

# REDUÇÃO QUÍMICA E BIOLÓGICA DO CROMO HEXAVALENTE APLICADO AO SOLO<sup>(1)</sup>

D. D. CASTILHOS<sup>(2)</sup>, C. VIDOR<sup>(3)</sup> & M. J. TEDESCO<sup>(3)</sup>

## RESUMO

Realizou-se um experimento em laboratório, com o objetivo de avaliar não só a redução do cromo hexavalente aplicado ao solo com ênfase ao efeito da aplicação de carbono orgânico, manganês divalente, mas também a participação da microbiota do solo. Utilizaram-se, como unidades experimentais, amostras de 50 g de um Argissolo, acondicionadas em sacos de polipropileno e incubadas durante 42 dias com calcário para elevar o pH a 6,0 (2,0 t ha<sup>-1</sup> de CaCO<sub>3</sub> + MgCO<sub>3</sub> na proporção de 2:1), Cr<sup>6+</sup>, esterco bovino e Mn<sup>2+</sup> nas doses de 20, 50 e 40 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Metade das amostras foi sujeita à esterilização por autoclavagem com o objetivo de eliminar a atividade biológica. A aplicação de esterco bovino e sulfato de manganês promoveu a total redução do cromo hexavalente para cromo trivalente (Cr<sup>6+</sup> → Cr<sup>3+</sup>) no solo, em 42 dias. Os modelos, quadrático e exponencial, foram os que melhor descreveram a cinética de redução com o tempo. A redução do Cr<sup>6+</sup> foi estimulada pela atividade microbiana, sendo 16% maior em amostras de solo não esterilizadas, que continham esterco bovino, em comparação com as mesmas amostras esterilizadas por autoclavagem. Os resultados demonstraram que a descontaminação do solo que contém teores tóxicos de Cr<sup>6+</sup> pode ser viabilizada tanto pela incorporação de adubo orgânico como pela manutenção de sua atividade biológica.

**Termos de indexação:** esterco bovino, pH, manganês.

---

<sup>(1)</sup> Parte da Tese elaborada pelo primeiro autor como um dos requisitos para obtenção do grau de Doutor em Ciência do Solo do Curso de Pós-Graduação em Ciência do Solo da FA, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Recebido para publicação em março de 2000 e aprovado em dezembro de 2000.

<sup>(2)</sup> Professor Adjunto do Departamento de Solos da FAEM, Universidade Federal de Pelotas – UFPel. CEP 96010-900 Pelotas (RS). E-mail: danilodc@ufpel.tche.br

<sup>(3)</sup> Professor do Departamento de Solos da FA/UFRGS. CEP 90001-970 Porto Alegre (RS).

**SUMMARY: CHEMICAL AND BIOLOGICAL Cr<sup>6+</sup> REDUCTION IN SOIL**

*A laboratory experiment was carried out to evaluate the hexavalent chromium reduction as affected by organic carbon amendment, Mn<sup>2+</sup> and microbial activity. Samples of a Hapludult soil (50 g) were placed in plastic bags (50 g) and incubated during 42 days with lime (2.0 Mg ha<sup>-1</sup>), Cr<sup>6+</sup>, cattle manure (organic carbon) and Mn<sup>2+</sup> in the doses of 20, 50 and 40 mg kg<sup>-1</sup>, respectively. Half the samples were sterilized by autoclaving to eliminate biological activity. Cattle manure and Mn sulfate amendment promoted a total soil hexavalent chromium reduction (Cr<sup>6+</sup> → Cr<sup>3+</sup>), during the 42-day period. The quadratic and exponential models were the best to describe the Cr<sup>6+</sup> reduction with time. The microbial activity increased this reduction in 16%, in the cattle manure treatment without sterilization. The soil Cr<sup>6+</sup> contamination may be eliminated by simple organic matter amendment and by maintaining biologic activity.*

*Index terms: cattle manure, pH, manganese.*

**INTRODUÇÃO**

O cromo pode ser liberado para o ambiente por meio de resíduos originados de um amplo número de processamentos industriais, incluindo a indústria curtumeira, têxtil e de metalurgia do ferro, aço e outros metais. Dentre as formas normalmente encontradas na natureza, o cromo hexavalente (Cr<sup>6+</sup>) apresenta-se como cromatos e dicromatos (CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>), os quais são tóxicos e mutagênicos, solúveis em uma ampla faixa de pH e geralmente móveis no sistema solo/água. O cromo trivalente apresenta-se na forma do cátion Cr<sup>3+</sup> e do ânion CrO<sub>2</sub><sup>-</sup>, sendo consideravelmente menos tóxico e de baixa mobilidade, em razão de sua precipitação como óxidos e hidróxidos em pH superior a 5,0 (Ray et al., 1989).

