

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA SUPERIOR DE AGRICULTURA “LUIZ DE QUEIROZ”

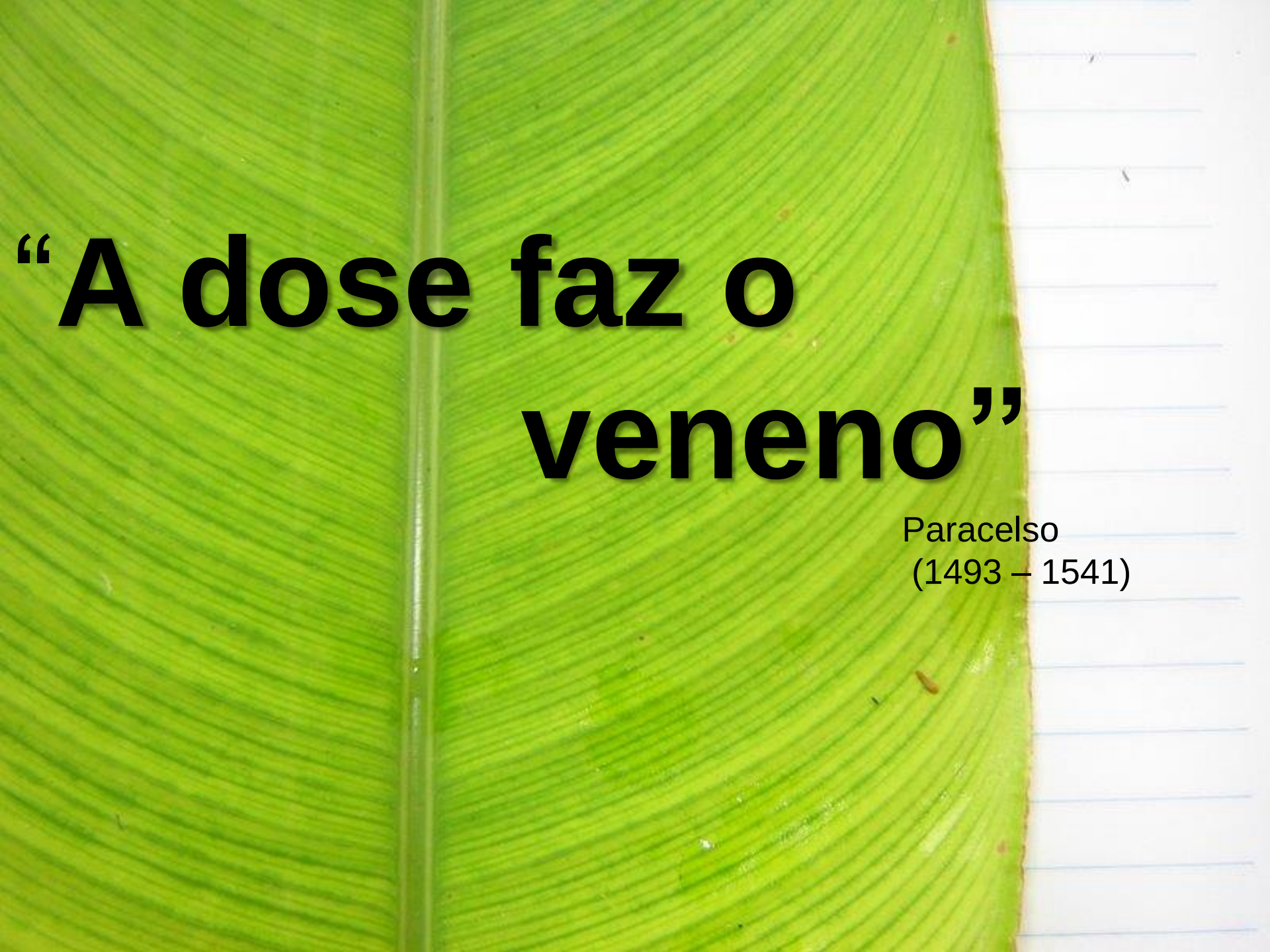
ELEMENTOS TÓXICOS

Roberta Corrêa Nogueirol
robertanogueirol@gmail.com

- 

** 7

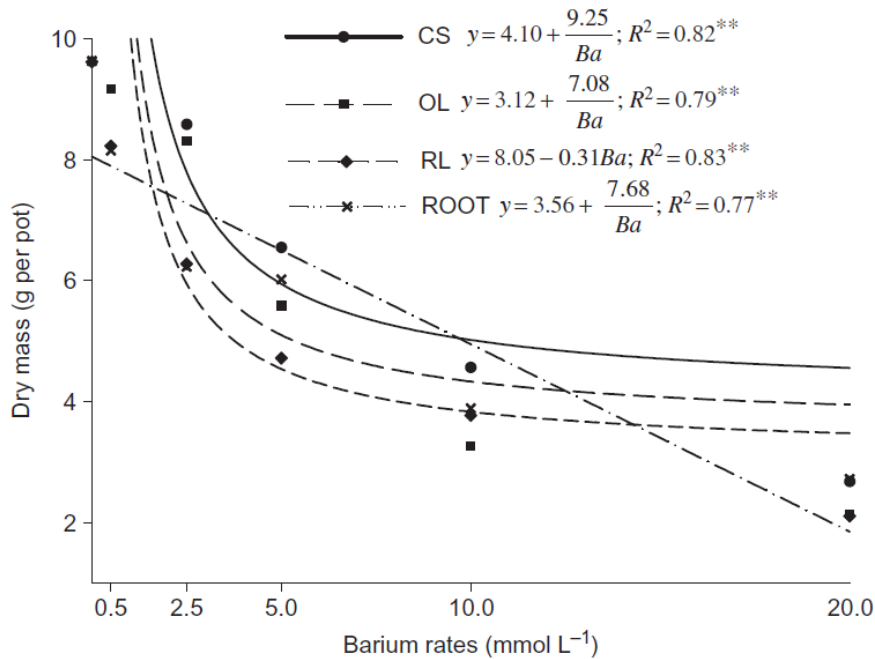
diminui crescimento e produção → morte



**“A dose faz o
veneno”**

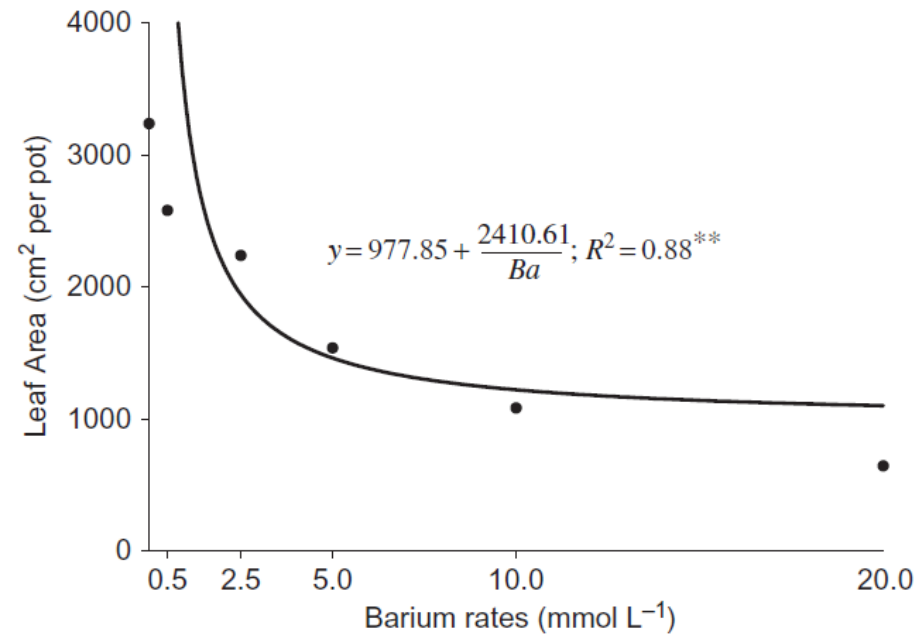
Paracelso
(1493 – 1541)

“A DOSE FAZ O VENENO” – Bário (Ba)



capim tanzânia cultivado em
solução nutritiva

Bário pode ser resultante,
principalmente, de resíduos, fertilizantes
e material de origem do solo



ELEMENTOS TÓXICOS

METAIS “PESADOS”

✓ densidade atômica maior do
que 5 g cm^{-3}

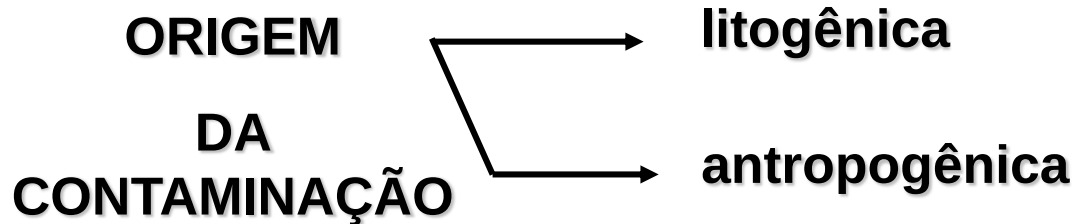
OU

✓ número atômico maior do
que 20

(Marques et al. 2002)



ELEMENTOS TÓXICOS



SOLO
CONTAMINADO

teor de metal > teor natural

FONTES ANTROPOGÊNICAS

- fertilizantes
- pesticidas
- águas de irrigação contaminadas
- queima de biomassa (zona rural)
- combustão de carvão e óleo
- emissões veiculares
- deposição de resíduos



Alumínio

ALUMÍNIO - Al

✓ um dos elementos mais abundantes na matriz mineral do solo



faz parte do processo de formação e intemperismo dos solos tropicais

SOLOS DA REGIÃO TROPICAL



óxidos de alumínio (Al_2O_3) e de ferro (Fe_2O_3) predominantes na fração argila

ALUMÍNIO - Al

- ✓ valor de pH abaixo de 5,5 → Al^{3+} → TÓXICO
- ✓ aumenta pH do solo → $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})^{+}_2$ e $\text{Al}(\text{OH})_3$
↓
PRECIPITA
- ✓ aumenta Al^{3+} na CTC → ↓ nutrientes catiônicos na CTC

ALUMÍNIO - Al

TOXIDEZ DE Al

→ limitante da produtividade agrícola



**Solos ácidos ocupam
37,8 milhões de km²**

67% com pH < 5,5



**60% dos solos com
problemas de excesso de Al**

CALAGEM ?

