

REDUÇÃO DO CROMO EM SOLO SUPRIDO COM LODO DE CURTUME E CROMO HEXAVALENTE

CASTILHOS, Danilo D¹., VIDOR, Caio², TEDESCO, Marino J.²

¹UFPEL/FAEM/ Departamento de Solos, Campus Universitário, Caixa Postal 354, CEP 96010-970

²UFRGS/Faculdade de Agronomia/Departamento de Solos, Caixa Postal 7712, CEP 90001-970
(Recebido para publicação em 29/09/1999)

RESUMO

Realizou-se um experimento, em laboratório, com o objetivo de avaliar as alterações químicas do solo decorrentes da aplicação de lodo de curtume e a redução do cromo hexavalente com ênfase à participação da microbiota do solo. Utilizaram-se amostras de 50g de um Argissolo, acondicionadas em sacos plásticos e incubadas com calcário (pH 6,0), 60Mg lodo de curtume ha⁻¹, 20mg Cr⁶⁺ kg⁻¹, 100Mg esterco bovino ha⁻¹ e 40mg Mn²⁺ kg⁻¹ durante 42 dias. As amostras foram sujeitas a tratamentos com e sem esterilização. A aplicação de lodo de curtume aumentou o pH e não determinou a ocorrência de Cr⁶⁺ a partir da oxidação do Cr³⁺ presente no lodo. A velocidade das reações de redução do Cr⁶⁺ aplicado para Cr³⁺ foi aumentada com a adição de agentes redutores como esterco bovino e Mn²⁺. Os modelos quadrático e exponencial foram os que melhor descreveram a cinética de redução com o tempo. A redução do Cr⁶⁺ foi estimulada pela atividade microbiana, sendo 16% maior em amostras de solo não esterilizadas contendo esterco bovino, em comparação com amostras esterilizadas por autoclavagem. A descontaminação do solo contendo teores tóxicos de Cr⁶⁺ pode ser viabilizada pela simples incorporação de matéria orgânica como também pela manutenção da atividade microbiana.

Palavras-chave: lodo de curtume, Cr³⁺, Cr⁶⁺, redução.

ABSTRACT

CHROMIUM REDUCTION IN SOIL ADDED WITH TANNERY SLUDGE AND CR⁶⁺. A laboratory experiment was carried out to evaluate soil chemical changes due to tannery sludge application and the hexavalent chromium reduction as affected by microbial activity. An Hapludult soil was placed in plastic bags (50g) and incubated with lime (pH6,0), 60Mg tannery sludge ha⁻¹, 20mg Cr⁶⁺ kg⁻¹, 100Mg cattle manure ha⁻¹ and 40mg Mn²⁺ kg⁻¹. Two treatments, with and without sterilization by autoclaving, were tested during 42 days. The tannery sludge treatment increased pH and did not cause Cr³⁺ oxidation. The rate of Cr⁶⁺ reduction to Cr³⁺ increased when cattle manure and Mn²⁺ were added. The quadratic and exponential models best described the Cr⁶⁺ reduction with time. The microbial activity increased Cr⁶⁺ reduction in 16%, in the cattle manure treatment without sterilization. The soil Cr⁶⁺ contamination may be eliminated by simple organic matter amendment and by the improvement of microbial activity.

Key words: tannery sludge, Cr³⁺, Cr⁶⁺ reduction.

INTRODUÇÃO

O processo de curtimento de peles no Rio Grande do Sul possui grande importância econômica. Entretanto, a atual disposição dos resíduos no solo constitui uma prática de alto risco, devido ao acúmulo e concentração de cromo, elemento potencialmente tóxico.