A oxidação abiótica do Cr<sup>3+</sup> para Cr<sup>6+</sup> intermediada pela redução de óxidos de manganês (Mn<sup>3+,4+</sup>) tem sido demonstrada em laboratório, após a adição de formas minerais de Cr<sup>3+</sup> ao solo (Bartlett & James, 1979; Fendorf & Zazoski, 1992) e em solos supridos com determinados resíduos como o lodo de curtume (Milacic & Stupar, 1995). A oxidação do Cr<sup>3+</sup> por O<sub>2</sub> dissolvido tem sido verificada apenas em ambientes aquáticos (Francoise & Bourg, 1993). Embora a redução biológica do Cr<sup>6+</sup> para Cr<sup>3+</sup> seja comum em solos (Bartlett & Kimble, 1976), a oxidação biológica não tem sido observada.

Por causa dos efeitos adversos do Cr<sup>6+</sup> no ambiente, a sua remoção, ou transformação, faz-se necessária. Os procedimentos normalmente empregados para a descontaminação de água e solo envolvem a redução do Cr<sup>6+</sup> para Cr<sup>3+</sup> por processos químicos e eletroquímicos, tais como: a incorporação de Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, carbono orgânico e, ou, abaixamento do pH (Losi et al., 1994a). Atualmente, o aparecimento de microrganismos com tolerância a teores tóxicos de Cr<sup>6+</sup> tem sido estudado quanto à capacidade de

alguns gêneros promoverem sua redução a Cr<sup>3+</sup> de forma mais rápida e menos onerosa. A redução biológica do Cr<sup>6+</sup> pode ocorrer diretamente, como resultado do metabolismo microbiano e atividade da enzima “cromato redutase”, ou indiretamente, em condições anaeróbias por meio de metabólitos bacterianos como o H<sub>2</sub>S (Lovley, 1993). A redução biológica do Cr<sup>6+</sup> representa, juntamente com os processos químicos, uma alternativa importante para diminuir a toxidez em áreas contaminadas pela sua presença.

A prática do descarte de resíduos no solo, alguns com cromo, como o lodo de curtume, aumenta a preocupação referente ao seu acúmulo, uma vez que, em anos subseqüentes, pode ocorrer a oxidação do material orgânico e dos elementos químicos presentes, acarretando poluição.

Em face do exposto, o presente trabalho objetivou avaliar a atividade da microbiota na redução do cromo hexavalente aplicado ao solo, bem como a magnitude das reações de redução na presença de carbono orgânico e manganês divalente.

**MATERIAL E MÉTODOS**

O experimento foi desenvolvido em laboratório, utilizando-se material proveniente da camada superficial (0-20 cm) de um Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico (Streck et al., 1999), existente na região produtora de lodo de curtume do estado do Rio Grande do Sul, apresentando: argila = 300 g kg<sup>-1</sup>; pH (H<sub>2</sub>O) = 5,0; matéria orgânica = 24 g kg<sup>-1</sup>; H + Al = 3,1 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>; CTC = 4,4 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup> e Mn<sup>2+</sup> = 7,0 mg dm<sup>-3</sup>. Como fonte de carbono orgânico, utilizou-se esterco de gado bovino estabulado, que continha em g kg<sup>-1</sup>: umidade = 190, carbono orgânico = 280, N = 16, P = 24, K = 6,7 e Mn = 3,2.

O solo foi destorroado, seco ao ar, peneirado (< 2 mm) e corrigido o pH para 6,0 pela incubação com mistura de  $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$  (proporção 2:1) aplicada na quantidade correspondente a  $2,0 \text{ t ha}^{-1}$ , e mantido com umidade de  $130 \text{ g kg}^{-1}$  durante 14 dias.

