

SEÇÃO IX - POLUIÇÃO DO SOLO E QUALIDADE AMBIENTAL

FITODISPONIBILIDADE E TEORES DE METAIS PESADOS EM UM LATOSSOLO AMARELO DISTRÓFICO E EM PLANTAS DE CANA-DE-AÇÚCAR ADUBADAS COM COMPOSTO DE LIXO URBANO⁽¹⁾

F. C. OLIVEIRA⁽²⁾, M. E. MATTIAZZO⁽³⁾,
C. R. MARCIANO⁽⁴⁾ & C. H. ABREU JUNIOR⁽⁵⁾

RESUMO

A presença de metais pesados em compostos de lixo urbano é um dos principais motivos da insegurança de sua utilização agrônômica. Desta forma, foram avaliados os efeitos da aplicação sucessiva do composto de lixo sobre os teores de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em um Latossolo Amarelo distrófico, em plantas de cana-de-açúcar, e a fitodisponibilidade desses metais medida pelos extratores DTPA, HCl 0,1 mol L⁻¹ e Mehlich-3. Experimento de campo foi realizado nos anos agrícolas 1996/97 e 1997/98, sendo o composto aplicado nas doses de 0, 20, 40 e 60 Mg ha⁻¹ e de 0, 24, 48 e 72 Mg ha⁻¹, respectivamente. A aplicação consecutiva do composto aumentou os teores totais de Cu do solo que variaram, em relação à testemunha, de 12 a 25 %, no primeiro ano agrícola, e de 27 a 88 %, no segundo ano agrícola. Para Zn, esses valores variaram de 12 a 72 % e de 72 a 156 %, no primeiro e no segundo ano, respectivamente, e de Cr de 12 a 25 %, no segundo ano. Os teores totais de Cd, Ni e Pb, no solo, e de Cd, Cr, Ni e Pb, nas folhas, colmos e caldo das plantas, mantiveram-se abaixo do limite de determinação. Os teores de Cu e Zn nas amostras de plantas não aumentaram. Os extratores químicos praticamente não diferiram entre si e apresentaram capacidades restritas para a avaliação da fitodisponibilidade dos metais pesados decorrente das baixas concentrações nas amostras de solo e planta.

Termos de indexação: adubação orgânica, extrator químico, DTPA, Mehlich-3.

⁽¹⁾ Parte da Tese de Doutorado do primeiro autor, apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" – ESALQ/USP. Financiado pela FAPESP. Recebido para publicação em agosto de 2000 e aprovado em março de 2002.

⁽²⁾ Engenheiro-Agrônomo, Doutor, Biossólido Agricultura & Ambiente S.C. Ltda. Rua Edú Chaves 822, CEP 13416-020 Piracicaba (SP). E-mail: fernando@biossolidos.com.br

⁽³⁾ Professora Associada do Departamento de Ciências Exatas, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" – ESALQ/USP. Caixa Postal 09, CEP 13418-900 Piracicaba (SP). E-mail: mmattiazzo@carpa.ciagri.usp.br

⁽⁴⁾ Professor Adjunto, Centro de Ciências e Tecnologia Agropecuária, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF. Av. Alberto Lamego 2000, Horto, CEP 28015-620 Campos dos Goytacazes (RJ). E-mail: crmarcia@bol.com.br

⁽⁵⁾ Professor Doutor do Laboratório de Nutrição Mineral de Plantas, Universidade de São Paulo – CENA/USP. Caixa Postal 96, CEP 13400-970 Piracicaba (SP). E-mail: cahabreu@cena.usp.br

SUMMARY: *PHYTOAVAILABILITY AND HEAVY METAL CONTENT IN A TYPIC HAPLUDOX AND IN SUGARCANE PLANTS FERTILIZED WITH URBAN WASTE COMPOST*

Heavy metal components in solid urban waste composts have been one of the main causes of concern in relation to its use on agricultural soils. On this background, a field experiment was carried out to study the effects of successive compost application on Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn contents in a Typic Hapludox, in sugarcane plants, as well as on the phytoavailability of these metals as assessed by chemical extractors (DTPA, 0,1 mol L⁻¹ HCl and Mehlich-3). The compost was applied at rates of 0, 20, 40 and 60 Mg ha⁻¹ in 1996/97, and of 0, 24, 48 and 72 Mg ha⁻¹ in 1997/98. The total Cu contents increased, compared with the control soil, and varied between 12 and 25 % in the first and 27 and 88 % in the second year of cropping. For Zn, these values varied from 12 to 72 % and from 72 to 156 % in the first and second years, respectively, while Cr varied from 12 to 25 % in the second year. Cd, Ni, and Pb concentrations in the soil, and Cd, Cr, Ni and Pb in sugarcane leaves, stalks and juice were also below the determination limit. Cu and Zn contents in plant samples were not affected by the compost application. The chemical extractors did not differ among each other and were not able to assess, properly, metal phytoavailability for sugarcane, properly, due to the low concentrations in soil and plant samples.

Index terms: organic fertilization, chemical extractor, DTPA, Mehlich-3.

INTRODUÇÃO

A aplicação de composto de lixo urbano em solos cultivados proporciona aumentos na fitodisponibilidade de P, K, Ca e Mg, elevação do pH, da CTC e redução da acidez potencial do solo (Cravo, 1995; Abreu Junior, 1999).

Entretanto, é comum encontrar na composição de compostos de lixo metais pesados, cujas concentrações variam conforme as regiões onde são gerados (Xin et al., 1992; Cravo, 1995). Dessa forma, a utilização agrônômica desses resíduos, por anos sucessivos, traz preocupações quanto ao acúmulo desses elementos no solo e à possibilidade de sua absorção pelas plantas cultivadas (Cravo, 1995; Abreu Junior, 1999; Alves et al., 1999).

Segundo Chaney & Ryan (1993), os metais pesados, em solos tratados com compostos orgânicos de lodo de esgoto e lixo urbano, são mantidos em formas que não estão prontamente disponíveis às plantas, demonstrando que a capacidade de adsorção específica dos metais provenientes do resíduo irá persistir pelo tempo que esses elementos persistirem no solo. Estes autores relataram que a absorção dos metais pelas plantas segue a chamada "teoria do platô" (Corey et al., 1987), ou seja, suas concentrações nos vegetais tendem a alcançar um limite, mesmo após sucessivas aplicações de resíduo ao solo.