Nos resíduos de curtume o cromo apresenta-se na forma trivalente (Cr³⁺), sendo neste estado químico essencial como nutriente para a nutrição humana (MERTZ, 1969). No solo, o Cr³⁺ é a forma mais estável apresentando baixa

solubilidade e mobilidade com o aumento do pH, devido à formação de Cr(OH)₃ ou mesmo de Cr(OH)₄. Apesar dos resíduos de curtume, a exemplo do lodo, não possuírem o cromo na forma oxidada, o seu acúmulo constante, associado a determinadas condições de solo, como a presença de manganês em formas oxidadas (Mn³⁺ e Mn⁴⁺), baixos teores de carbono orgânico e boa aeração, pode promover a sua oxidação para formas hexavalentes (Cr⁶⁺) (MILACIC e STUPAR, 1995), de alta solubilidade e mobilidade, caracteristicamente tóxicas e mutagênicas para os animais superiores, plantas e microrganismos.

Os procedimentos normalmente utilizados para a descontaminação de água e solo envolvem a redução do Cr⁶⁺ para Cr³⁺ por processos químicos e eletroquímicos, como a incorporação de Fe²⁺, Mn²⁺, carbono orgânico e ou abaixamento do pH (LOSI *et al*, 1994a). O surgimento de microrganismos com tolerância a teores tóxicos de Cr⁶⁺ tem sido estudado quanto a capacidade de alguns gêneros promoverem a sua redução à Cr³⁺ de forma mais rápida e menos onerosa. A redução biológica do Cr⁶⁺ pode ocorrer diretamente como um resultado do metabolismo microbiano e atividade da enzima "cromato redutase" ou indiretamente através de metabólitos bacterianos, tal como o H₂S (LOVLEY, 1993). Enquanto a redução microbiana indireta do Cr⁶⁺ é um processo amplamente anaeróbico, a redução direta pode ocorrer tanto em condições aeróbias quanto anaeróbias. A atividade microbiana juntamente com os processos químicos de redução do cromo representam alternativas importantes para a diminuição da toxicidade de áreas contaminadas pela presença do Cr⁶⁺.

Baseado nisso, objetivou-se avaliar as alterações químicas decorrentes da aplicação de lodo de curtume e cromo hexavalente e a magnitude das reações de redução do cromo hexavalente na presença de carbono orgânico e manganês divalente, com ênfase na participação da microbiota do solo.

MATERIAL E MÉTODOS

Utilizou-se um solo da unidade de mapeamento Camaquã (BRASIL,1973) - Argissolo Vermelho Amarelo Distrófico típico (STRECK *et al*. 1999), característico da região produtora de lodo de curtume do RS contendo: argila = 300g kg⁻¹; pH (H₂O) = 5,0; matéria orgânica = 24g kg⁻¹; H+Al = 3,1cmol_c kg⁻¹; CTC = 4,4cmol_c kg⁻¹ e Mn²⁺ = 7,0mg kg⁻¹. O lodo aplicado foi oriundo do tratamento primário do curtimento ao cromo realizado pelo Curtume Schuck, Município de Estância Velha, RS, com a seguinte caracterização físico-química: umidade = 750g kg⁻¹; pH = 8,0; carbono orgânico = 450g kg⁻¹; Mn²⁺ trocável = 56,0mg; Cr total = 17,2g kg⁻¹ e Valor de Neutralização = 20,6%. Como fonte de carbono orgânico utilizou-se esterco de gado bovino estabulado oriundo da EEA/UFRGS, contendo em g kg⁻¹: umidade = 190;

carbono orgânico = 280; N = 16; P = 24; K = 6,7 e Mn = 3,2.

Após a coleta, o solo foi destorroado, seco ao ar, peneirado (2mm) e dividido em duas porções. Estas porções foram divididas em frações de 50g (base seca) que foram acondicionadas em sacos de polipropileno (15x18cm) resistentes a alta temperatura.

Estas frações compuseram seis grupos, constituindo os seguintes tratamentos: T1) solo com pH original + lodo de curtume; T2) solo com pH corrigido + lodo de curtume; T3) solo com pH corrigido; T4) solo com pH corrigido + Cr⁶⁺; T5) solo com pH corrigido + Cr⁶⁺ + esterco; T6) solo com pH corrigido + Cr⁶⁺ + esterco + Mn²⁺.