As unidades experimentais foram preparadas, pesando-se 144 amostras de 50 g (base seca) do solo que foram acondicionadas em sacos de polipropileno (15 x 18 cm) resistentes à alta temperatura. As unidades foram divididas em três grupos de 36 amostras, avaliadas pelos seguintes tratamentos: solo +  $\text{Cr}^{6+}$ ; solo +  $\text{Cr}^{6+}$  + esterco bovino e solo +  $\text{Cr}^{6+}$  + esterco bovino +  $\text{Mn}^{2+}$ . As quantidades de  $\text{Cr}^{6+}$  ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), esterco bovino e  $\text{Mn}^{2+}$  ( $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) aplicadas foram de 20, 50 e  $40 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente.

Para estudar a redução do  $\text{Cr}^{6+}$  em condições abióticas, cada conjunto das 36 amostras dos tratamentos foi dividido em duas porções de 18 amostras e, em uma destas porções, foi feita a esterilização em autoclave a  $120^\circ\text{C}$ , durante 1 h, por três vezes consecutivas, em intervalos de 24 h, enquanto a outra porção permaneceu em condições normais.

A partir deste momento, foi iniciado o período de incubação, tendo sido as unidades experimentais mantidas fechadas. Efetuou-se o revolvimento manual das unidades, de 5 em 5 dias, sem a abertura dos recipientes. A manipulação dos solos e tratamentos foi realizada em câmara asséptica para prevenir contaminações microbianas. A amostragem foi realizada em seis períodos: 1, 3, 7, 14, 21 e 42 dias após a aplicação dos tratamentos. As unidades, uma vez amostradas e analisadas, foram descartadas.

Foram realizadas em todas as amostras análises de pH (solo:água 1:1), de Mn trocável por espectrofotometria de absorção atômica, após extração com solução de  $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$  (Tedesco et al., 1995) e do teor de  $\text{Cr}^{6+}$  extraído com  $\text{KH}_2\text{PO}_4$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  na

relação solo:solução 1:10, seguido de quantificação colorimétrica por difenilcarbazida a 546 nm (Bartlett & James, 1979).

As unidades experimentais foram mantidas em bancada de laboratório em um arranjo fatorial composto de três tratamentos x duas condições de esterilização (com e sem) e seis épocas de amostragem, adotando-se um delineamento completamente casualizado, com quatro repetições. Os dados foram submetidos à análise da variância, comparação de médias pelo teste Tukey a 5% e a análises de correlação e regressão. Foi utilizado o programa SAEG 6.0 desenvolvido pela Universidade Federal de Viçosa.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Considerando a estrita dependência entre a redução do  $\text{Cr}^{6+}$  e a diminuição do pH do solo, avaliou-se o pH em cada período de amostragem, cujos valores variaram com a autoclavagem das amostras (Quadro 1).

No tratamento onde foi aplicado apenas  $\text{Cr}^{6+}$ , as alterações químicas decorrentes da autoclavagem, como meio de esterilização do solo, causaram uma diminuição significativa de 1,1 unidade nos valores de pH das amostras esterilizadas, em comparação com as amostras sem esterilização. Tal diminuição manteve-se evidente até o período final de 42 dias.

Nos demais tratamentos, a esterilização também diminuiu o pH do solo durante o mesmo período, porém de forma não-significativa. Skipper & Westermann (1973) verificaram uma diminuição de 0,2 unidade no pH de um solo após a autoclavagem, atribuída à liberação de  $\text{H}^+$  de ácidos orgânicos. Segundo os autores, os efeitos são variáveis de acordo com a composição química e mineralógica dos solos e com o método utilizado no processo.