Por outro lado, McBride (1995) argumenta que a degradação da matéria orgânica adicionada ao solo pelos resíduos poderá liberar metais pesados em formas de complexos solúveis. Por este fenômeno, conhecido como "hipótese da bomba relógio", a capacidade de o solo adsorver metais é inicialmente

aumentada pela matéria orgânica do resíduo e, com o tempo, seguido da interrupção da aplicação e a conseqüente degradação dessa carga orgânica, a capacidade de retenção tenderia a voltar ao seu estado original, liberando os metais para a solução do solo.

Concomitantemente à necessidade de avaliar a disponibilidade e o acúmulo de metais pesados no solo e em plantas, decorrente da aplicação de compostos de lixo, torna-se necessário investigar diferentes procedimentos para a extração desses elementos do solo. Estudos com extratores químicos para avaliação da fitodisponibilidade de metais pesados, principalmente em solos tratados com resíduos orgânicos urbanos, apontam grandes dificuldades para a possível definição de um extrator multielementar que inclua vários metais pesados e que, ao mesmo tempo, seja eficiente para diagnosticar a disponibilidade desses elementos em várias espécies vegetais cultivadas nos vários tipos de solos (Mulchi et al. 1991; Roca & Pomares, 1991; Abreu Junior, 1999; Oliveira & Mattiazzo, 2001).

Outra dificuldade está no fato de que a absorção desses elementos, com frequência, não se comporta linearmente com as quantidades de metais adicionadas ou presentes nos solos (Barbarick et al., 1995; Logan et al., 1997). Diante do exposto e tendo em vista o aumento na reciclagem agrícola de resíduos no Brasil, estudos de métodos para avaliar a fitodisponibilidade desses elementos constituem importante ferramenta para estratégias de manejo e monitoramento do complexo sistema solo-planta.

Este trabalho objetivou avaliar os efeitos da aplicação sucessiva de composto de lixo urbano sobre

o acúmulo dos metais pesados Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn no solo e em plantas de cana-de-açúcar, pela determinação dos teores apresentados pela folha diagnose (folha "+1") e pelas partes da planta onde possa haver transferência de metais para a cadeia alimentar (colmo e caldo). Também foi objetivo deste trabalho avaliar a fitodisponibilidade desses metais no solo pelos extratores químicos DTPA, HCL 0,1 mol L⁻¹ e Mehlich-3.

MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi desenvolvido nos anos agrícolas de 1996/97 e 1997/98, em condições de campo, numa área plana de Latossolo Amarelo distrófico (Quadro 1) pertencente à Estação Experimental do Instituto Agrônomo de Campinas, em Piracicaba (SP).

Foram empregadas duas remessas de composto de lixo, obtidas junto à Usina de Tratamento de Lixo da Cidade de São Jorge – Prefeitura Municipal de Santo André, Santo André (SP). A caracterização química parcial dos resíduos (Quadro 2) foi realizada de acordo com o método descrito em Eaton et al. (1995).

Estabeleceram-se cinco tratamentos distribuídos em delineamento em blocos casualizados com quatro repetições, aplicados em parcelas experimentais de 100 m² cultivadas com cana-de-açúcar em ciclo anual. Os tratamentos foram: testemunha (T), calagem + adubação mineral (AM) e três doses de composto de lixo. O tratamento AM constou, além da calagem e adubação de plantio em 1996/97, da adubação de cobertura na 1ª soqueira no ano agrícola 1997/98, de acordo com Spironello et al. (1996). As doses de aplicação do composto, com base no material

Quadro 2. Composição química parcial das duas remessas de composto de lixo utilizadas no experimento⁽¹⁾ (médias de três amostras de cada remessa de composto)

Atributo analisado	Composto de lixo	
	1996	1997
pH (H ₂ O, 1:2,5)	4,77	8,00
Carbono orgânico (g kg ⁻¹)	341,99	281,63
N-total (g kg ⁻¹)	10,12	12,71
Relação C/N-total	33,79	22,15
Cd-total (mg kg ⁻¹)	n.d.	n.d.
Cr-total (mg kg ⁻¹)	41,4	81,0
Cu-total (mg kg ⁻¹)	222,7	403,0
Ni-total (mg kg ⁻¹)	26,2	34,0
Pb-total (mg kg ⁻¹)	91,6	196,0
Zn-total (mg kg ⁻¹)	386,9	496,0

⁽¹⁾ Os resultados são expressos com base no material seco exceto o pH, cuja determinação foi feita a partir do material úmido, n.d.: não detectado, valores abaixo do limite de determinação do método analítico empregado (< 9 mg kg⁻¹ na amostra).

seco, foram de 20, 40 e 60 Mg ha⁻¹, em 1996/97, e de 24, 48 e 72 Mg ha⁻¹, em 1997/98, respectivamente. No primeiro ano agrícola, o composto foi aplicado na superfície do solo, em área total, com distribuição manual dentro das parcelas e incorporação, na camada de 0-0,2 m, com enxada rotativa. O plantio da cana-de-açúcar, variedade RB-78-5148, foi realizado 50 dias após a incorporação do composto. No segundo ano, a aplicação e a incorporação foram efetuadas nas entrelinhas da cultura.

Para avaliar os teores totais de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn no solo, foi realizada amostragem, ao final de cada ano agrícola, dentro da área útil das parcelas

Quadro 1. Características químicas e físicas do Latossolo Amarelo distrófico antes da instalação do experimento

Profundidade	pH	C-org	P	K	Ca	Mg	H + Al	Al	SB	T	V
m	(CaCl ₂)	g kg ⁻¹	mg dm ⁻³	mmolc dm ⁻³				%			
0-0,2	4,1	9,29	3	0,3	11	5	47	10	16,3	63,3	27,7
0,2-0,4	4,1	8,13	2	0,3	14	5	47	10	19,3	66,3	29,1
0,4-0,6	4,1	6,38	1	0,1	11	3	47	12	14,1	61,1	23,1
	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Areia grossa	Areia fina	Silte	Argila	Densidade			
	g kg ⁻¹			g kg ⁻¹ ⁽¹⁾			kg m ⁻³				
0-0,2	108	71,5	121	195	329	141	335	1.316			
0,2-0,4	144	85,8	148	194	248	116	442	1.292			
0,4-0,6	150	88,7	155	211	218	90	481	1.277			

⁽¹⁾ 2 mm ≥ Areia grossa > 0,5 mm ≥ Areia fina > 0,05 mm ≥ Silte > 0,002 mm ≥ Argila.