A dose de calcário aplicada objetivou a correção para pH 6,0, sendo igual a 2,0Mg ha⁻¹ (CaCO₃+MgCO₃, proporção 2:1). A dose de lodo de curtume foi de 60Mg ha⁻¹ em base seca, correspondendo à dose máxima permissível de cromo aplicada ao solo, que é de 500mg kg⁻¹, segundo a Fundação Estadual de Proteção Ambiental - FEPAM (RODRIGUES *et al.*, 1993). Utilizou-se a dose de 100Mg ha⁻¹ de esterco (base seca). Estabeleceu-se para o Cr⁶⁺ e para o Mn²⁺ as dosagens de 20 e 40mg kg⁻¹ de solo, respectivamente nas formas de K₂Cr₂O₇ e MnSO₄.7H₂O.

Para o estudo da redução do Cr⁶⁺ aplicado em condições abióticas, metade dos solos em cada tratamento foi autoclavada a 120°C durante uma hora por três vezes consecutivas em intervalos de 24 horas, de forma que os tratamentos foram aplicados em amostras com e sem esterilização.

Estipularam-se 6 intervalos de amostragem: 1, 3, 7, 14, 21 e 42 dias após a implantação dos tratamentos. Deste modo, as unidades experimentais, representadas pelos sacos com 50g de solo, que uma vez amostradas foram descartadas, perfizeram um número total de 288 unidades, correspondendo aos seis tratamentos testados, com e sem

esterilização, em 6 intervalos de amostragem e quatro repetições por período. O experimento foi desenvolvido em bancada de laboratório e, a cada 5 dias, as unidades foram revolidas manualmente sem a abertura dos sacos.

Determinaram-se o pH (solo/água 1:1), o Mn trocável por espectrofotometria de absorção atômica, após extração com solução de KCl mol L⁻¹ na relação solo/solução de 1:10 (TEDESCO *et al.*, 1995) e o teor de Cr⁶⁺ em extrato de solo com KH₂PO₄ 0,06mol L⁻¹ na relação solo/solução 1:10, seguido de quantificação colorimétrica por difenilcarbazida a 546 nm (BARTLETT & JAMES, 1979).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Efeitos no pH do solo

Os valores de pH do solo variaram em função da aplicação de calcário, lodo de curtume e da autoclavagem das amostras (Tabela 1). No tratamento três, o calcário aumentou o pH das amostras de 5,0 para 6,2 no primeiro dia de amostragem, permanecendo esse valor sem alterações significativas até 42 dias. Neste tratamento, a autoclavagem, como meio de esterilização do solo, causou uma diminuição significativa de 1,1 unidades nos valores de pH das amostras esterilizadas. Esta diminuição manteve-se mais evidente até 14 dias a partir do qual, as diferenças com o solo não esterilizado diminuíram. Nos tratamentos quatro e cinco, a esterilização também diminuiu o pH do solo, analisado um dia após a autoclavagem. SKIPPER & WESTERMANN (1973) verificaram uma diminuição de 0,2 unidades no pH de um solo após a autoclavagem, atribuída à dissolução de ácidos orgânicos e liberação de H⁺. Segundo os autores, os efeitos são variáveis de acordo com a composição química e mineralógica dos solos e a metodologia utilizada no processo.