ALUMÍNIO - Al

DESBALANÇO IÔNICO



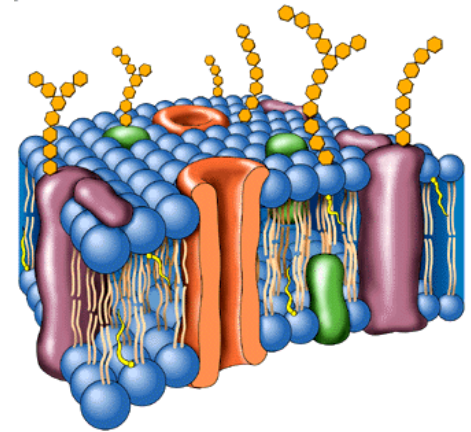
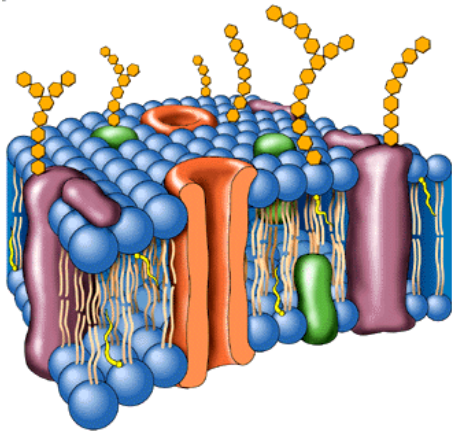
**MEMBRANA
PLASMÁTICA**



EFLUXO DE ÍONS
Ex: Potássio (K^+)



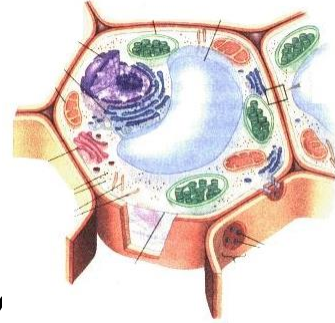
INJÚRIA PRIMÁRIA DIRETA



ALUMÍNIO - Al



**ORGANELAS
CITOPLASMA**

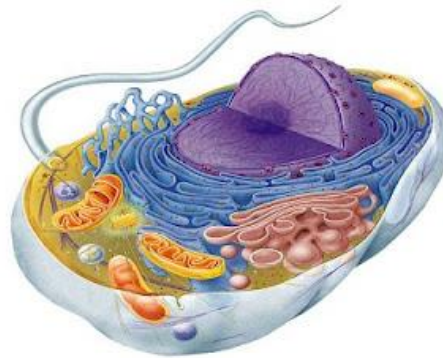


**INIBIÇÃO DA
DIVISÃO CELULAR**

**DESARRANJO
METABÓLICO**

**INIBIÇÃO DO
CRESCIMENTO**

**RESPIRAÇÃO
FOTOSÍNTESE
ATIV. ENZIMÁTICA**



INJÚRIA PRIMÁRIA INDIRETA



ALUMÍNIO - Al

MECANISMOS DE TOLERÂNCIA AO Al (internos):

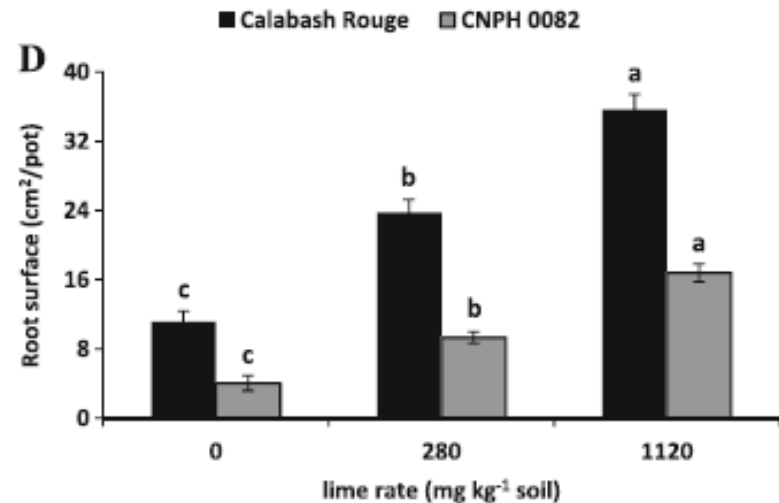
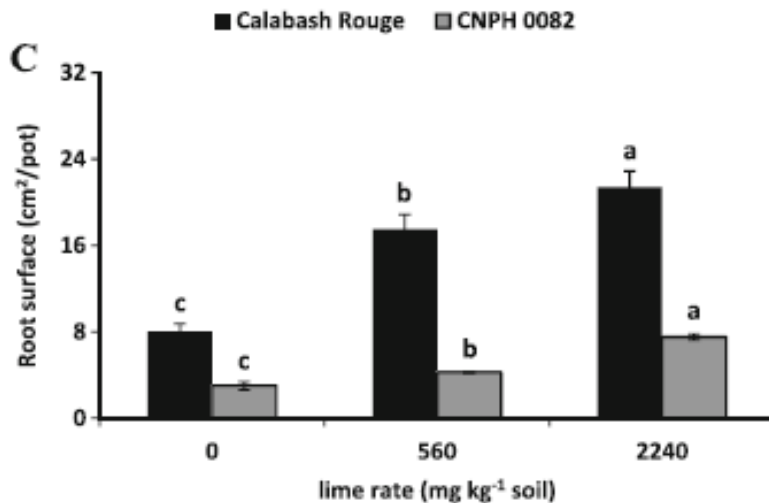
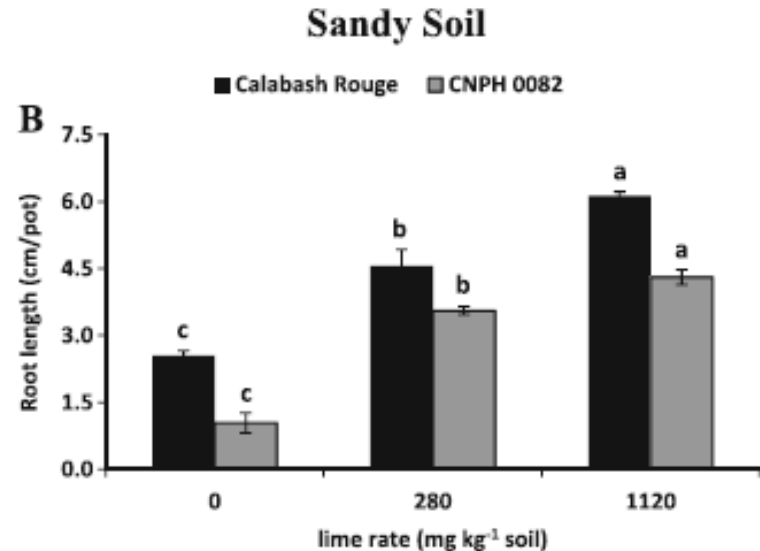
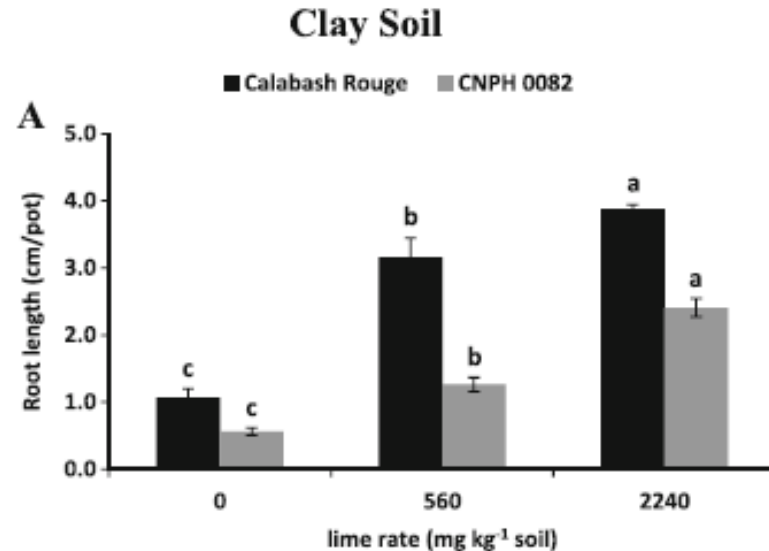
- complexação do Al por ácidos orgânicos;
- compartimentalização do Al no vacúolo;
- distribuição diferencial entre raízes e parte aérea;
- combinação com proteínas de baixo peso molecular.

MECANISMOS DE TOLERÂNCIA AO Al (externos):

- aumento do pH na rizosfera;
- produção de mucigel;
- exsudação de malato e citrato;
- imobilização do Al na parede celular.