(25,2 m² centrais), na camada 0-0,2 m, 360 dias após a incorporação do composto, obtendo-se uma amostra composta de cinco pontos retirados nas entrelinhas da cultura por parcela. Os teores totais dos metais foram determinados em extratos de digestão com “água-régia” em forno de microondas (CEM-MDS 2000) (Nieuwenhuize et al., 1991).

Nas plantas, as avaliações dos metais foram efetuadas em amostras de folhas, colmos desfibrados e caldo. Na área útil das parcelas, por ocasião da colheita da cana-de-açúcar, foram coletadas 15 folhas “+1”, com base no sistema de ordenação de Kuijper (Clements, 1980). Em laboratório, este material foi lavado com água destilada, solução HCl 0,1 mol L⁻¹ e água deionizada, selecionado (mantendo-se o terço médio sem a nervura central), seco em estufa com circulação forçada de ar a 60 °C, moído e armazenado até análise. Logo após a amostragem de folhas, foram coletados, aleatoriamente, 10 colmos por parcela, imediatamente lavados e desfibrados mecanicamente. Uma porção das amostras de colmos desfibrados foi seca e moída; outra porção foi encaminhada para prensa com vistas em extrair a amostra de caldo. As amostras de caldo foram mantidas congeladas até à análise.

Os teores dos metais pesados nas amostras de plantas foram determinados em extratos obtidos por digestão nítrico-perclórica. Para as amostras de folha e de colmo desfibrado, foram digeridos 2.000 mg com recuperação do extrato em volume final de 15 mL e, para o caldo, foram digeridos 50 mL com recuperação do extrato em volume final de 10 mL. Para a avaliação química da fitodisponibilidade, os metais pesados nas amostras de solo foram extraídos com as soluções de DTPA (Lindsay & Norvell, 1978), HCl 0,1 mol L⁻¹ (Reed & Martens, 1996) e Mehlich-3 (Mehlich, 1984). As determinações analíticas dos metais pesados nesses extratos de planta e solo foram feitas por espectrometria de absorção atômica convencional com chama de ar/acetileno.

Os teores dos metais pesados determinados no solo foram testados, nas doses de aplicação, por modelos de regressão polinomial de 1^o e 2^o grau. As concentrações dos metais pesados nas amostras de plantas foram relacionadas, para todos os tratamentos, dentro de cada ano agrícola, com os teores totais dos metais extraídos do solo por modelos de regressão polinomial de 1^o e 2^o grau e um modelo exponencial modificado a partir da chamada equação do platô, proposta por Logan & Chaney (1987). Este último pressupõe uma resposta do tipo assintótica para a absorção de metais pesados de acordo com seu acúmulo no solo. A descrição do modelo é a seguinte:

$$y = A(1 - e^{-Bx})$$

na qual y é a concentração do metal na amostra de planta (mg kg⁻¹), x é o teor total do metal recuperado do solo (mg kg⁻¹), A é a concentração assintótica

(platô) do metal na amostra de planta, B é a constante que define as alterações nos teores de metais da amostra decorrentes do acréscimo do metal no solo. Na possibilidade de todos os modelos serem significativos, optou-se pelo modelo exponencial, caso tenha apresentado coeficiente de determinação igual ou superior ao dos modelos de regressão polinomial.

A eficiência dos extratores químicos na predição da disponibilidade dos metais pesados às plantas foi avaliada por correlação linear simples entre os teores obtidos no solo pelos vários extratores e aqueles obtidos nas amostras de planta.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Concentração de metais pesados no solo e em plantas de cana-de-açúcar

A aplicação das doses de composto de lixo proporcionou, nos dois anos agrícolas, acréscimos significativos nos teores totais de Cu e Zn do solo (Quadro 3). Para o Cr, esses acréscimos foram detectados apenas em 1997/98. Os maiores teores acumulados de Cu e Zn são explicados pelas suas concentrações no composto. Ao final dos anos agrícolas de 1996/97 e 1997/98, foram observados para o Cu acréscimos médios em relação à testemunha, variando da menor para a maior taxa de aplicação, de 12 a 25 % e de 27 a 88 %, respectivamente. No caso do Zn, esses acréscimos variaram de 12 a 72 % e de 72 a 156 %, respectivamente. Os teores de Cr apresentaram aumentos em 1997/98, que variaram de 12 a 25 %. Dessa forma, pela comparação desses valores, evidencia-se o potencial de acúmulo dos metais no solo, por ocasião de aplicações sucessivas do composto de lixo.

Os elementos Cd, Ni e Pb não foram detectados por apresentarem concentrações abaixo do limite de determinação do método analítico, ou seja, seus teores no solo estiveram abaixo de 8, 10 e 76 mg kg⁻¹, respectivamente. O elemento Cd não foi detectado nem mesmo no composto de lixo (Quadro 2). Por outro lado, para Ni e Pb, com base nas quantidades adicionadas por meio do resíduo (Quadro 4), é possível inferir que suas concentrações acumuladas no solo estariam variando entre 0,5 e 1,5 mg kg⁻¹ e 2,5 e 7,5 mg kg⁻¹, respectivamente.

Aumentos nos teores de Cd, Cu, Cr, Ni, Pb e Zn em solos tratados com composto de lixo foram verificados por diversos autores (Cravo, 1995; Trindade et al., 1996; Abreu Junior, 1999; Alves et al., 1999).