TABELA 1. Valores de pH no Argissolo em função dos tratamentos e dias de amostragem

Trat.	Calcário	Esterco	Lodo	Mn ²⁺	Cr ⁶⁺	Esterilização	Amostragem - dias					
							1	3	7	14	21	42
		--- Mg ha ⁻¹ ---		--mg kg ⁻¹ --								
1	Sem	0	60	0	0	sem com	6,5 b B 7,0 a C	6,9 b B 7,3 a B	6,9 b B 7,3 a B	7,3 b A 7,5 a A	7,2 b A 7,8 a A	7,5 a A 7,0 b C
2	Com	0	60	0	0	sem com	7,1 a 7,2 a B	7,3 a 7,4 a B	7,3 a 7,4 a B	7,4 a 7,9 a A	7,3 b 8,1 a A	7,6 a 7,0 b B
3	Com	0	0	0	0	sem com	6,2 c 5,1 f B	6,2 c 5,1 d B	6,2 d 5,2 e B	6,3 cd 5,4 e B	6,1d 5,8 e A	6,2 gh 5,8 d A
4	Com	0	0	0	20	sem com	6,4 b 5,2 f	6,4bc 5,2 d	6,5 c 5,2 e	6,4 c 5,4 e	6,7 de 5,8 e	6,8 b 5,9 d
5	Com	100	0	0	20	sem com	6,3 bc 5,8 e B	6,6 b 6,1 c AB	6,6 c 6,2 f AB	6,6 c 6,1 d AB	6,6 c 6,4 c A	6,5 c 6,5 c A
6	Com	100	0	40	20	sem com	6,3 bc 6,0 d	6,8 b 6,4 bc	6,7 c 6,3 d	6,6 c 6,5 c	6,6 c 6,6 c	6,4 c 6,3 c

Médias seguidas da mesma letra minúscula na coluna e maiúscula na linha não diferem entre si pelo teste Tukey ao nível de 5% de significância. A ausência de letras minúsculas na coluna e maiúsculas na linha significa semelhança estatística pelo teste Tukey.

De acordo com o valor de neutralização do lodo de curtume utilizado, a dose de 60Mg ha⁻¹ representou uma aplicação de 12Mg calcário ha⁻¹. Deste modo, no tratamento um, após um dia da aplicação de lodo de curtume, o pH das amostras atingiu valores entre 6,5 - 7,0. A análise das amostras subseqüentes demonstraram a continuação da decomposição do lodo e liberação de carbonatos e hidróxidos ao solo promovendo valores de pH, aos 42 dias ao redor de 7,8 - 7,9. Aumentos no pH do solo com aplicação de lodo de curtume foram verificados por vários autores entre os quais FORTES *et al.* (1991) e SELBACH *et al.* (1991), sendo variáveis de acordo com a dose empregada e o valor de neutralização do resíduo.

A aplicação conjunta de lodo de curtume e calcário (T2) causou um aumento médio não significativo de 0,3 unidades nos valores do pH quando comparado ao tratamento um. Ao contrário da diminuição de pH observada nas amostras do tratamento três, nos tratamentos com lodo de curtume (T1 e

T2) a esterilização por autoclavagem não alterou o pH, em razão do elevado efeito neutralizador da acidez do resíduo utilizado.

Com a aplicação de esterco + Cr⁶⁺ (T5), observaram-se diferenças no pH nas amostras esterilizadas. Estes valores foram superiores às mesmas amostras do T4, como resultado do efeito corretivo dos carbonatos presentes no esterco. Os efeitos da autoclavagem sobre o pH no T6 ocorreram em menor intensidade do que nos tratamentos três, quatro e cinco, provavelmente devido à ação corretiva adicional do esterco aplicado.

Teores de Cromo (Cr⁶⁺)

Os teores de Cr⁶⁺ variaram de acordo com a presença de lodo de curtume e de sua aplicação na forma de K₂Cr₂O₇ (Tabela 2).