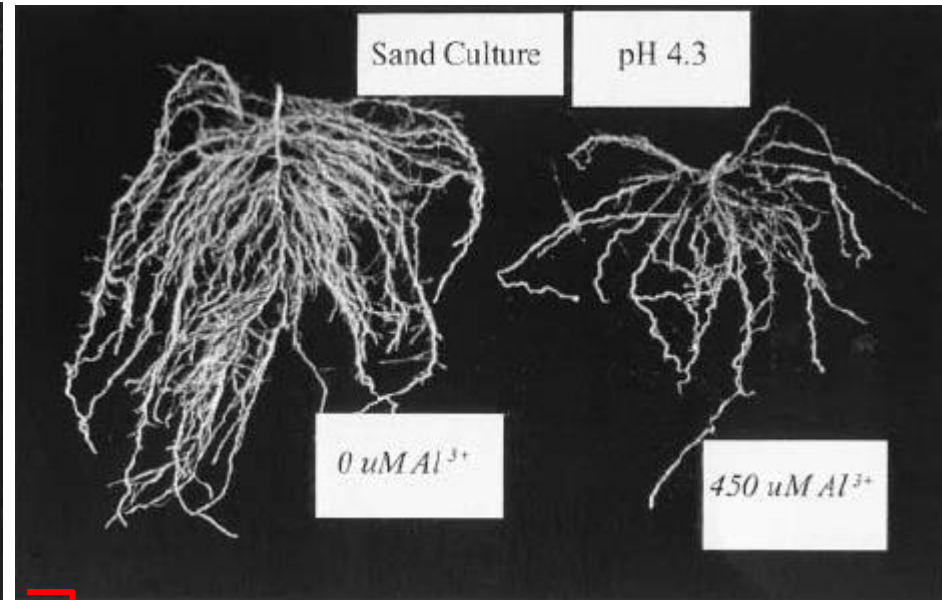
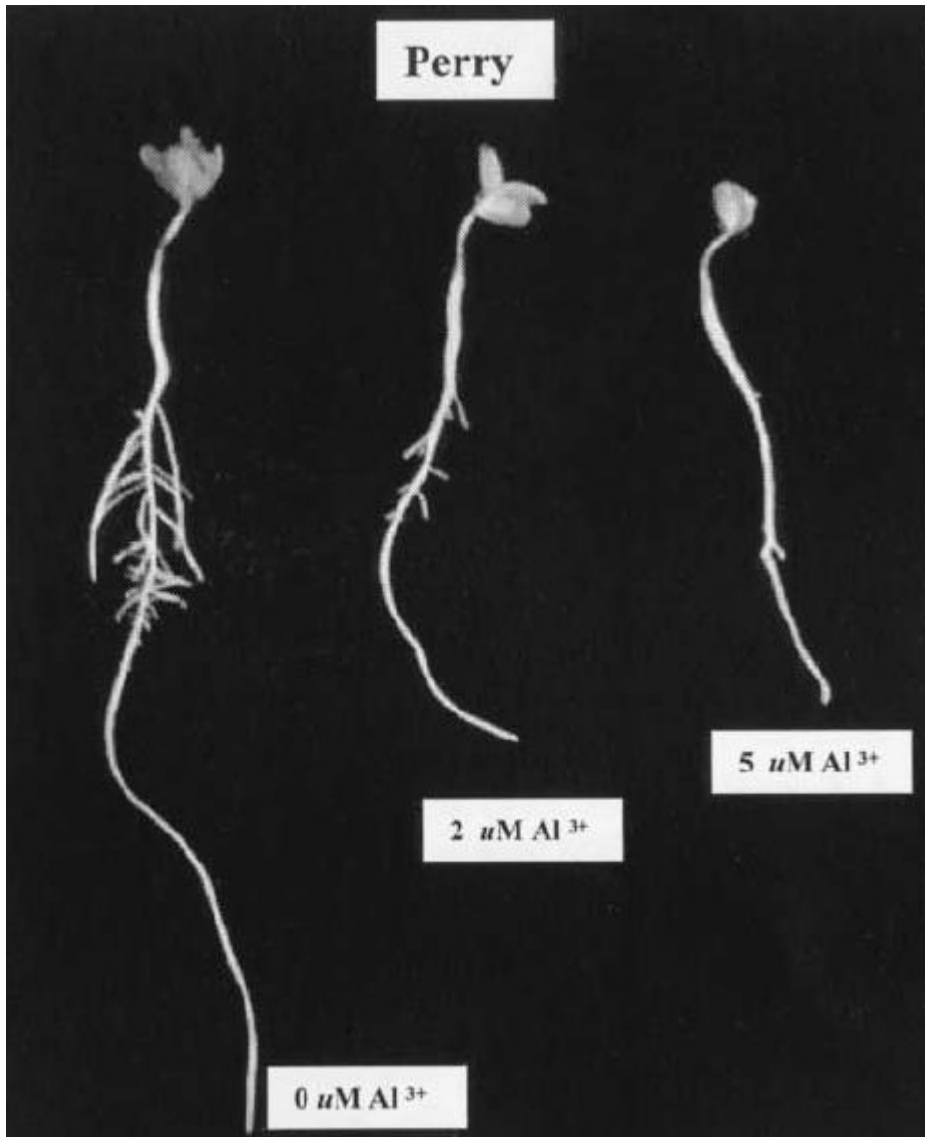
ALUMÍNIO - Al

Tropical soils with high aluminum concentrations cause oxidative stress in two tomato genotypes



ALUMÍNIO - Al

Genotypic Rankings for Aluminum Tolerance of Soybean Roots Grown in Hydroponics and Sand Culture



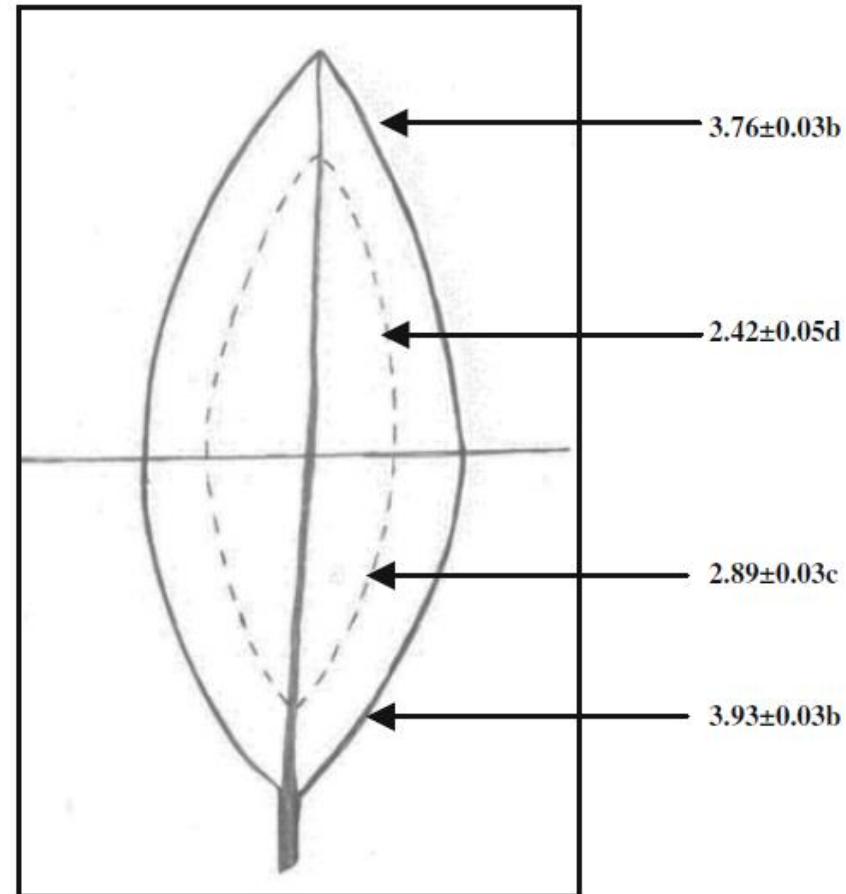
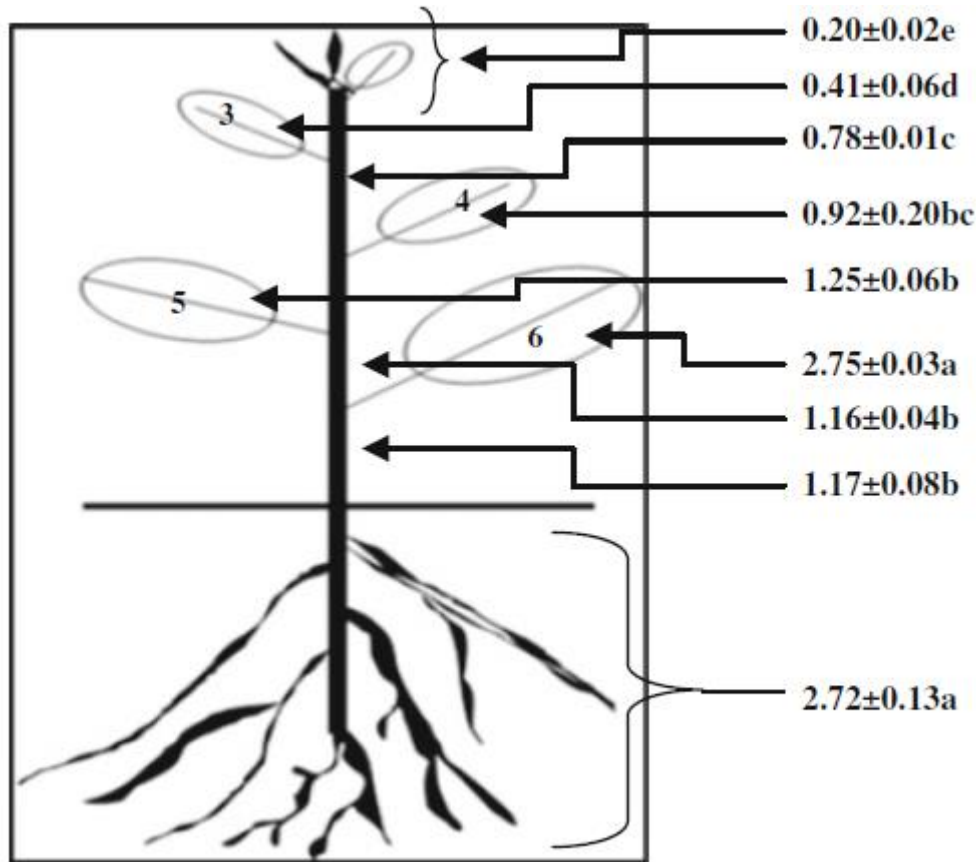
raízes de plantas de soja expostas ao Al por 18d em areia

raízes de plantas de soja expostas ao Al por 72h em hidroponia

Villagarcia et al. (2001)