Considerando os teores totais de Cu, Cr e Zn acumulados nos tratamentos com doses de composto, ao final de 1997/98, verifica-se que eles estão bem

Quadro 3. Teores totais de Cu, Cr e Zn recuperados do solo na camada de 0-0,2 m, nos anos agrícolas 1996/97 e 1997/98

Ano agrícola	Dose de composto de lixo (Mg ha ⁻¹)				Termo de regressão (R ²)	
	0	20 (24) ⁽¹⁾	40 (48)	60 (72)	Linear	Quadrático
	Cobre (mg kg ⁻¹)					
1996/97	17,86	20,05	22,38	22,33	0,88**	ns
1997/98	16,87	21,42	26,74	31,65	0,99**	ns
	Cromo (mg kg ⁻¹)					
1996/97	16,57	17,72	17,47	17,63	ns	ns
1997/98	15,55	17,48	19,47	19,48	0,89*	ns
	Zinco (mg kg ⁻¹)					
1996/97	21,14	23,64	31,42	36,34	0,97**	ns
1997/98	20,19	34,78	45,91	51,64	0,97**	0,99**

⁽¹⁾ Doses entre parênteses referem-se ao ano agrícola 1997/98. *, **, ns Indicam, respectivamente, que os termos de regressão linear ou quadrática foram significativos a $P \leq 0,05$, $P \leq 0,01$ ou não-significativo pelo teste F.

Quadro 4. Quantidades estimadas de metais pesados adicionadas ao solo, na camada de 0 - 0,2 m, pela aplicação de composto de lixo nos anos agrícolas 1996/97 e 1997/98 e os valores acumulados no período⁽¹⁾

Metal	Dose de composto de lixo (Mg ha ⁻¹)								
	1996/97			1997/98			Valor acumulado		
	20	40	60	24	48	72	48	88	132
	mg kg ⁻¹								
Cádmio	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cobre	1,69	3,38	5,07	3,67	7,35	11,02	5,36	10,73	16,09
Cromo	0,31	0,63	0,94	0,74	1,48	2,22	1,05	2,11	3,16
Níquel	0,20	0,40	0,60	0,31	0,62	0,93	0,51	1,02	1,53
Chumbo	0,70	1,39	2,09	1,79	3,57	5,36	2,49	4,96	7,45
Zinco	2,94	5,88	8,82	4,52	9,04	13,57	7,46	14,92	22,39

⁽¹⁾ Valores calculados com base no teor do metal presente no resíduo, com a dose aplicada e considerando a camada de incorporação no solo (0-0,2 m) cuja densidade é de 1316 kg m⁻³.

abaixo dos teores considerados críticos em solos pela USEPA (1993) e pelas Diretrizes da Comunidade Européia (Hall, 1998). Contudo, considerando as quantidades estimadas de metais pesados adicionadas ao solo através do composto de lixo utilizado (Quadro 4), verifica-se que o Pb seria o primeiro metal a atingir os limites críticos estabelecidos pela USEPA (180 mg kg⁻¹), o que levaria de 48 a 145 anos no caso de taxas de aplicações anuais e sucessivas, variando, em média, de 66 a 22 Mg ha⁻¹ (base seca).

De acordo com as Diretrizes da Comunidade Européia, que são mais restritivas, estima-se que o Cu seria o primeiro metal a atingir o limite crítico (210 mg kg⁻¹), o que levaria de 26 a 78 anos para as

mesmas taxas e frequências de aplicações supracitadas. É preciso lembrar, porém, que essas suposições foram feitas com base em legislações de outros países, cuja pertinência nas condições ambientais brasileiras é desconhecida.

Os teores de Cd, Cr, Ni e Pb nas amostras de folhas "+1", colmo e caldo das plantas de cana-de-açúcar não foram detectados, pois estiveram abaixo dos limites de determinação do método analítico empregado. Todavia, considerando a razão de diluição no preparo dos extratos das amostras de plantas e os referidos limites de determinação do método instrumental de análise, é possível estimar que, caso as plantas tenham absorvido tais elementos, essas teriam apresentado concentrações

abaixo dos seguintes valores: amostras de folhas e colmo desfibrado – Cd < 0,60 mg kg⁻¹; Cr e Ni < 0,75 mg kg⁻¹, Pb < 5,70 mg kg⁻¹; amostras de caldo – Cd, Cr e Ni < 0,02 mg kg⁻¹, Pb < 0,15 mg kg⁻¹.

Os limites estimados para esses metais nas amostras de caldo provavelmente estariam abaixo dos valores críticos estabelecidos pelas agências de proteção ambiental. Estes resultados são de grande relevância, já que, não sendo verificados efeitos tóxicos às plantas, o caldo é o produto industrial da cana-de-açúcar, em que o acúmulo de metais pesados poderia causar problemas a curto prazo. Oliveira & Mattiazzo (2001) verificaram que plantas de cana-de-açúcar, cultivadas num Latossolo Amarelo distrófico com aplicações de até 209 Mg ha⁻¹ (base seca) de lodo de esgoto, apresentaram nas amostras de folhas “+1”, colmo e caldo, teores de Cd, Cr, Ni e Pb abaixo dos mesmos limites de determinação encontrados neste estudo. É importante ressaltar que a carga cumulativa de lodo de esgoto aplicada pelos autores foi equivalente à adição, na camada de 0-0,2 m do solo, de teores totais de 1,7 mg kg⁻¹ de Cd, 30,6 mg kg⁻¹ de Cr, 20,9 mg kg⁻¹ de Ni e 12,9 mg kg⁻¹ de Pb, quantidades superiores às aplicadas neste estudo, através do composto de lixo (Quadro 4).

Os teores de Cu variaram, nas diversas amostras analisadas, respectivamente, para os anos agrícolas 1996/97 e 1997/98, entre os seguintes valores: folhas “+1” – 5,04 a 6,72 mg kg⁻¹, 4,59 a 4,99 mg kg⁻¹; colmo – 2,20 a 3,04 mg kg⁻¹, 1,81 a 2,70 mg kg⁻¹; caldo – 0,17 a 0,41 mg kg⁻¹, 0,41 a 0,86 mg kg⁻¹. Para o Zn, os intervalos de variação observados foram (Figura 1): folha “+1” – 13,58 a 20,01 mg kg⁻¹, 13,40 a 17,83 mg kg⁻¹; colmo – 4,16 a 9,91 mg kg⁻¹, 5,23 a 10,88 mg kg⁻¹; caldo – 0,50 a 1,03 mg kg⁻¹, 1,07 a 2,10 mg kg⁻¹.