TABELA 2. Teores de cromo hexavalente no Argissolo em função dos tratamentos e dias de amostragem

Trat.	Calcário	Esterco	Lodo	Mn ²⁺	Cr ⁶⁺	Esterilização	Amostragem - dias					
							1	3	7	14	21	42
		--- Mg ha ⁻¹ ---		-- mg kg ⁻¹ --			----- mg kg ⁻¹ -----					
1	sem	0	60	0	0	sem com	0,2 e 0,3 e	0,2 f 0,3 f	0,3 e 0,3 e	0,2 c 0,3 c	0,3 0,3	0,3 0,3
2	com	0	60	0	0	sem com	0,2 e 0,4 e	0,2 f 0,4 f	0,2 e 0,3 e	0,2 c 0,3 c	0,1 0,3	0,2 0,2
3	com	0	0	0	0	sem com	0,0 e 0,0 e	0,0 f 0,0 f	0,0 e 0,0 e	0,0 c 0,0 c	0,0 0,0	0,0 0,0
4	com	0	0	0	20	sem com	14,2 a 9,1 b	11,0 a 6,3 b	4,8 a 3,2 bc	2,2 ab 1,1 abc	1,1 0,4	0,0 0,0
5	com	100	0	0	20	sem com	5,9 cd 8,0 bc	3,6 de 5,8 bc	1,9 cd 3,8 ab	1,0 abc 2,1 ab	0,2 0,5	0,0 0,0
6	com	100	0	40	20	sem com	4,9 d 7,0 c	2,7 e 4,6 cd	1,2 d 2,4 cd	0,2 c 0,9 bc	0,0 0,1	0,0 0,0

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

Nos tratamentos com aplicação de lodo de curtume (T1 e T2), verificaram-se teores de Cr⁶⁺ variando de 0,2 a 0,4mg kg⁻¹. Esses resultados geram dúvidas sobre a efetiva possibilidade de oxidação do cromo incorporado com este resíduo, nas doses e condições de solo estudadas. Durante o processo de análise desses tratamentos, não se constatou a coloração vermelho-arroxeadada no extrato das amostras, devido à formação do complexo Cr⁶⁺- difenilcarbazida, responsável pela detecção da presença do Cr⁶⁺. Nos tratamentos quatro, cinco e seis, sujeitos à aplicação de 20mg Cr⁶⁺ kg⁻¹, esse complexo foi visível, mesmo nas amostras analisadas 21 dias após a aplicação cujos teores foram semelhantes aos dos tratamentos um e dois. A utilização do KH₂PO₄ como extrator dessa forma de cromo pode ter ocasionado a dissolução de determinados radicais e

compostos orgânicos presentes no lodo de curtume gerando uma turbidez no extrato, mesmo após a centrifugação e filtragem. Por ocasião da determinação colorimétrica isto provocaria o espalhamento de uma parcela da luz incidente (efeito "scattering"), causando interferência na análise (VAN HOLDE, 1971).

BARTLETT & JAMES (1979) afirmam que a quantidade de Cr⁶⁺ formada no solo possui relação direta com o teor de Cr³⁺ aplicado, teor de óxidos de Mn e pH ácido. Nestas condições, MILACIC & STUPAR (1995) constataram a oxidação de 1,1% do cromo adicionado na forma de lodo de curtume (200mg Cr³⁺ kg⁻¹) em um solo argiloso contendo 240mg MnO₂ kg⁻¹ e pH 5,4. Os baixos teores de Mn³⁺ e Mn⁴⁺ do solo usado, ao redor de 20mg kg⁻¹ (TREBIEN, 1994), os altos valores de pH observados com a aplicação de lodo e a

possível complexação do Cr^{3+} com compostos orgânicos do solo, diminuiria a possibilidade de sua oxidação.

A redução do Cr^{6+} aplicado (20mg kg^{-1}) foi dependente da aplicação de esterco, de Mn^{2+} e também da esterilização do solo pela autoclavagem. As equações que melhor se

ajustaram na descrição da redução do Cr^{6+} com o intervalo de amostragem foram o modelo quadrático e exponencial, que apresentaram os maiores coeficientes de regressão e menor desvio padrão (Tabela 3).