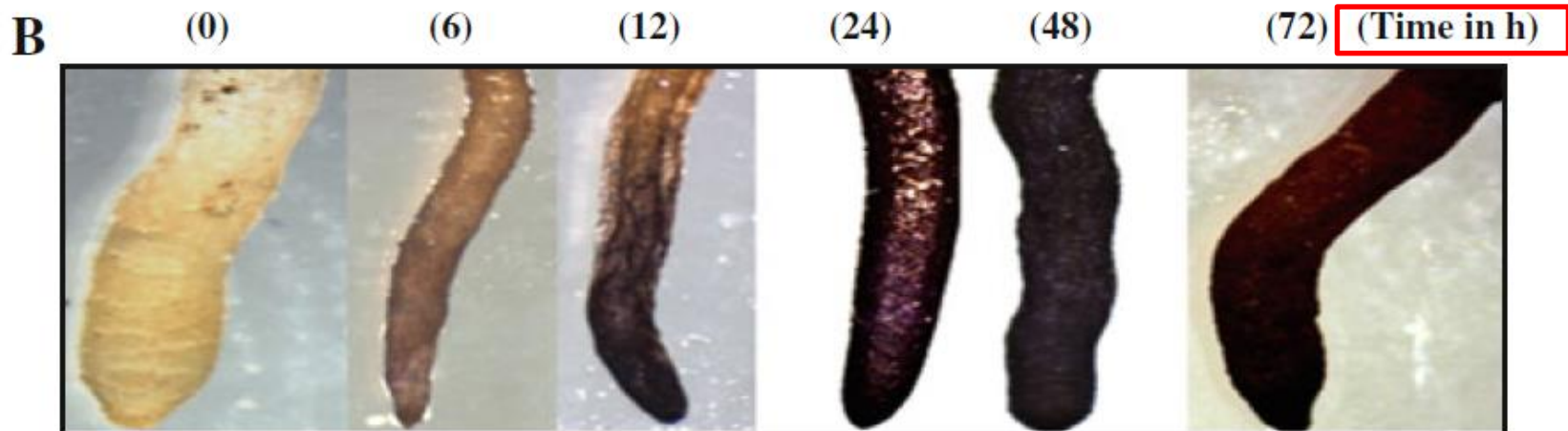
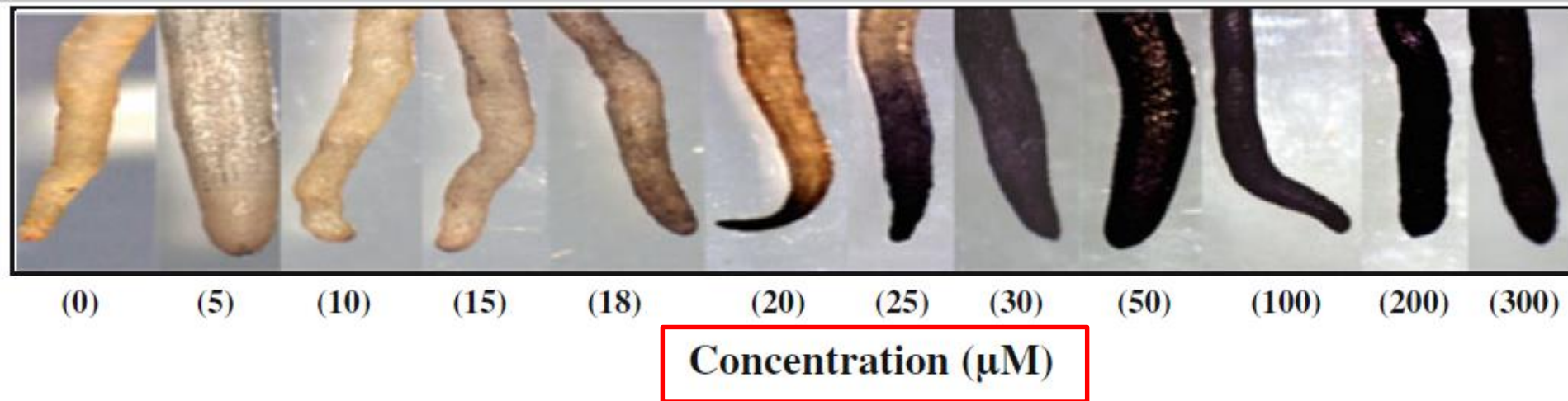
ALUMÍNIO - Al

Changes of growth, photosynthesis and alteration of leaf antioxidative defence system of tea [*Camellia sinensis* (L.) O. Kuntze] seedlings under aluminum stress



ALUMÍNIO - Al

Changes of growth, photosynthesis and alteration of leaf antioxidative defence system of tea [*Camellia sinensis* (L.) O. Kuntze] seedlings under aluminum stress

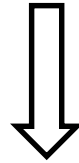




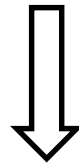
Cromo

CROMO - Cr

Cr Forma hexavalente - Cr (VI) → íon solúvel



penetra facilmente através da membrana celular



forte ação tóxica → poderoso agente oxidante

✓ Cr (III) apresenta efeitos tóxicos → meio muito ácido
forte ligação com MO e argila do solo → baixa disponibilidade

CROMO - Cr

FONTES ANTROPOGÊNICAS:

- produção de papel e celulose
- resíduo de curtume



ADIÇÃO AO SOLO:

- ar atmosférico - emissões de forno elétrico na siderurgia;
- água: polimento de metais;
- diretamente: cinzas, adubos fosfatados, calcário, lodo de esgoto.



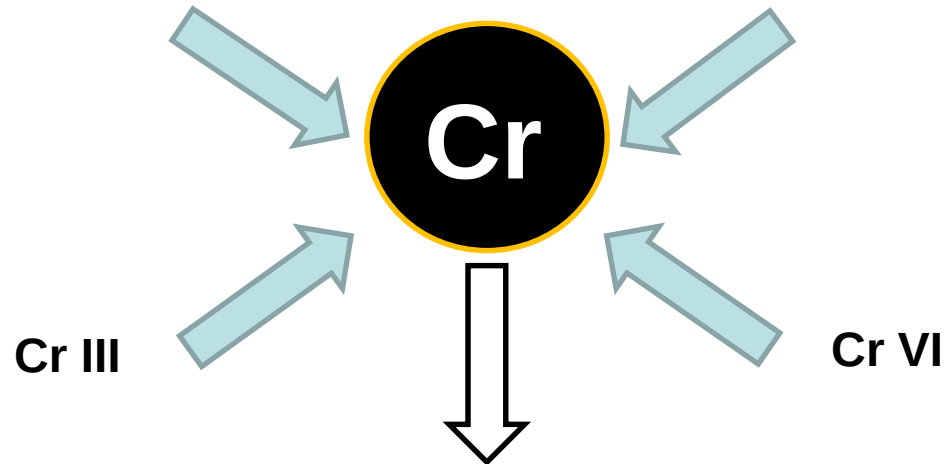
Cr (III) importante à nutrição humana

- auxilia receptores de insulina
- incorporação de Ca nos ossos
- formação de colágeno

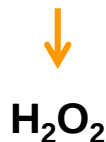
CROMO - Cr

fonte natural (erupção vulcânica:
dispersão no solo (chuva e/ou
vento)

fonte antropogênica
(liberação industrial)



formação de espécies reativas de oxigênio



$\downarrow$
estresse oxidativo em plantas

$\swarrow$
efeito na estrutura e funcionamento celular

$\searrow$
metabolismo antioxidante ativado

MORTE CELULAR

adaptado de Panda and Choudhury (2005)

Sintomas de toxicidade de Cr:

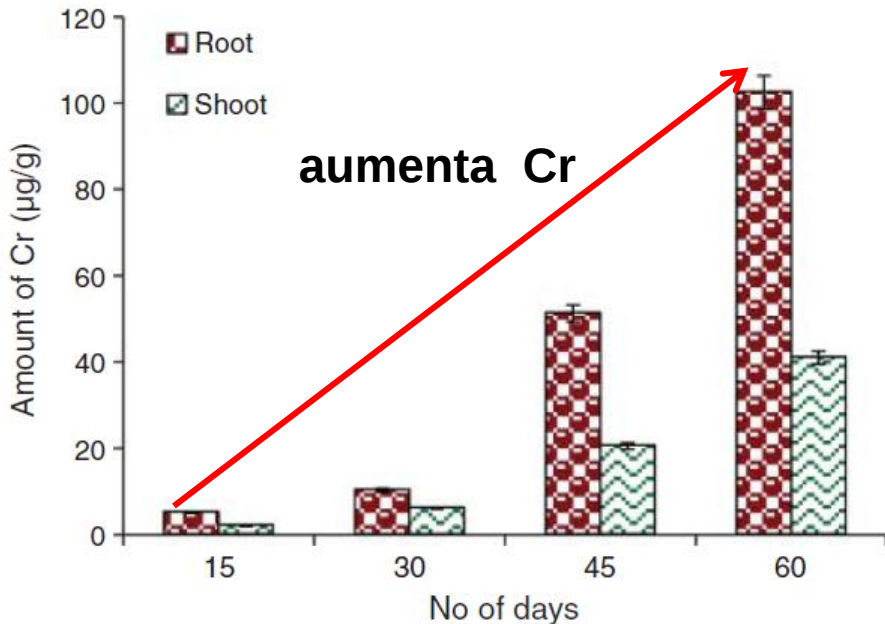
- diminuição do crescimento;
- atrofia do desenvolvimento radicular;
- enrolamento e descoloração das folhas;
- algumas culturas (**aveia**) → folhas com manchas vermelho-amarronzadas contendo áreas de necrose;