**Quadro 1. Valores de pH do solo durante o período de incubação**

Tratamento				Dia de incubação					
Esterco	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Cr}^{6+}$	Esterilização	1	3	7	14	21	42
----- $\text{mg kg}^{-1}$ -----									
0	0	20	sem	6,4 a	6,4 a	6,5 a	6,4 a	6,7 a	6,8 a
			com	5,2 b	5,2 b	5,2 b	5,4 b	5,8 b	5,9 b
50	0	20	sem	6,3 a	6,6 a	6,6 a	6,6 a	6,6 a	6,5 a
			com	5,8 a	6,1 a	6,2 a	6,1 a	6,4 a	6,5 a
50	40	20	sem	6,3 a	6,8 a	6,7 a	6,6 a	6,6 a	6,4 a
			com	6,0 a	6,4 a	6,3 a	6,5 a	6,6 a	6,3 a

Médias seguidas da mesma letra minúscula, na coluna, não diferem entre si pelo teste Tukey (5%).

Nos tratamentos onde foi aplicado apenas  $\text{Cr}^{6+}$ , a esterilização do solo quadruplicou os teores de  $\text{Mn}^{2+}$  em relação ao solo não esterilizado (Quadro 2). O aumento dos teores de  $\text{Mn}^{2+}$  com a autoclavagem pode ser decorrente da desidratação de óxidos de manganês, comum em temperaturas superiores a  $70^\circ\text{C}$ . A diminuição do pH verificada com a autoclavagem também pode ter contribuído para o aumento dos teores de  $\text{Mn}^{2+}$ , já que, com redução do pH, é aumentada a solubilidade das formas oxidadas de Mn ( $\text{MnO}_2$ ), aumentando seus teores extraíveis (Mc Bride, 1994).

A adição ao solo de  $40 \text{ mg kg}^{-1}$  de Mn, na forma de  $\text{Mn}^{2+}$ , juntamente com calcário e esterco, propiciou a obtenção de teores de  $\text{Mn}^{2+}$  superiores aos dos demais tratamentos. Os teores nesse tratamento, sem esterilização, diminuíram gradualmente até os 21 dias, o que pode ser atribuído à formação de complexos entre o  $\text{Mn}^{2+}$  e compostos orgânicos, oriundos da decomposição do esterco, e à sua oxidação em equilíbrio com as reações de redução do  $\text{Cr}^{6+}$ . Verificaram-se coeficientes de correlação significativos entre os teores desses elementos (Quadro 3).

A correlação mostra que os comportamentos entre  $\text{Cr}^{6+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  foram semelhantes, podendo indicar equilíbrio entre as reações redox.

A redução do  $\text{Cr}^{6+}$  aplicado foi dependente da aplicação de esterco, de  $\text{Mn}^{2+}$  e também da esterilização do solo pela autoclavagem (Quadro 4). O modelo quadrático e o exponencial foram os que melhor se ajustaram na descrição da redução do  $\text{Cr}^{6+}$  com o período de amostragem (Quadro 5). De modo geral, a redução foi mais intensa nas primeiras 24 h após a aplicação. A partir do 7º dia, as reações diminuíram e, ao final de 42 dias, o  $\text{Cr}^{6+}$  havia desaparecido em todas as amostras.

No tratamento com ausência de esterco bovino e  $\text{Mn}^{2+}$ , ao final de 21 dias, os teores de  $\text{Cr}^{6+}$ , em média, representaram 4% da quantidade inicial aplicada, o que demonstra a atuação da matéria orgânica e da microbiota nativa do solo nas reações de redução.

A redução do  $\text{Cr}^{6+}$  a  $\text{Cr}^{3+}$  é uma reação comum no solo, desde que a quantidade adicionada de  $\text{Cr}^{6+}$  não ultrapasse a capacidade redutora do carbono orgânico,  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Mn}^{2+}$  presentes. Os menores teores

**Quadro 2. Teores de manganês trocável no solo durante o período de incubação**

Tratamento				Dia de incubação					
Esterco	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Cr}^{6+}$	Esterilização	1	3	7	14	21	42
mg $\text{kg}^{-1}$				Mn <sup>2+</sup> , mg $\text{kg}^{-1}$					
0	0	20	sem	2,8 c	2,8 c	4,0 c	4,5 c	3,8 c	3,3 c
			com	15,5 b	13,8 b	15,0 b	14,0 b	13,5 b	14,7 b
50	0	20	sem	18,5 b	18,0 b	10,5 b	7,0 b	6,0 c	5,0 c
			com	15,0 b	14,5 b	18,0 b	18,5 b	18,0 b	15,0 b
50	40	20	sem	38,0 a	36,5 a	22,7 b	13,3 b	13,5 b	14,3 b
			com	43,0 a	37,0 a	35,5 a	34,0 a	30,8 a	39,3 a

Médias seguidas da mesma letra minúscula, na coluna, não diferem entre si pelo teste Tukey (5%).