De acordo com Sobral & Weber (1983), os teores de micronutrientes nas diversas partes das plantas de cana-de-açúcar variam de acordo com a variedade,

de “cana-planta” para “cana-soca”, com a idade das plantas e com o tipo de solo onde ela é cultivada. No entanto, considerando apenas como uma referência os dados apresentados para teores de Cu (Orlando Filho et al., 1980a) e teores de Zn (Orlando Filho et al., 1980b), obtidos para a variedade CB41-76, cultivada em diversos tipos de solo e avaliada em várias idades, pode-se afirmar que os teores obtidos no presente trabalho, nos colmos e na folha “+1”, ocorreram dentro das variações encontradas por estes autores.

Nos dois anos agrícolas, embora a aplicação de doses crescentes de composto de lixo tenha incrementado os teores totais de Cu no solo, nenhum efeito sobre seus teores nas amostras de folhas “+1”, no colmo e no caldo, foi evidenciado. Esses resultados indicam que o Cu adicionado através do resíduo não se encontrava em forma prontamente disponível às plantas, o que pode ser explicado pela grande afinidade deste metal com ligantes orgânicos, formando complexos pouco solúveis (Adriano, 1986). Resultados semelhantes foram verificados por Cravo (1995), em plantas de alface, e Abreu Junior (1999), em plantas de arroz, cultivadas em 21 solos ácidos.

Com relação ao Zn, observou-se, para o ano agrícola 1996/97, que, a exemplo do Cu, não ocorreram efeitos significativos sobre sua concentração nas amostras de plantas resultante dos acréscimos dos teores totais presentes no solo. Para este primeiro ano, porém, os resultados podem ter sido influenciados pela antecipação da coleta das amostras (>11 meses), pelo pouco desenvolvimento da cultura e pelas diferenças de produtividade entre os tratamentos (Oliveira, 2000).

Em 1997/98, foram observados efeitos significativos dos acréscimos de Zn no solo sobre seus teores nas amostras de folhas “+1”, colmo e caldo (Figura 1). Dessa forma, para as amostras de folhas “+1”, foi observado um efeito linear crescente, enquanto, nas amostras de colmo e caldo, verificaram-se

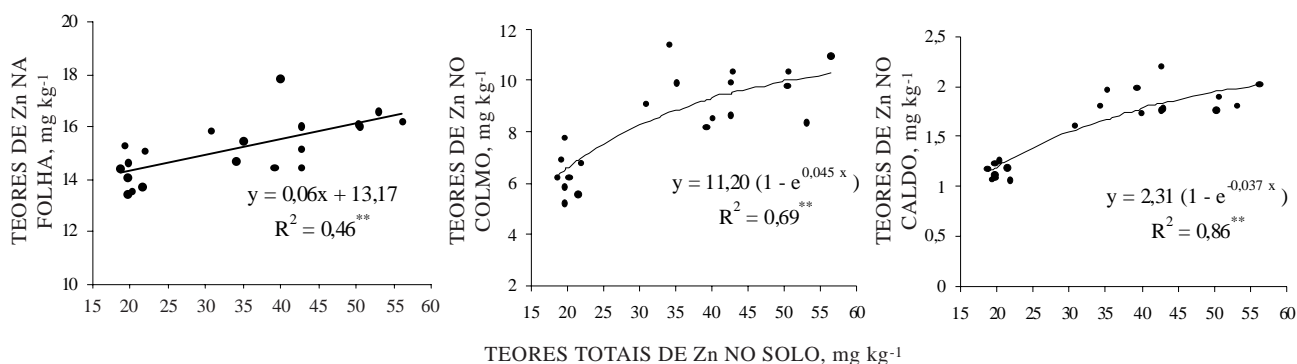


Figura 1. Relações entre teores de zinco na folha, colmo e caldo da cana-de-açúcar e teores totais no solo, considerando a aplicação do composto de lixo no ano agrícola 1997/98. (Modelo ajustado significativo a $P \leq 0,01$ pelo teste F)**

comportamentos assintóticos. Nas amostras de colmo, o ajuste matemático sugeriu uma concentração platô estimada em 11,20 mg kg⁻¹, o que significa, em média, 4,55 mg kg⁻¹ acima dos teores obtidos nos tratamentos sem composto de lixo (tratamentos T e AM). No caldo, a concentração platô estimada foi de 2,31 mg kg⁻¹, cerca de 1,10 mg kg⁻¹ maior que a testemunha. Na cultura da alface, Cravo (1995) não verificou incrementos no acúmulo de Zn com a aplicação de doses crescentes de composto de lixo de até 120 Mg ha⁻¹. Por outro lado, em solos tratados com lodo de esgoto, respostas do tipo platô foram encontradas para o Zn acumulado em plantas de trigo (Barbarick et al., 1995) e em plantas de milho (Logan et al., 1997).

Os resultados obtidos para metais pesados evidenciam, de maneira geral, que, pelo menos a curto prazo, o emprego de composto de lixo nas taxas e frequência de aplicações utilizadas no presente trabalho não deverá acarretar problemas à cultura da cana-de-açúcar, no que concerne a teores de metais pesados. Da mesma forma que em áreas tratadas com lodo de esgoto (McBride, 1995), as maiores dúvidas que geram inseguranças estão ligadas aos efeitos a longo prazo que, porventura, venham a ocorrer com esta prática, essencialmente após a interrupção das aplicações.

Fitodisponibilidade dos metais pesados

As quantidades de Cd, Cr e Pb extraídas pelas soluções de DTPA, HCl e Mehlich-3 estiveram, nos dois anos agrícolas, abaixo dos limites de determinação do método analítico utilizado. Dessa forma, para o extrator DTPA, as quantidades desses metais nas amostras de solo foram, respectivamente, < 0,16, < 0,2 e < 1,5 mg kg⁻¹. Para a solução de HCl, tais quantidades foram < 0,4, < 0,5 e < 3,8 mg kg⁻¹, ao passo que, para Mehlich-3, as quantidades foram < 0,8, < 1,0 e < 7,6 mg kg⁻¹.

Cravo (1995) verificou que a solução de Mehlich-3, usada como extrator para metais pesados num solo arenoso tratado com doses crescentes de composto de lixo de até 120 Mg ha⁻¹, extraiu quantidades de Cd ≤ 0,13 mg kg⁻¹, de Cr ≤ 0,97 mg kg⁻¹ e de Pb ≤ 6,05 mg kg⁻¹. Em amostras de solo argiloso, o autor observou teores de Cd e Pb semelhantes aos do solo arenoso; no entanto, não foi detectada a presença de Cr. Abreu Junior (1999) observou, num Latossolo Vermelho-Amarelo tratado com composto de lixo, teores de Cd, Cr e Pb, avaliados por DTPA, respectivamente ≤ 0,06 mg kg⁻¹, ≤ 0,23 mg kg⁻¹ e ≤ 1,30 mg kg⁻¹.