TABELA 3. Equações de regressão dos teores de Cr^{6+} no Argissolo em função do tempo

Esterco (Mg ha^{-1})	Mn^{2+} (mg kg^{-1})	Cr^{6+}	Esterilização	Equações	r^2
0	0	20	sem	$y = 16,21 - 1,3x + 0,022x^2$	0,88*
			com	$y = 2,02 (1 + 9,02e^{-x})$	0,94*
100	0	20	sem	$y = 0,91 (1 + 20,5e^{-x})$	0,96*
			com	$y = 2,15 (1 + 8,26e^{-x})$	0,94*
100	40	20	sem	$y = 0,39 (1 + 48,24e^{-x})$	0,97**
			com	$y = 1,26 (1 + 14,7e^{-x})$	0,96*

** Significativo ao nível de 1% , * Significativo ao nível de 5%.

De um modo geral, a redução foi intensa nas primeiras 24 horas. Ao final de 42 dias nenhum teor de Cr^{6+} foi detectado nas amostras dos tratamentos quatro, cinco e seis (Tabela 2). No tratamento contendo calcário e Cr^{6+} (T4), ao final de 21 dias, os teores de 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. Pode-se concluir que a redução do Cr^{6+} a Cr^{3+} é uma reação de ocorrência comum no solo, desde que a sua presença não ultrapasse a capacidade redutora do carbono orgânico, Fe^{2+} ou Mn^{2+} presentes. Os menores teores de Cr^{6+} das amostras esterilizadas em relação às não esterilizadas no tratamento quatro, onde a redução foi restrita à atividade química, são explicados pela diminuição do pH em virtude da autoclavagem do solo. A redução do Cr^{6+} é pH dependente, sendo favorecida em pH ácido. Nas amostras autoclavadas, constatou-se um efeito direto dos íons H^+ na redução do íon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, mesmo com a possibilidade de um aumento das reações de adsorção do Cr^{6+} na faixa de pH observados. Trabalhos iniciais de BARTLETT & KIMBLE (1976) mostraram que em pH inferior a 6,0 aumentaram as reações de adsorção do Cr^{6+} às cargas positivas dos minerais do solo, diminuindo a sua taxa de redução a Cr^{3+} . Em trabalho mais recente, JAMES & BARTLETT (1983) concluíram que a adsorção das formas de Cr^{6+} pode aumentar ou diminuir as taxas de redução.

A aplicação de $100\text{Mg esterco ha}^{-1}$ (T5) aumentou a redução do Cr^{6+} , um dia após a sua aplicação, em 138% nas amostras sem esterilização e 10% nas amostras esterilizadas, em comparação ao tratamento quatro (Tabela 2). Nas amostras esterilizadas, o percentual de contribuição da matéria orgânica incorporada sobre a redução do Cr^{6+} foi baixa, em virtude da alta redução observada com a autoclavagem no T4, conforme visto anteriormente. A matéria orgânica aplicada, atuou como principal doador de elétrons nas reações redox do solo, promovendo um aumento na redução do Cr^{6+} nessas amostras, atribuída a redução química em um ambiente com ativo fluxo de elétrons. O alto percentual adicional na redução, com a aplicação de esterco nas amostras sem esterilização do T5, ilustra o efeito da

atividade microbiana. A fonte de carbono orgânico prontamente oxidável promoveu uma maior população e atividade dos microrganismos atuantes na redução do Cr^{6+} a Cr^{3+} . Aumentos na taxa de redução do Cr^{6+} com aplicação de esterco foram observados por LOSI *et al.* (1994a,1994b). A velocidade de degradação da matéria orgânica aplicada possui relação direta com as reações de redução.