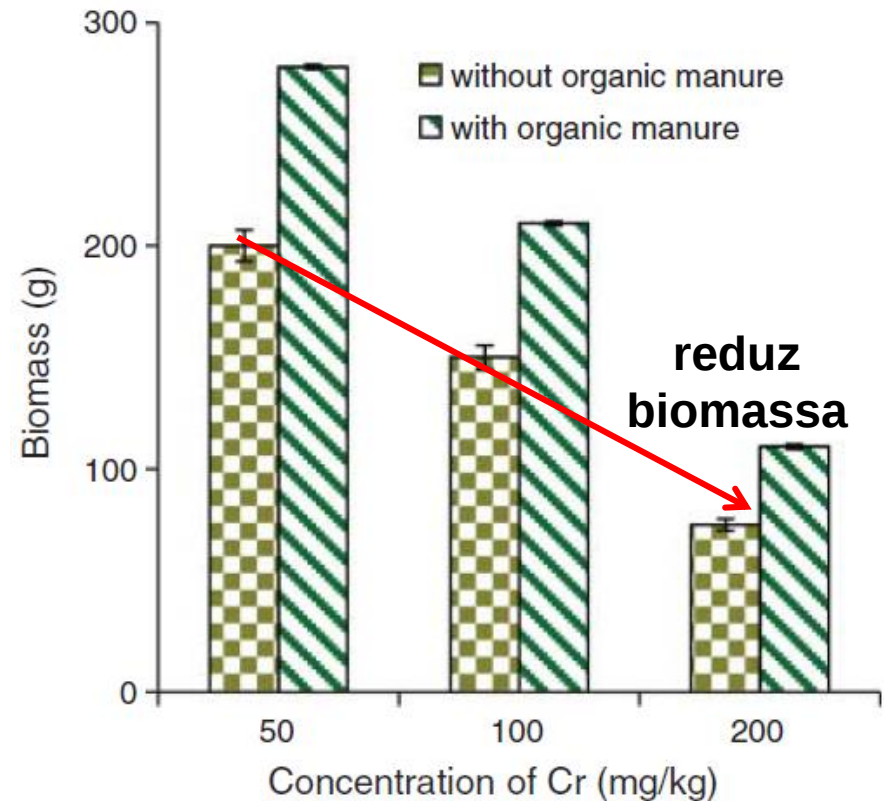
Cr absorvido → maior proporção nas raízes, sendo pouco transportado para a parte aérea

CROMO - Cr

Impact of organic manure on the phytoremediation potential of *Vetiveria zizanioides* in chromium-contaminated soil



gramínea indicada como potencial fitoremediadora

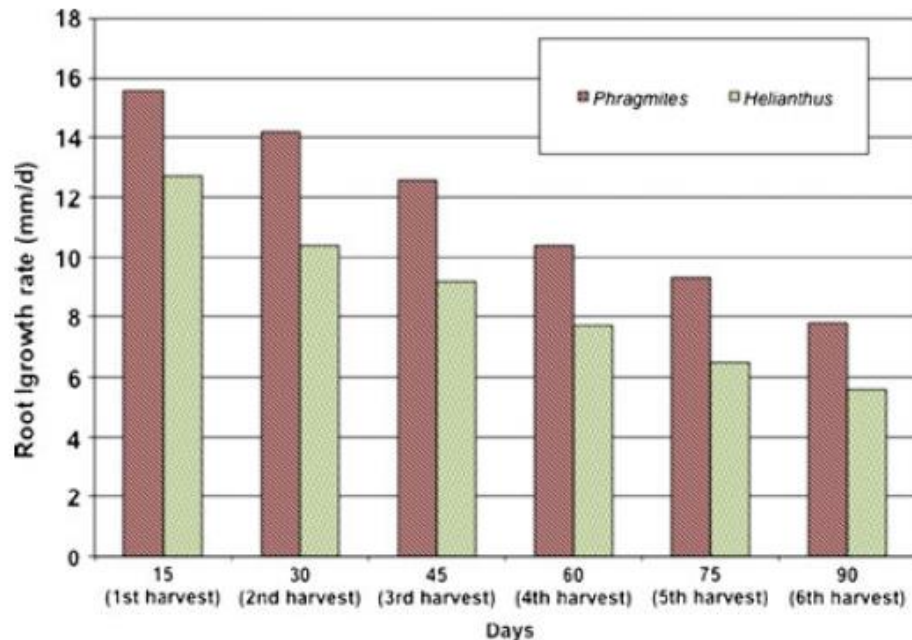


CROMO - Cr

A comparison between *Phragmites australis* and *Helianthus annuus* in chromium phytoextraction

Table 1 Total chromium, Cr^{III} and Cr^{VI} concentrations (in milligram of Cr per kilogram of dry tissue) in the vegetal tissues (roots, stems, and leaves) for *P. australis* and *H. annuus* after 90 days of irrigation with Cr^{VI}-contaminated water

Cr speciation	<i>Phragmites australis</i>			<i>Helianthus annuus</i>		
mg Cr/kg	Roots	Stems	Leaves	Roots	Stems	Leaves
Total Cr	1,800.2 (±56)	552.5 (±14)	49.1 (±3)	2,730 (±64)	86.5 (±3)	155.2 (±5)
Cr III	1,710.9 (±51)	496.2 (±12)	46.8 (±3)	2,022 (±30)	43.4 (±2)	97.7 (±6)
Cr VI	90.3 (±5)	56.3 (±4)	2.3 (±1)	129.3 (±4)	15.1 (±1)	7.2 (±0.5)



redução da taxa de crescimento
radicular em função do tempo e
acúmulo de Cr

Phragmites – caniço (telhado)
Helianthus - girassol

Ranieri et al. (2013)



Chumbo



CHUMBO - Pb

maior poluidor químico do ambiente

Adições antropogênicas:

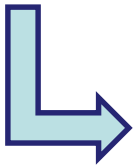
- combustão da gasolina (chumbo tetraetila);
- indústrias de metais;
- queima de carvão;
- lodo de esgoto;
- baterias;

Pb $\rightarrow$ 2 a 200 mg kg⁻¹ nos solos
agricultáveis



Formas de absorção:

- Pb-inorgânico (Pb^{2+}): baixa absorção e pouco móvel no solo;
- Pb-orgânico: extremamente móvel no solo e rápida absorção



tem origem na combustão incompleta
de derivados de petróleo

CHUMBO - Pb

Toxicidade na planta:

- campo: não é comum ocorrer (baixa solubilidade);
- redução no crescimento, principalmente radicular, em condições experimentais

TÓXICO: 30 a 300 mg kg⁻¹

Animais:

- altamente tóxico: inibe diversos sistemas enzimáticos

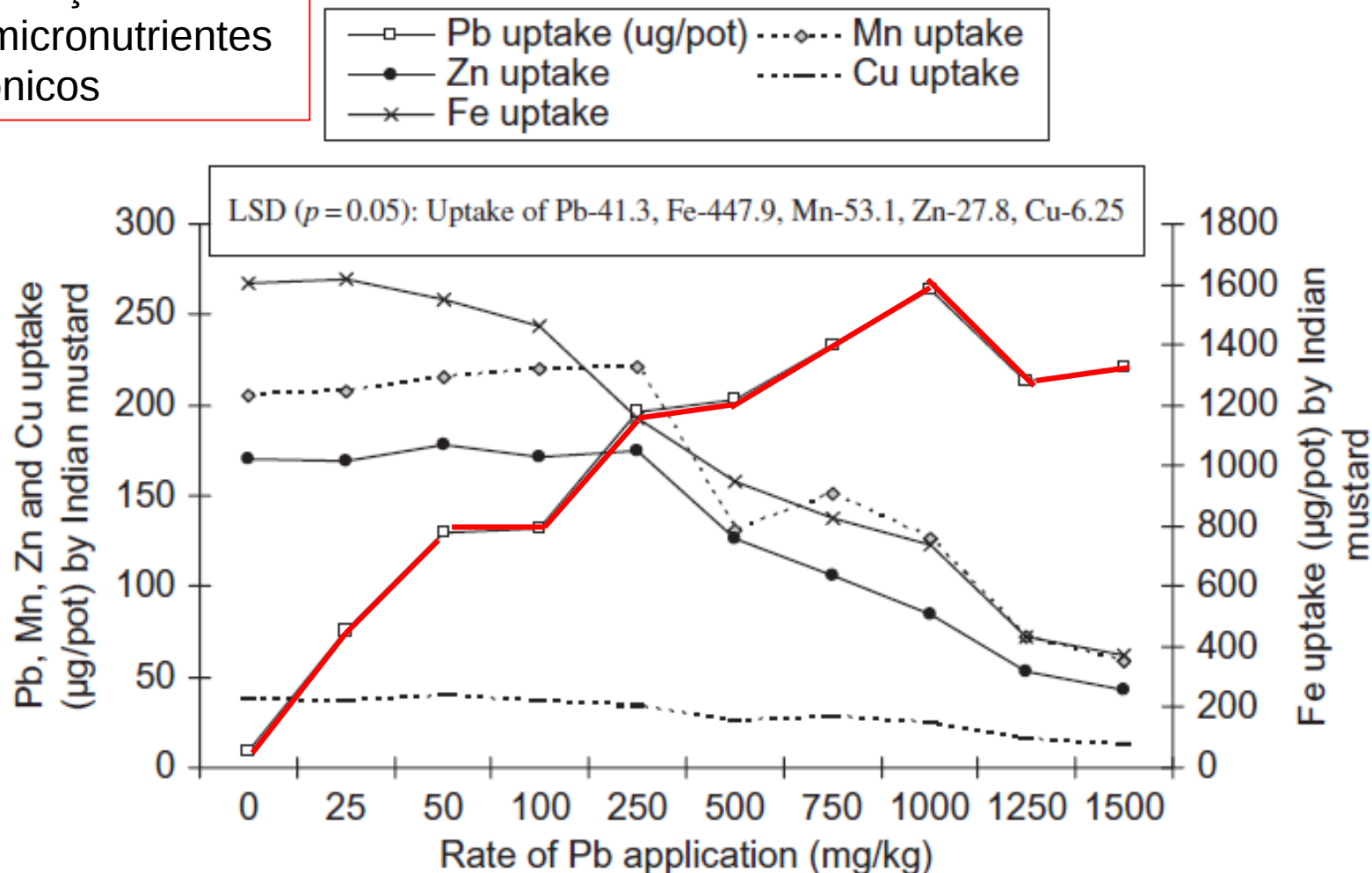
Homem:

- delinquência

CHUMBO - Pb

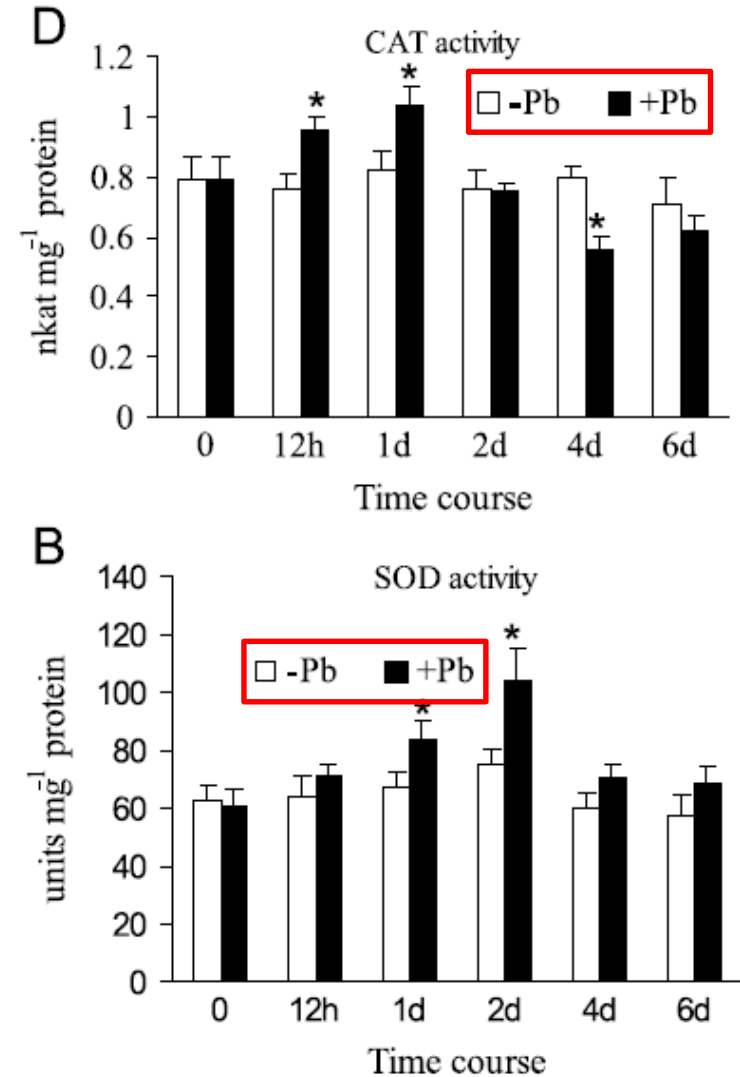
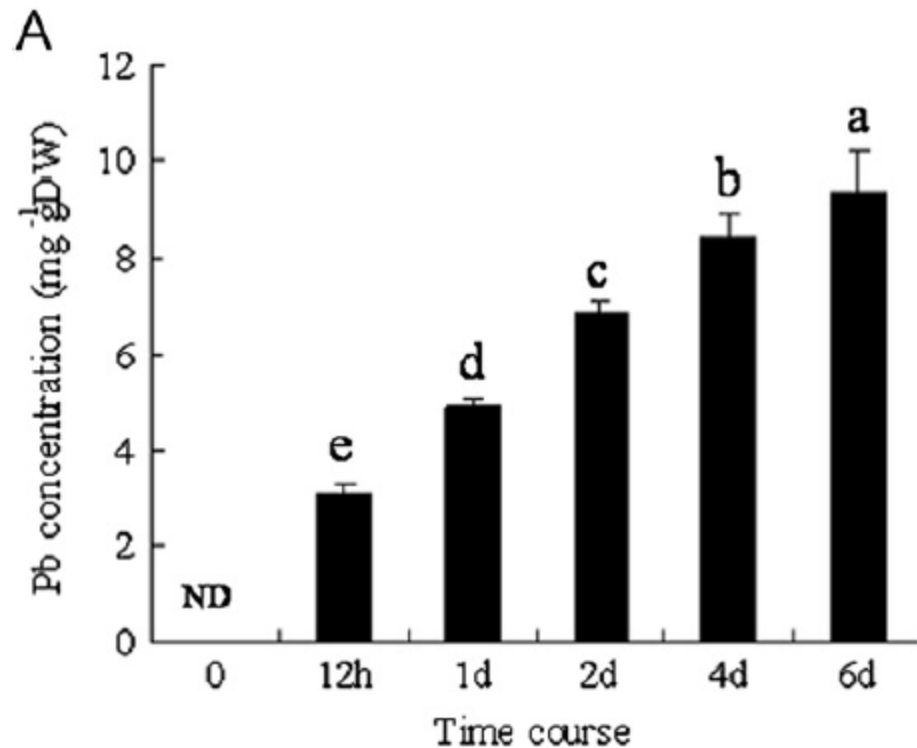
Bioaccumulation of Lead by Indian Mustard in a Loamy Sand Soil Artificially Contaminated with Lead: Impact on Plant Growth and Uptake of Metal

aumento da absorção de Pb e
redução dos micronutrientes
catiônicos



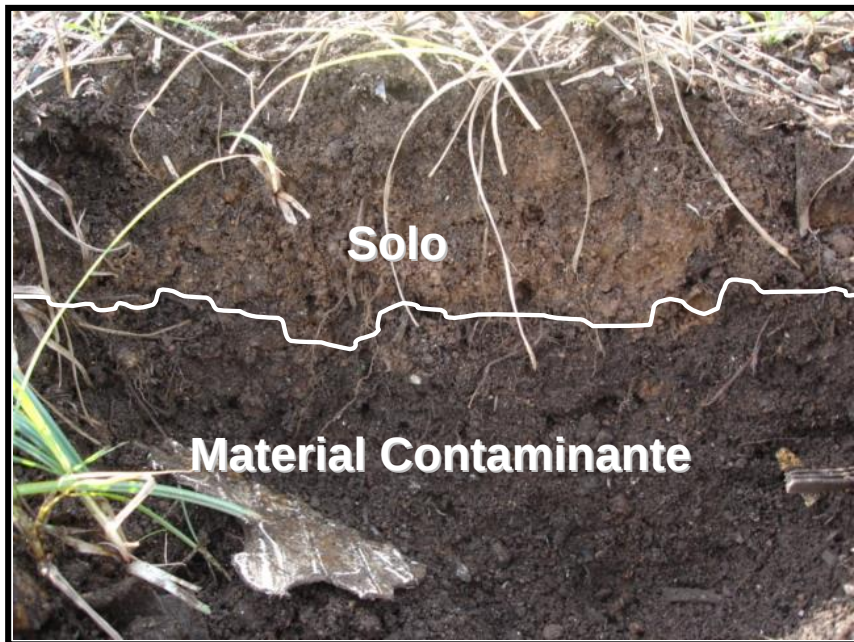
CHUMBO - Pb

Effects of Pb on the oxidative stress and antioxidant response in a Pb bioaccumulator plant *Vallisneria natans*



CHUMBO - Pb

Descarte de resíduo:





Cádmio



CÁDMIO - Cd

- solo: baixa concentração natural;
- adições antropogênicas:
 - fertilizantes fosfatados;
 - lodo de esgoto;
 - pneus;
 - óleos lubrificantes.

origem antropogênica:
de **3 a 10 vezes**
superior à
contaminação natural

Lodo de esgoto → preocupação ambiental

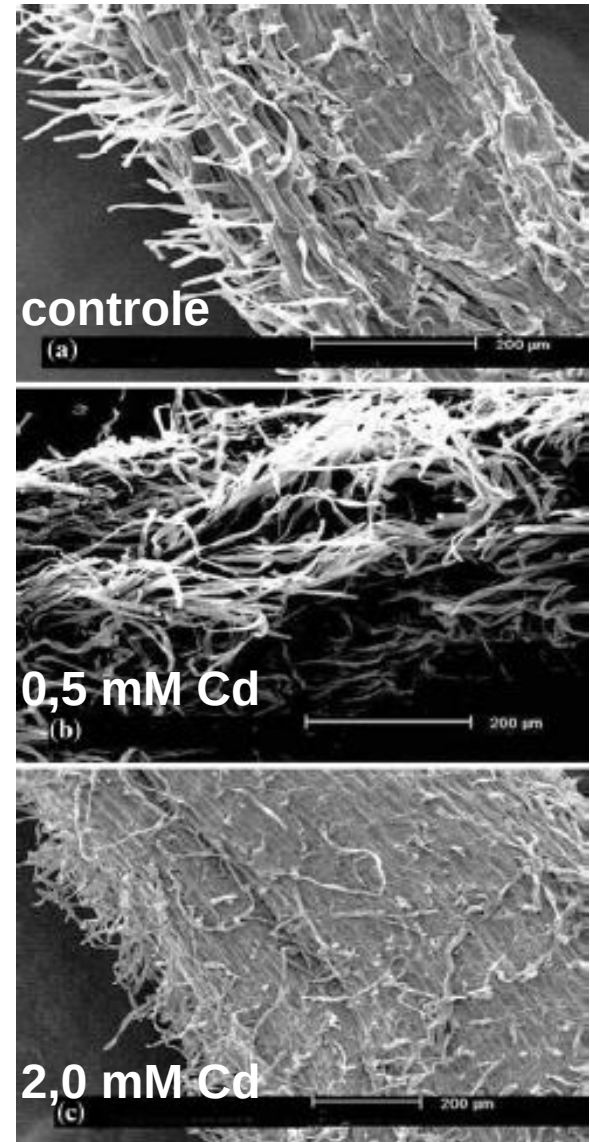


CÁDMIO - Cd

- concentração no solo: $< 1 \text{ mg kg}^{-1}$;
- concentração em plantas: 5 a 10 mg kg^{-1} ;
- Cd: alta afinidade pelos grupamentos sulfidril (SH)
 - ↳ distúrbio em atividades enzimáticas → proteínas
- em plantas: distúrbio no metabolismo do N, Fe e do Mg (clorose)
- pouco móvel quanto à redistribuição - acúmulo nas raízes;
- inibição competitiva com o Zn