**Quadro 3. Coeficientes de correlação entre os teores de  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{6+}$**

Tratamento				r
Esterco	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Cr}^{6+}$	Esterilização	
mg $\text{kg}^{-1}$				
50	0	20	sem	0,95**
			com	0,45 <sup>ns</sup>
50	40	20	sem	0,94**
			com	0,70**

\*\* e <sup>ns</sup>: Significativo a 1% e não-significativo.

de  $\text{Cr}^{6+}$  nas amostras de solo mais  $\text{Cr}^{6+}$  com esterilização (Quadro 1), onde não ocorreu participação microbiana e a redução foi restrita à atividade química, são explicados pela diminuição do pH decorrente da autoclavagem do solo. A redução do  $\text{Cr}^{6+}$  é dependente de pH, sendo favorecida em pH baixo (Losi et al., 1994a).

Nas amostras autoclavadas, constatou-se um efeito direto dos íons  $\text{H}^+$  na redução do íon  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , mesmo com a possibilidade de um aumento das reações de adsorção do  $\text{Cr}^{6+}$  na faixa de pH observada.

Trabalhos iniciais de Bartlett & Kimble (1976) mostraram que, em pH menor que 6,0, aumentaram as reações de adsorção de formas hexavalentes de

**Quadro 4. Teores de Cr<sup>6+</sup> no solo durante o período de incubação**

Tratamento				Dia de incubação					
Esterco	Mn <sup>2+</sup>	Cr <sup>6+</sup>	Esterilização	1	3	7	14	21	42
mg kg <sup>-1</sup>				mg kg <sup>-1</sup>					
0	0	20	sem	14,2 a	11,0 a	4,8 a	2,2 a	1,1	0,0
			com	9,1 b	6,3 b	3,2 bc	1,1 b	0,4	0,0
50	0	20	sem	5,9 c	3,6 cd	1,9 d	1,0 b	0,2	0,0
			com	8,0 bc	5,8 b	3,8 ab	2,1 a	0,5	0,0
50	40	20	sem	4,9 d	2,7 d	1,2 d	0,2 c	0,0	0,0
			com	7,0 b	4,6 c	2,4 cd	0,9 b	0,1	0,0

Médias seguidas da mesma letra minúscula, na coluna, não diferem entre si pelo teste Tukey (5%). A ausência de letras minúsculas, na coluna, significa semelhança estatística pelo teste Tukey.

**Quadro 5. Equações e coeficientes de regressão dos teores de Cr<sup>6+</sup> no solo durante o período de incubação**

Esterco	Mn <sup>2+</sup>	Cr <sup>6+</sup>	Esterilização	Equação	R <sup>2</sup>
mg kg <sup>-1</sup>					
0	0	20	sem	y = 16,21 - 1,3x + 0,022x <sup>2</sup> y = 2,02 (1 + 9,02e <sup>-x</sup> )	0,88* 0,94*
			com		
50	0	20	sem	y = 0,91 (1 + 20,5e <sup>-x</sup> ) y = 2,15 (1 + 8,25e <sup>-x</sup> )	0,96* 0,94*
			com		
50	40	20	sem	y = 0,39 (1 + 48,24e <sup>-x</sup> ) y = 1,26 (1 + 14,7e <sup>-x</sup> )	0,97** 0,96*
			com		

\* e \*\* Significativos a 5 e 1%.

cromo, como CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, às cargas positivas dos minerais do solo, diminuindo a sua taxa de redução a Cr<sup>3+</sup>. Em trabalho mais recente, James & Bartlett (1983) concluíram que a adsorção das formas de Cr<sup>6+</sup> no solo provocaram tanto o aumento como a diminuição das taxas de redução.