Uma vez que as alterações químicas devidas à esterilização do solo não foram tão severas nos tratamentos contendo esterco (T5 e T6), pode-se estimar a contribuição microbiana na redução do Cr^{6+} , através da comparação entre as amostras esterilizadas e não esterilizadas desses tratamentos. Pela média dos teores de Cr^{6+} nos dois níveis de umidade testados, após um dia da aplicação, o solo sem esterilização, quando comparado ao solo esterilizado, apresentou uma redução 16,6% superior no tratamento cinco e 15,4% superior no tratamento 6. Este adicional sobre a redução observada no solo esterilizado evidencia a participação biológica no processo de redução. Após seis dias, esses percentuais de aumento caíram para 9,8 e 7,2% respectivamente nos tratamentos cinco e seis. Como todo o Cr^{6+} aplicado foi reduzido a Cr^{3+} ao final de 42 dias nesses dois tratamentos conclui-se, nestas condições, que a redução tende a ocorrer no solo independente da atividade biológica. A redução microbiana do Cr^{6+} , tem sido estudada no sentido de 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) compararam a redução do Cr^{6+} aplicado em amostras de solo ($800\mu\text{g kg}^{-1}$) com e sem esterilização e observaram que nos tratamentos contendo $50\text{Mg esterco ha}^{-1}$, o teor de Cr^{6+} nas amostras não esterilizadas foi 21% inferior ao final de 20 dias.

A adição de Mn^{2+} solúvel aumentou as reações de redução, resultando em um decréscimo significativo nos teores de Cr^{6+} . Nas amostras sem esterilização do tratamento seis, aos 21 dias, todo o Cr^{6+} havia sido reduzido (Tabela 2). A adição de Mn^{2+} representou um acréscimo de 7,1% e 8,3% na redução 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 os teores dos tratamentos cinco e seis ,durante o período de amostragem (Tabela 4). JAMES (1984), após estabelecer em um solo uma relação Mn^{2+}/Cr^{6+} de 44/1, observou uma diminuição de 50% na concentração de Cr^{6+} e uma diminuição no pH de 8,5 para 7,1.Os autores concluíram que a diminuição no pH causou um retardamento nas reações de redução, pois 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. Nessa pesquisa, a adição de 40mg Mn^{2+} kg^{-1} solo contribuiu na redução do Cr^{6+} , não afetando o pH do solo, cujos valores variaram entre 6,0 e 6,8 (Tabela 1).

TABELA 4. Coeficientes de correlação (r) entre os teores de Mn^{2+} e Cr^{6+} no Argissolo em função dos intervalos de amostragem

Trat.	Esterco (Mg ha ⁻¹)	Mn ²⁺ (----- mg kg ⁻¹ -----)	Cr ⁶⁺	Esterilização	r
5	100	0	20	sem	0,95*
				com	0,92*
6	100	40	20	sem	0,94*
				com	0,70*

* Significativo ao nível de 1%.

CONCLUSÕES

A adição de agentes redutores como esterco bovino e sal de manganês bivalente ($MnSO_4 \cdot 7H_2O$) aumenta a velocidade das reações de redução do Cr^{6+} a Cr^{3+} no Argissolo.

A ocorrência de Cr^{6+} no solo a partir da oxidação do Cr^{3+} presente no lodo de curtume é descartada, sendo as concentrações de Cr^{6+} detectadas decorrentes de inadequações da metodologia utilizada.

A redução do Cr^{6+} a Cr^{3+} é estimulada pela atividade microbiana , sendo 16% maior em amostras de solo não esterilizadas contendo esterco bovino, em comparação com amostras esterilizadas por autoclavagem.

A esterilização do solo pela autoclavagem diminui o pH e assim, aumenta as reações de redução do Cr^{6+} a Cr^{3+} .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARTLETT, R.J.; KIMBLE, J.M. Behavior of chromium in soils. II. Hexavalent forms. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.5, n.4, p.383-386,1976.
 BARTLETT, R.J. ; JAMES, B.R. Behavior of chromium in soils. III. Oxidation. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.8, n.11, p. 31-35, 1979.