CÁDMIO - Cd

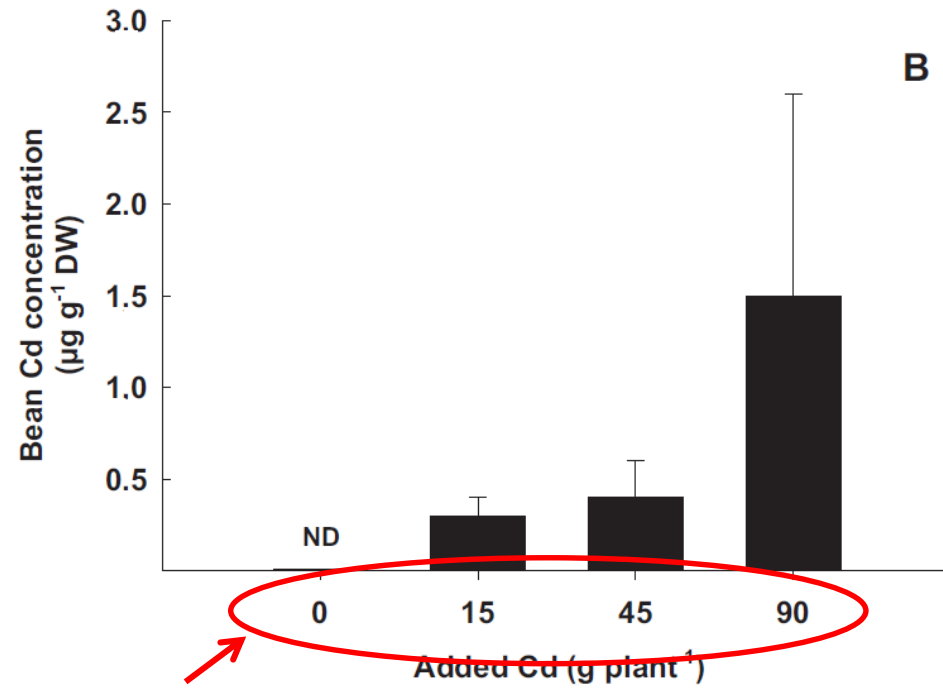
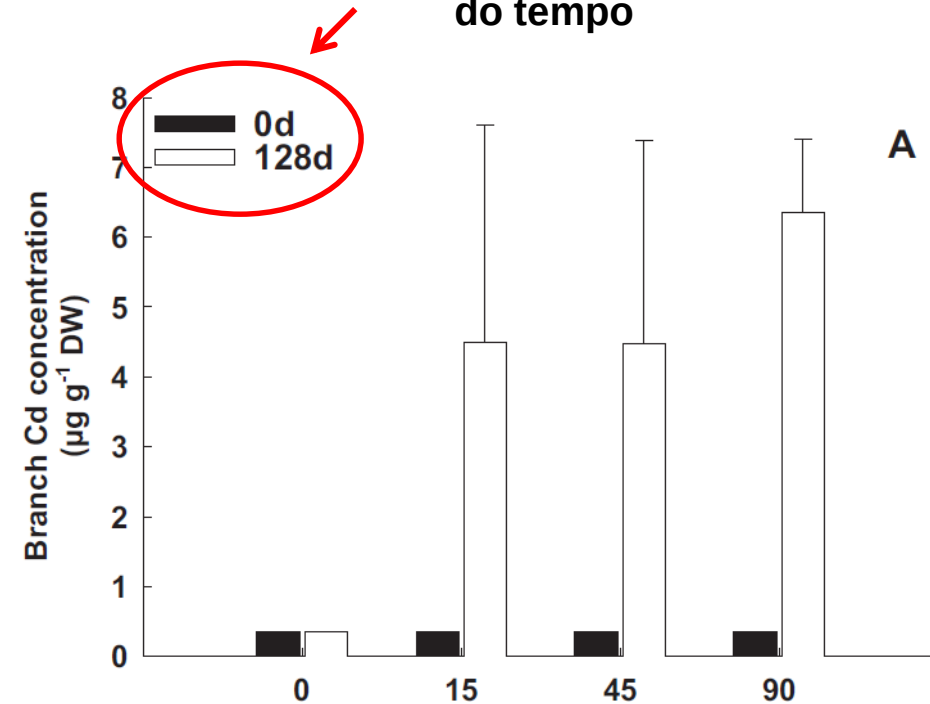
Cadmium stress affects seed germination and seedling growth in *Sorghum bicolor* (L.) Moench by changing the activities of hydrolyzing enzymes



CÁDMIO - Cd

Coffee is highly tolerant to cadmium, nickel and zinc: plant and soil nutritional status, metal distribution and bean yield

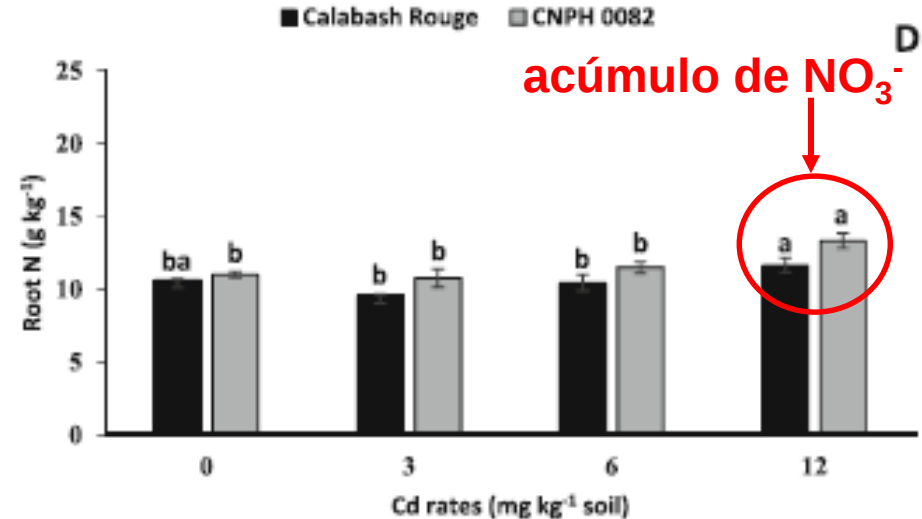
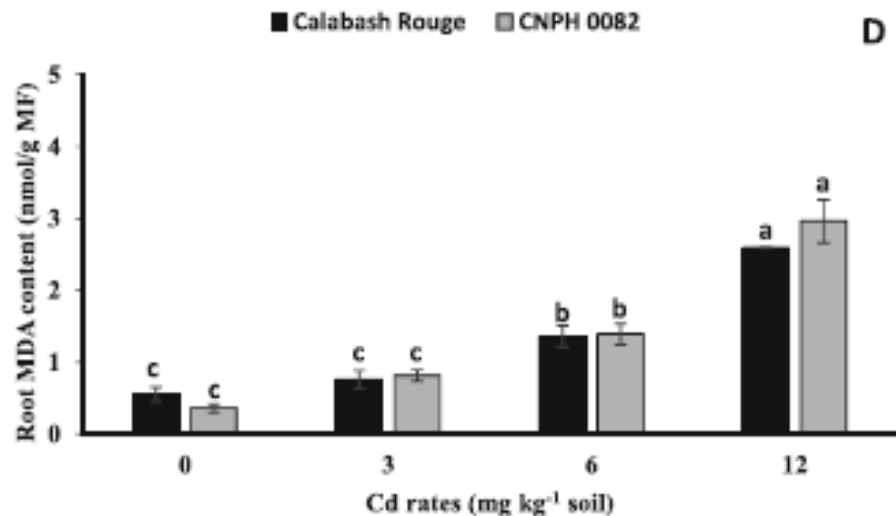
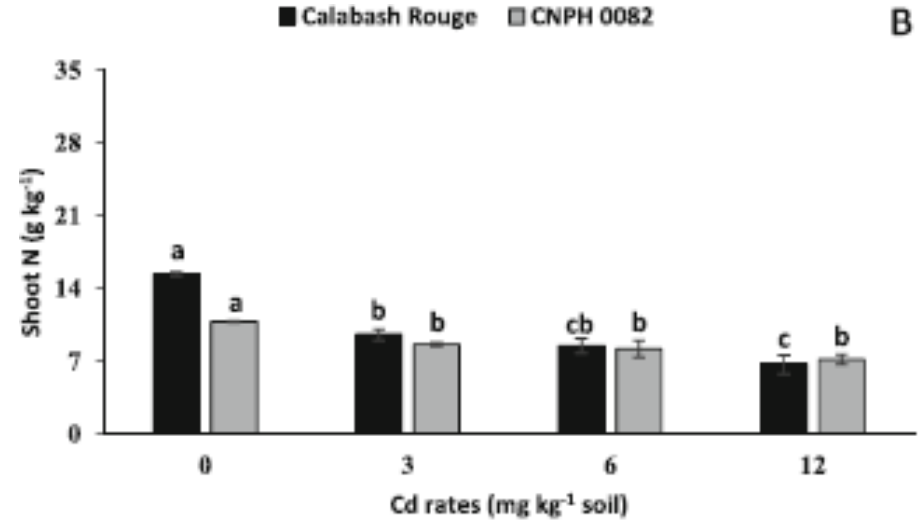
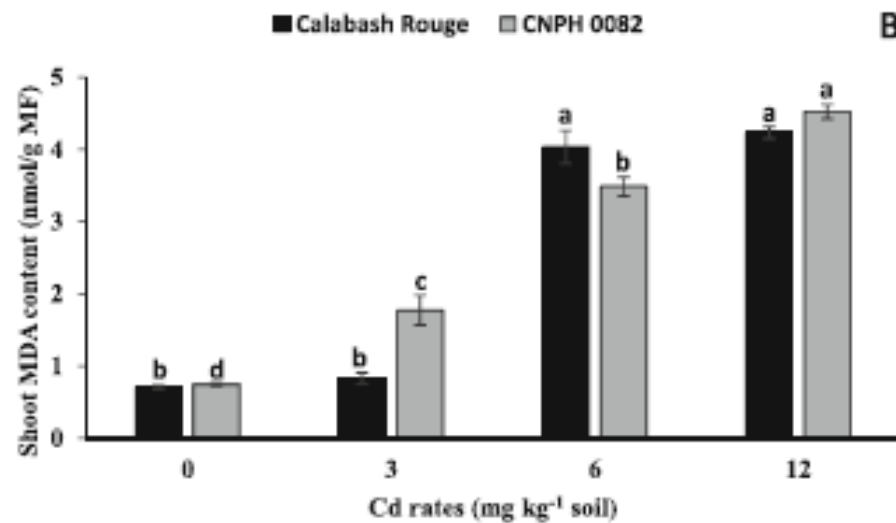
Doses de Cd nos ramos de café em função do tempo