A aplicação de esterco bovino ao solo aumentou a redução do Cr<sup>6+</sup>, um dia após a sua aplicação, em 138% nas amostras sem esterilização e 10% nas amostras esterilizadas, em comparação ao tratamento sem esterco. O adubo orgânico, como principal doador de elétrons nas reações redox do solo, intensificou a redução química do Cr<sup>6+</sup> nessas amostras, em ambiente com ativo fluxo de elétrons. O alto percentual adicional na redução, com a aplicação de esterco nas amostras sem esterilização, ilustra o efeito da atividade microbiana. A fonte de carbono orgânico prontamente oxidável promoveu maior população e atividade dos microrganismos atuantes na redução do Cr<sup>6+</sup> a Cr<sup>3+</sup>.

Nas amostras esterilizadas, a contribuição do adubo orgânico incorporado sobre a redução do Cr<sup>6+</sup>

foi baixa, em virtude da alta redução ocasionada pela diminuição do pH com a autoclavagem no tratamento sem esterco, conforme visto anteriormente. Uma relação direta entre a taxa de redução do Cr<sup>6+</sup> e a velocidade de degradação do adubo orgânico aplicado na forma de esterco bovino também foi observada por Losi et al. (1994a, b).

A diminuição do pH nas amostras esterilizadas do tratamento sem esterco (Quadro 1) ocasionou maior redução química do Cr<sup>6+</sup>, uma vez que este processo está diretamente relacionado com a presença de íons H<sup>+</sup> no meio. Deste modo, neste tratamento, a avaliação da atividade biológica na redução foi dificultada.

Entretanto, nos tratamentos com esterco e esterco + Mn<sup>2+</sup>, onde as alterações químicas devidas à esterilização do solo não foram tão intensas, pôde-se estimar a contribuição microbiana na redução do Cr<sup>6+</sup>, pela comparação entre as amostras esterilizadas e as não esterilizadas. Pela média dos teores de Cr<sup>6+</sup> dos tratamentos com esterco, após um dia da sua aplicação, o solo sem esterilização apresentou decréscimos nos teores de Cr<sup>6+</sup> de 16% em relação



ao solo esterilizado. Estes decréscimos evidenciam a participação biológica neste processo. Após 6 dias, esses percentuais de aumento caíram para 9,8 e 7,2% respectivamente, nos tratamentos com esterco e esterco +  $Mn^{2+}$ . Como todo o  $Cr^{6+}$  aplicado foi reduzido a  $Cr^{3+}$  ao final de 42 dias nesses dois tratamentos, conclui-se que a redução tende a ocorrer no solo independentemente da atividade biológica.

A redução microbiana do  $Cr^{6+}$  tem sido estudada com vistas em ampliar as alternativas para a remediação de áreas contaminadas com esta forma de cromo (De Leo & Ehrlich, 1994; Wang & Shen, 1995). Losi et al. (1994a), comparando a redução do  $Cr^{6+}$  aplicado em amostras de solo ( $800 \text{ mg kg}^{-1}$ ) com e sem esterilização, observaram que, em tratamentos com  $50 \text{ mg kg}^{-1}$  de esterco, o teor de  $Cr^{6+}$  nas amostras não esterilizadas foi 21% menor ao final de um período de 20 dias.

A adição de  $Mn^{2+}$  solúvel aumentou a velocidade das reações de redução, resultando em um decréscimo significativo nos teores de  $Cr^{6+}$ . Nas amostras sem esterilização e com  $Mn^{2+}$ , aos 21 dias, todo o  $Cr^{6+}$  havia sido reduzido. A adição de  $Mn^{2+}$  representou um acréscimo de 7,1 e 8,3% na redução do  $Cr^{6+}$  após 1 dia, respectivamente, no solo sem e com esterilização. O equilíbrio entre a redução do  $Cr^{6+}$  e a oxidação do  $Mn^{2+}$  aplicado pode ser constatado pelo alto coeficiente de correlação entre esses teores, durante o período de amostragem (Quadro 3).