No quadro 5, encontram-se os teores de Cu, Ni e Zn avaliados pelas soluções extratoras nos anos agrícolas 1996/97 e 1997/98. Considerando as quantidades aplicadas acumuladas desses metais no solo ao final do segundo ano (Quadro 4), observou-se que a extração média de Cu, com as doses crescentes de composto, foi de 27, 31 e 38 %, respectivamente,

para os extratores DTPA, HCl e Mehlich-3; para o Zn, tais valores foram de 32, 45 e 63 %, enquanto, para o Ni, foram verificados valores de 37 e 82 %, respectivamente, para os extratores DTPA e HCl.

Diante do exposto, com relação à capacidade de extração dos métodos, verifica-se que aqueles que empregaram soluções ácidas extraíram quantidades maiores que DTPA. Resultados semelhantes foram obtidos por Oliveira & Mattiazzo (2001) em solo tratado com até 209 Mg ha⁻¹ de lodo de esgoto.

As quantidades removidas de Cu e Zn pelas várias soluções extratoras, nos dois anos agrícolas, foram crescentes e lineares, considerando as doses aplicadas de composto de lixo (Quadro 5), sugerindo que a fitodisponibilidade desses elementos também seria supostamente crescente. Para o Ni, este comportamento não foi evidenciado. De forma geral, as quantidades extraídas ocorreram em concordância com os teores presentes no resíduo e com as taxas de aplicação: ou seja, Zn > Cu > Ni.

No quadro 6, são apresentados os coeficientes de correlação linear obtidos de concentrações de Cu e Zn no solo e nas amostras de folha "+1", colmo e caldo das plantas de cana-de-açúcar, considerando todos os tratamentos empregados.

No ano agrícola 1996/97, perceberam-se correlações significativas entre os teores de Cu presentes na folha "+1", teores totais do solo e o avaliado pelas soluções DTPA e HCl. Quando foram consideradas as amostras de colmo, ocorreram correlações significativas com os extratores DTPA, HCl e Mehlich-3; para o caldo, o teor total e o extrator DTPA correlacionaram-se de forma significativa e negativa, ao passo que a solução de HCl apresentou correlação positiva.

No ano agrícola 1997/98, o Cu só apresentou correlações significativas quando foram considerados os teores presentes nas amostras de folha "+1". Neste caso, as correlações foram negativas e ocorreram com as soluções de DTPA, HCl e Mehlich-3. De qualquer forma, convém ressaltar que todos os coeficientes obtidos foram baixos (r < 0,60, Quadro 6), fato provavelmente atribuído à falta de resposta das plantas aos aumentos nos teores de Cu do solo, proporcionados pelas doses do composto de lixo.

Para o Zn, no ano agrícola 1996/97, nenhuma solução extratora foi eficiente na avaliação de sua disponibilidade às plantas. Este fato provavelmente deveu-se à falta de resposta das plantas aos acréscimos de Zn no solo, o que pode ter sido influenciado por diferenças no crescimento das plantas nos vários tratamentos e pela colheita antecipada da cana. Já no ano agrícola 1997/98, todos os extratores foram eficientes na previsão da fitodisponibilidade de Zn, uma vez que foram observados efeitos significativos dos tratamentos sobre os teores presentes nas diversas amostras das plantas da cana-de-açúcar.

Quadro 5. Teores de Cu, Ni e Zn avaliados no solo pelos extratores DTPA, HCl 0,1 mol L⁻¹ e Mehlich-3, nos anos agrícolas 1996/97 e 1997/98

Ano agrícola	Extrator	Dose de composto de lixo ¹ (Mg ha ⁻¹)				Termo de regressão (R ²)	
		0	20 (24)	40 (48)	60 (72)	Linear	Quadrático
Cobre (mg kg ⁻¹)							
1996/97	DTPA-TEA	0,70	1,41	1,17	1,72	0,71**	ns
1997/98	DTPA-TEA	0,85	2,68	3,69	4,58	0,96**	ns
1996/97	HCl 0,1 mol L ⁻¹	0,90	1,84	2,00	2,35	0,88**	ns
1997/98	HCl 0,1 mol L ⁻¹	0,98	3,01	4,21	4,79	0,94**	ns
1996/97	Mehlich-3	1,22	1,85	1,90	3,13	0,87**	ns
1997/98	Mehlich-3	1,18	3,65	5,03	6,43	0,98**	ns
Níquel (mg kg ⁻¹)							
1996/97	DTPA-TEA	n.d. ⁽²⁾	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
1997/98	DTPA-TEA	n.d.	0,33	0,26	0,37	ns	-
1996/97	HCl 0,1 mol L ⁻¹	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
1997/98	HCl 0,1 mol L ⁻¹	n.d.	0,59	0,70	0,96	ns	-
Zinco (mg kg ⁻¹)							
1996/97	DTPA-TEA	0,62	1,70	1,28	2,62	0,74**	ns
1997/98	DTPA-TEA	0,77	3,79	5,25	6,70	0,96**	ns
1996/97	HCl 0,1 mol L ⁻¹	0,94	2,09	2,45	4,66	0,91**	ns
1997/98	HCl 0,1 mol L ⁻¹	0,90	4,48	7,20	11,21	0,99**	ns
1996/97	Mehlich-3	1,25	2,55	2,98	5,15	0,93**	ns
1997/98	Mehlich-3	1,23	7,90	8,68	12,60	0,91**	ns

⁽¹⁾ Doses entre parênteses referem-se ao ano agrícola 1997/98. ⁽²⁾ n.d. – não detectado, valor abaixo do limite de determinação do método analítico. 0,20, 0,50 e 1,00 mg kg⁻¹ na amostra, respectivamente, para os extratores DTPA, HCl 0,1 mol L⁻¹ e Mehlich-3. *, **, ns Indicam, respectivamente, que os termos de regressão linear ou quadrática foram significativos a P ≤ 0,05, P ≤ 0,01 ou não-significativos pelo teste F.