BRASIL. Ministério da Agricultura. Departamento Nacional de Pesquisa Agropecuária. Divisão de Pesquisa Pedológica. **Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado do Rio Grande do Sul**. Recife, 1973,431p. (Boletim técnico 30)
 De LEO, C.P. ; EHRLICH, H.L. Reduction of hexavalent chromium by *Pseudomonas fluorescens* LB 300 in batch and continous cultures. **Applied Microbiology Biotechnology**, v.30, p.756-759, 1994.
 FORTES, P.N.; SELBACH, P.A.; CAVALLET, L.E. Avaliação de microrganismos do solo em função da incorporação de lodo de curtume com cromo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 23.,1991, Porto Alegre, **Resumos ...** Porto Alegre, SBCS, 1991. p.321.
 JAMES, B.R.; BARTLETT, R.J. Behavior of Chromium in soils. VII. Iadsorption and reduction of hexavalent forms. **Journal of Environmental Quality**. Madison, v.12, n.2, p.177-181, 1983.
 JAMES, B.R. Hexavalent chromium solubility and reduction in alkaline soils enriched with chromite ore processing residue.**Journal of Environmental Quality**. Madison, v.23, p.227-233, 1984.
 LOSI, M.E.; AMRHEIN, C.; FRANKENBERGER, W.T. Factors affecting chemical and biological reduction of hexavalent chromium in soil. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 13, p. 1727-1735, 1994a.
 LOSI, M.E.; AMRHEIN, C.; FRANKENBERGER, W.T. Bioremediation of chromate - contaminated ground water by reduction and precipitation in surface soils. **Journal of Environmental Quality**. Madison, v.23, p.1141-1550, 1994b.
 LOVLEY, D. Dissimilatory metal reduction. **Annual Review of Microbiology**, v.47, p.276-290, 1993.
 MERTZ, W.E. Chromium occurrence and function in biological systems. **Physiology Reviews**, Baltimore, v.49, p.163-239, 1969.
 MILACIC, R.; STUPAR, J. Fractionation and oxidation of chromium in tannery waste-and sewage sludge-amended soils. **Environmental Science and Technology**, v.29, n.2, p.506-514, 1995.
 RODRIGUES, A.L.M.; ANGHINONI, M.C.M.; TEDESCO M.J. *et al.* Critérios técnicos para disposição no solo de resíduos sólidos de curtume. In : XXII Congresso da União Internacional dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro. Ed. Fundação Estadual de Proteção Ambiental, 16 a 20 /11/1993, Porto Alegre.1993. 14p.
 SELBACH, P.; TEDESCO M.J.; GIANELLO, C. *et al.* Descarte e biodegradação de lodo de curtume no solo . **Revista do couro**,v. julho-agosto, p.51-62, 1991.
 SKIPPER, H.D. ; WESTERMANN, D.T. Comparative effects of propylene oxide, sodium azide and autoclaving on selected soil properties.**Soil Biology Biochemistry**. V,5, p.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, EMATER/Secretária da Agricultura do RS, Porto Alegre.1999.5p.
 TEDESCO, M.J. ; VOLKWEISS S.J.; BOHNEN, H.*et al.* **Análises de solo ,plantas e outros materiais**. Porto Alegre. Departamento de Solos, Faculdade de Agronomia, UFRGS, 2ª.ed.1995. 215 p. (Boletim Técnico no. 5).
 TREBIEN, D. O. P. 1994.**Influência dos teores de matéria orgânica, óxidos de manganês facilmente reduzíveis e umidade na oxidação de cromo no solo**. Porto Alegre, 1994. 81p. Dissertação (Doutorado em Agronomia-Solos) Programa de Pós-Graduação em Agronomia,Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1994.
 VAN HOLDE. **Physical Biochemistry**. New Jersey: Hager & Wold Eds. 1971.246p.
 WANG, Y.T.; SHEN, H. Bacterial reduction of hexavalent chromium. **Journal of Industrial Microbiology**. v.14, p.159-163, 1995.