James (1994), após estabelecer em um solo relação  $Mn^{2+}/Cr^{6+}$  de 44/1, observou diminuição de 50% na concentração de  $Cr^{6+}$  e diminuição no pH de 8,5 para 7,1. O autor concluiu que a diminuição no pH causou retardamento nas reações de redução, visto que, em valores de pH do solo superiores a 7,2, a redução do  $Cr^{6+}$  a  $Cr^{3+}$ , acoplada à oxidação do  $Mn^{2+}$  a  $Mn_3O_4$ , é termodinamicamente possível.

No presente trabalho, a adição ao solo de  $40 \text{ mg kg}^{-1}$  de  $Mn^{2+}$  contribuiu para a redução do  $Cr^{6+}$ , não afetando o pH do solo, cujos valores variaram de 6,0 a 6,8 (Quadro 1).

## CONCLUSÕES

1. A aplicação de esterco bovino e sulfato de manganês promoveu a total redução do cromo hexavalente para cromo trivalente ( $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$ ) no solo, em 42 dias.

2. A redução do  $Cr^{6+}$  para  $Cr^{3+}$  foi estimulada pela atividade microbiana do solo.

## LITERATURA CITADA

BARTLETT, R.J. & KIMBLE, J.M. Behavior of chromium in soils. II. Hexavalent forms. J. Environ. Qual., 5:383-386, 1976.

BARTLETT, R.J. & JAMES, B.R. Behavior of chromium in soils. III. Oxidation. J. Environ. Qual., 8:31-35, 1979.

De LEO, C.P. & EHRLICH, H.L. Reduction of hexavalent chromium by *Pseudomonas fluorescens* LB 300 in batch and continuous cultures. App. Microbiol. Biotechnol., 30:756-759, 1994.

FENDORF, S.E & ZASOSKI, R.J. Chromium (III) oxidation by  $MnO_2$ . I: Characterization. Environ. Sci. Technol., 26:79-85, 1992.

FRANCOISE, C.R. & BOURG, C.M. Aqueous geochemistry of chromium: A review. Water Res., 25:807-816, 1993.

JAMES, B.R. & BARTLETT, R.J. Behavior of chromium in soils. VII. Adsorption and reduction of hexavalent forms. J. Environ. Qual., 12:177-181, 1983

JAMES, B.R. Hexavalent chromium solubility and reduction in alkaline soils enriched with chromite ore processing residue. J. Environ. Qual., 23:227-233, 1994.

LOSI, M.E.; AMRHEIN, C. & FRANKENBERGER, W.T. Factors affecting chemical and biological reduction of hexavalent chromium in soil. Environ. Toxicol. Chem., 13:1727-1735, 1994a.

LOSI, M.E.; AMRHEIN, C. & FRANKENBERGER, W.T. Bioremediation of chromate - contaminated ground water by reduction and precipitation in surface soils. J. Environ. Qual., 23:1141-1150, 1994b.

LOVLEY, D. Dissimilatory metal reduction. Ann. Rev. Microbiol., 47:276-290, 1993.

MC BRIDE, M.B. Environmental chemistry of soils. New York, Oxford University Press, 1994. 406p. (Oxidation-Reduction Reactions, Cap.7)

MILACIC, R. & STUPAR, J. Fractionation and oxidation of chromium in tannery waste and sewage sludge-amended soils. Environ. Sci. Technol., 29:506-514, 1995.

RAY, D.; EARY, L. & ZACHARA, E. Environmental chemistry of chromium. Sci. Total Environ., 86:15-23, 1989.

SKIPPER, H.D. & WESTERMANN, D.T. Comparative effects of propylene oxide, sodium azide and autoclaving on selected soil properties. Soil Biol. Biochem., 5:409-414, 1973.

STRECK E.V.; KÄMPF N. & KLANT, E. Atualização da classificação taxonômica das unidades de mapeamento do levantamento de reconhecimento dos solos do estado do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, EMATER/Secretaria da Agricultura/RS, 1999. 5p.

TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A.; BOHNEN, H. & VOLKWEISS, S.J. Análises de solo, plantas e outros materiais. 2.ed. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 174p. (Boletim Técnico nº 5)

WANG, Y.T. & SHEN, H. Bacterial reduction of hexavalent chromium. J. Ind. Microbiol., 14:159-163, 1995.