Analisando as relações entre as quantidades totais de Zn recuperadas do solo, no ano agrícola 1997/98, seus teores nas várias amostras de plantas (Figura 1), é importante notar que, nos casos em que foram verificados efeitos significativos, foram definidos dois grupos distintos de concentrações nas plantas: o primeiro, referente aos tratamentos T e AM, e o segundo, referente aos tratamentos com as doses crescentes do composto. Este fato evidenciou, em alguns casos, a não-variação entre os teores de Zn nas plantas cultivadas com as três doses de composto de lixo estudadas, o que poderia tornar tendenciosa a validação da eficiência dos extratores químicos testados.

Assim, foram analisadas as correlações entre os teores de Zn recuperados do solo nos tratamentos com composto de lixo e os teores presentes nas amostras de plantas cultivadas nestes tratamentos. Os resultados obtidos (Quadro 7) evidenciaram que nenhuma das soluções extratoras foi eficiente para avaliar a disponibilidade de Zn através das amostras utilizadas. Possivelmente, este fato esteve relacionado com o comportamento assintótico observado para as concentrações do elemento, principalmente nas amostras de colmo e caldo.

Resultados controversos foram observados por Cravo (1995), utilizando-se do extrator Mehlich-3. O autor verificou que a significância ou não das correlações entre os teores de Cu e Zn no solo e o absorvido por plantas de alface variou de acordo com a origem do composto de lixo, tipo de solo e número de cultivos seqüenciais, sugerindo a impossibilidade de padronização do método para situações generalizadas. Abreu Junior (1999), em solos tratados com composto de lixo, encontrou correlações significativas, porém com baixos coeficientes de correlação ($r \leq 0,63$) entre os teores de Cu e Zn presentes na parte aérea de plantas de arroz e aqueles avaliados pelas soluções de DTPA e Mehlich-3.

Os resultados aqui obtidos devem ser vistos com reservas, principalmente se forem considerados os valores de pH e carbono orgânico do solo nos tratamentos com composto de lixo (Oliveira, 2000) e as avaliações feitas em somente duas safras de cana. Dessa forma, são necessárias novas avaliações da disponibilidade destes elementos na hipótese da interrupção da aplicação do resíduo, uma vez que poderá ocorrer a degradação do carbono orgânico e o aumento natural da acidez. Deve-se considerar, também, o comportamento característico das

Quadro 6. Correlações lineares entre a concentração de cobre e zinco nas plantas de cana-de-açúcar e os teores avaliados no solo pelos vários extratores químicos, considerando todos os tratamentos

Metais pesados	Água-régia	DTPA-TEA	HCl 0,1 mol L ⁻¹	Mehlich-3
Ano agrícola 1996/97				
Folha "+1"				
Cobre	0,50*	0,54*	0,59**	0,41 ^{ns}
Zinco	0,24 ^{ns}	0,34 ^{ns}	0,35 ^{ns}	0,36 ^{ns}
Colmo				
Cobre	0,20 ^{ns}	0,53*	0,51*	0,48*
Zinco	-0,04 ^{ns}	-0,03 ^{ns}	-0,06 ^{ns}	-0,08 ^{ns}
Caldo				
Cobre	-0,52*	-0,46*	0,47*	-0,42 ^{ns}
Zinco	-0,42 ^{ns}	-0,29 ^{ns}	-0,39 ^{ns}	-0,38 ^{ns}
Ano agrícola 1997/98				
Folha "+1"				
Cobre	-0,35 ^{ns}	-0,49*	-0,54*	-0,52*
Zinco	0,68**	0,66**	0,68**	0,67**
Colmo				
Cobre	0,31 ^{ns}	0,30 ^{ns}	0,30 ^{ns}	0,30 ^{ns}
Zinco	0,75**	0,71**	0,70**	0,75**
Caldo				
Cobre	0,09 ^{ns}	0,17 ^{ns}	0,19 ^{ns}	0,21 ^{ns}
Zinco	0,87**	0,86**	0,82**	0,88**

** , ^{ns} Indicam, respectivamente, que as correlações foram significativas a $P \leq 0,01$ e não-significativas pelo teste t.

Quadro 7. Correlações lineares entre a concentração de zinco nas plantas de cana-de-açúcar e os teores avaliados no solo pelos vários extratores químicos, considerando apenas os tratamentos com composto de lixo no ano agrícola 1997/98

Total	DTPA	HCl	Mehlich-3
Folha "+1"			
0,34 ^{ns}	0,29 ^{ns}	0,39 ^{ns}	0,27 ^{ns}
Colmo			
-0,05 ^{ns}	-0,19 ^{ns}	0,03 ^{ns}	-0,22 ^{ns}
Caldo			
0,24 ^{ns}	0,29 ^{ns}	0,31 ^{ns}	0,20 ^{ns}

^{ns} Indica que as correlações foram não-significativas a $P \leq 0,05$ pelo teste t.

espécies vegetais quanto à absorção de metais pesados, quando cultivadas em solos tratados com composto de lixo urbano.

CONCLUSÕES

1. A aplicação consecutiva do composto de lixo urbano aumentou os teores totais de Cr, Cu e Zn do solo; entretanto, os teores dos metais nas folhas, colmos e caldo das plantas de cana-de-açúcar não foram aumentados pela aplicação sucessiva do composto.

2. Os extratores DTPA, HCl 0,1 mol L⁻¹ e Mehlich-3 apresentaram capacidade semelhante e restrita para a avaliação da fitodisponibilidade de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn para a cana-de-açúcar.

LITERATURA CITADA

- ABREU JUNIOR, C.H. Propriedades químicas e disponibilidade de nutrientes e de metais em diferentes solos adubados com composto de residuo urbano. Piracicaba, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 1999. 159p. (Tese de Doutorado)
- ADRIANO, D.C. Trace elements in the terrestrial environment. New York, Springer-Verlag, 1986. 533p.

