14A$$

$$\Delta_2 = 0,01A$$

Aplicando o Método de Kleine e McClintock

$$\Delta_F = \sqrt{(0,14A)^2 + (0,01A)^2}$$

$$\Delta_F = \pm 0,14A$$

$\Delta_1$  = cálculo da medida do erro da leitura

$\Delta_2$  = cálculo da medida do erro dos dígitos

$\Delta_F$  = cálculo da medida do erro do equipamento

Logo o valor medido da corrente é:

$$\text{Corrente} = (4,5 \pm 0,14)A$$

$$\text{Corrente} = 4,64A \text{ ou } 4,36A$$

- f) Para o cálculo da medida do erro da tensão nos motores secador é o mesmo valor da autoclave e da caldeira.

### **Cálculo da medida do erro de algumas físicas coletadas durante o funcionamento da caldeira**

Conforme manual técnico da caldeira e o engenheiro responsável pela empresa H-BRENER, a medida do erro para o tipo de caldeira utilizada neste trabalho é:

Pressão interna de 800 kPa, com erro  $\pm 10\%$

Produção de vapor saturado de 0,1 kg /s, com erro  $\pm 10\%$

Combustível à lenha com umidade de 40 %, com erro  $\pm 12,5\%$

Temperatura do vapor saturado de 250 °C, com erro de  $\pm 6\%$

As medições obtidas neste trabalho são:

Pressão de trabalho = 750 kPa

Produção de vapor saturado =  $6,7 \times 10^{-3}$  kg /s

Temperatura do vapor saturado = 418 K

Combustível à lenha = 20 % de umidade

Consumo de lenha = 45 cm<sup>3</sup> , o erro da trena utilizada para a medição é de  $\pm 0,1$  cm/m.

Logo com estes dados apresentados é possível calcular os erros das medidas:

- a) A pressão de trabalho:

$$100\% \rightarrow 750 \text{ kPa}$$

$$\pm 10\% \rightarrow X \text{ kPa}$$

$$X = \pm 75 \text{ kPa}$$

A medida da pressão de trabalho foi de:

$$\text{Pressão} = 750 \text{ kPa} \pm 75 = 825 \text{ kPa ou } 675 \text{ kPa.}$$

b) Cálculo da medida da produção de vapor saturado.

$$\begin{aligned} 10\% &\rightarrow 360 \text{ kg/h} \\ \pm X\% &\rightarrow 6,7 \times 10^{-3} \text{ kg/s} \\ X &= \pm 1,85 \times 10^{-4} \% \end{aligned}$$

Medida do erro da Produção de vapor (EPV) =  $6,7 \times 10^{-3} \text{ kg/s} \pm 1,85 \times 10^{-4} \%$

$$\text{EPV} = 6,7 \times 10^{-3} \text{ kg X} \pm 1,85 \times 10^{-4} \%$$

$$\text{EPV} = 6,7 \times 10^{-3} \text{ kg X} \pm \frac{1,85 \times 10^{-4}}{100}$$

$$\text{EPV} = \pm 1,24 \times 10^{-8} \text{ kg/s}$$

$$\text{Produção de vapor} = 6,7 \times 10^{-3} \text{ kg/s}$$

c) Cálculo do erro da medida do combustível à lenha.

Combustível a lenha com umidade de 40% com a medida de erro  $\pm 12,5\%$  unidade

$$\begin{aligned} 40\% &\rightarrow 12\% \\ 20\% &\rightarrow X\% \\ X &= \pm 6\% \end{aligned}$$

A medida do erro do combustível a lenha (ECL) =  $20\% \pm 6\%$

$$\text{ECL} = 20\% X \pm \frac{6}{100}$$

$$\text{EPV} = \pm 1,2\%$$

Então a medida da umidade da lenha foi de 21,2% ou 18,8%

d) Cálculo da medida da temperatura do vapor saturado.

Temperatura do vapor saturado de 250 °C com erro de  $\pm 6\%$  então:

$$\begin{aligned} \pm 6\% &\rightarrow 523 \text{ K} \\ X\% &\rightarrow 418 \text{ K} \\ X &= \pm 4,8\% \end{aligned}$$

Cálculo do erro da medida da temperatura do vapor saturado de 418 K será de:

O erro da medida da temperatura do vapor saturado (TVS) =  $418 \text{ K} \times (\pm 4,8\%)$

$$\text{TVS} = \pm 20 \text{ K}$$

Logo, a medida da temperatura do vapor saturado foi de 438 K ou 398 K.

e) Cálculo da medida do erro do consumo da lenha.

O consumo da medida da lenha foi de  $45 \text{ cm}^3$ , com o erro da medida da trena utilizada para a medição de  $\pm 0,1 \text{ cm/m}$ .

O cálculo do erro da medição da lenha (ML) foi de:

$$ML = 45 \text{ cm}^3 \times \frac{1}{100}$$

$$ML = \pm 0,45 \text{ cm}^3$$

Logo, a medida da lenha foi de  $45,45 \text{ cm}^3$  ou  $44,55 \text{ cm}^3$

### Cálculo da medida do erro da Temperatura

Os termopares utilizados neste trabalho, conforme o manual técnico, apresentam 2% de medida de erro de fundo de escala.

a) Termômetro utilizado na autoclave.

O termômetro utilizado na autoclave varia de 0 a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , então o percentual da medida do erro para este instrumento é de  $\pm 4\%$ .

Assim, o cálculo do erro para a medida utilizada neste trabalho com uma temperatura em média de 418 K foi de:

$$\begin{aligned} \pm 4\% &\rightarrow 473 \text{ K} \\ \underline{X}\% &\rightarrow 418 \text{ K} \\ X &= \pm 3,53\% \end{aligned}$$

$$\text{Erro da temperatura da autoclave (TA)} = 418 \text{ K} \times (\pm 3,53\%)$$

$$TA = \pm 14,76 \text{ K}$$

Desta forma, o cálculo da temperatura medida na autoclave foi de 433 K ou 403 K

b) Termômetro utilizado no secador.

O termômetro utilizado no secador varia de 0 a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ , então o percentual de erro para este instrumento é de  $\pm 3\%$ .

O cálculo do erro para a medida utilizada neste trabalho com uma temperatura em média de 376 K foi de:

$$\begin{aligned} \pm 3\% &\rightarrow 423 \text{ K} \\ \underline{X}\% &\rightarrow 376 \text{ K} \\ X &= \pm 2,67\% \end{aligned}$$

$$\text{Erro da medida da temperatura do secador (TS)} = 376 \text{ K} \times (\pm 2,67) \%$$

$$TS = 10 \text{ K}$$

Portanto o cálculo da temperatura medida no secador foi de 386 K ou 366 K.