- ALVES, W.L.; MELO, W.J. & FERREIRA, M.E. Efeito do composto de lixo urbano em um solo arenoso e em plantas de sorgo. *R. Bras. Ci. Solo*, 23:729-736, 1999.
- BARBARICK, K.A.; IPPOLITO, J.A. & WESTFALL, D.G. Biosolids effect on phosphorus, copper, zinc, nickel, and molybdenum concentrations in dryland wheat. *J. Environ. Qual.*, 24:608-611, 1995.
- CHANEY, R.L. & RYAN, A.J. Toxic metals and toxic organic pollutants in MSW-composts: Research results on phyto-availability, bioavailability, fate, etc. In: HOITINK, H.A. & KEENER, H.M., eds. *Science and engineering of composting: design, environmental, microbiological and utilization aspects*. Washington, Renaissance Publications, 1993. p.451-506.
- CLEMENTS, H.F. *Sugarcane crop logging and crop control: principles and practices*. Hawaii, University Press of Hawaii, 1980. 520p.
- COREY, R.B.; KING, L.D.; LUE-HING, C.; FANNING, D.S.; STREET, J.J. & WALKER, J.M. Effects of sludge properties on accumulation of trace elements by crops. In: PAGE, A.L.; LOGAN, T.J. & RYAN, J.A., eds. *Land application of sludge – food chain implications*. Chelsea, Lewis Publishers, 1987. p.25-51.
- CRAVO, M.S. *Composto de lixo urbano como fonte de nutrientes e metais pesados para alface*. Piracicaba, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, 1995. 148p. (Tese de Doutorado)
- EATON, A.D.; CLESCERI, L.S. & GRENNBERG, A.E. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 19 ed. Washington, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, 1995. 1082p.
- HALL, J.E. Standardizing and the management of biosolids the international experience. In: SEMINÁRIO SOBRE GERENCIAMENTO DE BÍOSSÓLIDOS DO MERCOSUL. 1., Curitiba, 1998. Anais. Curitiba, Companhia de Saneamento do Paraná/Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1998. p.113-122.
- LINDSAY, W.L. & NORVELL, W.A. Development of a DTPA test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42:421-428, 1978.
- LOGAN, T.J. & CHANEY, R.L. Nonlinear rate response and relative crop uptake of sludge cadmium for land application of sludge risk assessment. In: INTERNATIONAL CONFERENCE HEAVY METALS IN THE ENVIRONMENT, 6., Edinburgh, 1987. *Proceedings*. Edinburgh, 1987. p.387-388.
- LOGAN, T.J.; LINDSAY, B.J.; GOINS, L.E. & RYAN, J.A. Field assessment of sludge metal bioavailability to crops: sludge rate response. *J. Environ. Qual.*, 26:534-550, 1997.
- McBRIDE, M.B. Toxic metal accumulation from agricultural use of sludge: are USEPA regulations protective? *J. Environ. Qual.*, 24:5-18, 1995.
- MEHLICH, A. Mehlich-3 soil test extractant: a modification of Mehlich-2 extractant. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 15:1409-1416, 1984.
- MULCHI, C.L.; ADAMU, C.A.; BELL, P.F. & CHANEY, R.L. Residual heavy metal concentrations in sludge-amended coastal plain soils – I. Comparison of extractants. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 22:919-941, 1991.
- NIEUWENHUIZE, J.; POLEY-VOS, C.H.; van den AKKER, A.H. & van DELFT, W. Comparison of microwave and conventional extraction techniques for the determination of metals in soil, sediment and sludge samples by atomic spectrometry. *Analyst*, 116:347-351, 1991.
- OLIVEIRA, F.C. *Disposição de lodo de esgoto e composto de lixo urbano num Latossolo Vermelho-Amarelo cultivado com cana-de-açúcar*. Piracicaba, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, 2000. 247p. (Tese de Doutorado)
- OLIVEIRA, F.C. & MATTIAZZO, M.E. Metais pesados em latossolo tratado com lodo de esgoto e em plantas de cana-de-açúcar. *Sci. Agric.*, 58:581-593, 2001.
- ORLANDO FILHO, J.; ZAMBELLO JUNIOR, E. & HAAG, H.P. Influência do solo na absorção de cobre pela cana-de-açúcar, variedade CB 41-76 em função da idade. In: CONGRESSO NACIONAL DA SOCIEDADE DE TÉCNICOS AÇUCAREIROS DO BRASIL, 1., Maceió, 1979. Anais. Maceió, Sociedade de Técnicos Açucareiros do Brasil, 1980a.
- ORLANDO FILHO, J.; ZAMBELLO JUNIOR, E. & HAAG, H.P. Absorção e remoção de zinco pela cana-de-açúcar, variedade CB 41-76, em três solos no estado de São Paulo. *Brasil Açuc.*, 96:21-30, 1980b.
- REED, S.T. & MARTENS, D.C. Copper and zinc. In: SPARKS, D.L., ed. *Methods of soil analysis: chemical methods*. Part 3. Madison, American Society of America, 1996. p.703-722.
- ROCA, J. & POMARES, F. Prediction of available heavy metals by six chemical extractants in a sewage sludge-amended soil. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 22:2129-2136, 1991.
- SOBRAL, F.A. & WEBER, H. Nutrição mineral da cana-de-açúcar (micronutrientes). In: ORLANDO FILHO, J., ed. *Nutrição e adubação da cana-de-açúcar no Brasil*. Piracicaba, Planalsucar, 1983. p.103-122.
- SPIRONELLO, A.; RAIJ, B.van.; PENATTI, C.P.; CANTARELLA, H.; MORELLI, J.L.; ORLANDO FILHO, J.; LANDELL, M.G.A. & ROSSETO, R. Cana-de-açúcar. In: RAIJ, B.van.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. & FURLANI, A.M.C., eds. *Recomendações de adubação e calagem para o estado de São Paulo*. Campinas, Instituto Agrônomo de Campinas, 1996. p.237-239.
- TRINDADE, A.V.; VILDOSO, C.I.A.; MUCHOVEJ, R.M.C. & COSTA, L.M. Interação de composto de lixo urbano e fungos micorrízicos na nutrição e crescimento do milho. *R. Bras. Ci. Solo*, 20:199-208, 1996.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. Title 40 CFR – Part 503. Final rules: Standards for the use or disposal of sewage sludge. *Federal Reg.*, 58:9387-9415, 1993.
- XIN, T.H.; TRAINA, S.J. & LOGAN, T.J. Chemical properties of municipal solid waste compost. *J. Environ. Qual.*, 21:318-329, 1992.