Concentração de Cd nos grãos de café em função das doses aplicadas

CÁDMIO - Cd

Cadmium application in tomato: nutritional imbalance and oxidative stress



ametais

1A																	8A
1 H Hidrogênio																	2 He Hélio
2 Li Lítio	Be Berílio											3A B Boro	4A C Carbono	5A N Nitrogênio	6A O Oxigênio	7A F Fluor	10 Ne Neônio
3 Na Sódio	Mg Magnésio	Elementos de transição										13 Al Alumínio	14 Si Silício	15 P Fósforo	16 S Enxofre	17 Cl Cloro	18 Ar Argônio
4 K Potássio	Ca Cálcio	21 Sc Escândio	22 Ti Titânio	23 V Vanádio	24 Cr Cromo	25 Mn Manganês	26 Fe Ferro	27 Co Cobalto	28 Ni Níquel	29 Cu Cobre	30 Zn Zinco	31 Ga Gálio	32 Ge Germanio	33 As Arsênio	34 Se Selênio	35 Br Bromo	36 Kr Criptônio
5 Rb Rubídio	Sr Estrôncio	39 Y Ítrio	40 Zr Zircônio	41 Nb Nióbio	42 Mo Molibdênio	43 Tc Tecnécio	44 Ru Rutênio	45 Rh Ródio	46 Pd Paládio	47 Ag Prata	48 Cd Cádmio	49 In Índio	50 Sn Estanho	51 Sb Antimônio	52 Te Telúrio	53 I Iodo	54 Xe Xenônio
6 Cs Césio	Ba Bário	57 - 71 *	72 Hf Háfnio	73 Ta Tântalo	74 W Tungstênio	75 Re Rênio	76 Os Ôsmio	77 Ir Iridio	78 Pt Platina	79 Au Ouro	80 Hg Mercúrio	81 Tl Télio	82 Pb Chumbo	83 Bi Bismuto	84 Po Polônio	85 At Astató	86 Rn Radônio
7 Fr Frâncio	Ra Rádio	89-103 **	104 Rf Rutherfordio	105 Db Dúbnio	106 Sg Seabórgio	107 Bh Bório	108 Hs Hássio	109 Mt Meitnério	110 Uun Ununílio	111 Uuu Ununúio	112 Uub Unúbio	113 Uut Ununtrio	114 Uuq Ununquádio	115 Uup Ununpentio	116 Uuh Ununhexio	117 Uus Ununséptio	118 Uuo Ununóctio
* 6	57 La Lantânio 58 Ce Cério 59 Pr Praseodímio 60 Nd Neodímio 61 Pm Promécio 62 Sm Samário 63 Eu Európio 64 Gd Gadolínio 65 Tb Térbio 66 Dy Disprósio 67 Ho Hólmio 68 Er Érbio 69 Tm Túlio 70 Yb Ítérbio 71 Lu Lutécio																
** 7	89 Ac Actínio 90 Th Tório 91 Pa Protactínio 92 U Urânio 93 Np Netúnio 94 Pu Plutônio 95 Am Americio 96 Cm Cúrio 97 Bk Berquélio 98 Cf Califórnio 99 Es Einstênio 100 Fm Férmio 101 Md Mendelévio 102 No Nobélio 103 Lw Laurêncio																

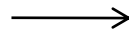


Flúor



FLÚOR – F

CONCENTRAÇÃO
EXCESSIVA DE AMETAIS

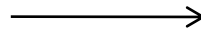


FORTE LIGAÇÃO DO **F**
COM **O**, **N** E **S**



FITOTOXICIDADE

TÉCNICAS
AGRONÔMICAS



CALAGEM
ADUBAÇÃO FOSFATADA E
ORGÂNICA



EFEITO TÓXICO DO F

FLÚOR – F

DISPONIBILIDADE

- pH
 - < 6,5: complexos catiônicos com Al
 - > 6,5: dessorção devido às cargas negativas
- tipo de solo / % argila
- [] de Ca e P no solo

pH do solo elevado ou grande quantidade de Ca ou P



FLÚOR FIXADO
COMO
 CaF_2 ou $\text{Al}_2(\text{SiF}_6)_3$

MAIOR SOLUBILIDADE
pH 6,0 - 6,5

FLÚOR – F

✓ ÁREAS INDUSTRIAIS → LIBERAÇÃO HF

✓ EFEITO CUMULATIVO

└→ FRUTÍFERAS MUITO SENSÍVEIS

SINTOMAS DE EXCESSO

- NECROSE MARGINAL - PONTA QUEIMADA
- CLOROSE INTERNERVAL (~ Mn – citros)

FLÚOR – F

ABSORÇÃO

- ✓ **RAÍZES** → **FLUORETO (F⁻) - forma passiva**
↳ em mesmas condições: raízes absorvem 100x mais Cl⁻ que F⁻
- ✓ **PARTE AÉREA** → **HF GASOSO**

CONCENTRAÇÃO

- ✓ **NAS PLANTAS** → **2 - 20 mg kg⁻¹**
- ✓ **ESPÉCIES TOLERANTES** → **200 - 400 mg kg⁻¹**
chá comercial



PODE CAUSAR TOXICIDADE EM ANIMAIS

ACÚMULO

- ✓ geralmente baixo acúmulo nas plantas
- ✓ esse acúmulo varia com:
 - espécie vegetal
 - estágio de desenvolvimento
 - tipo de absorção e transporte / distribuição
- ✓ aumenta: desidrogenase de glicose 6-P, catalase, peroxidase, oxidase do citocromo
- ✓ inibe: fosfatase, enolase, fosfoglicomutase e hexoquinase



CANA DE AÇÚCAR

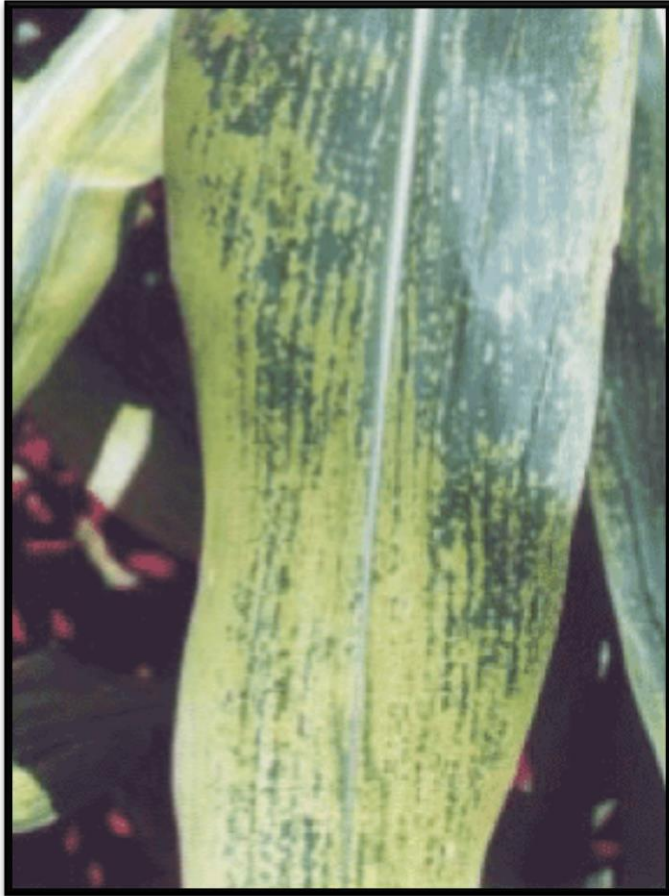
41 mg kg⁻¹

**CLOROSE
INTERNEVAL**

**NECROSE
MARGINAL**



Determinação de F em cultivares de milho semeadas a 350 e 1000 m de distância da indústria de cerâmica

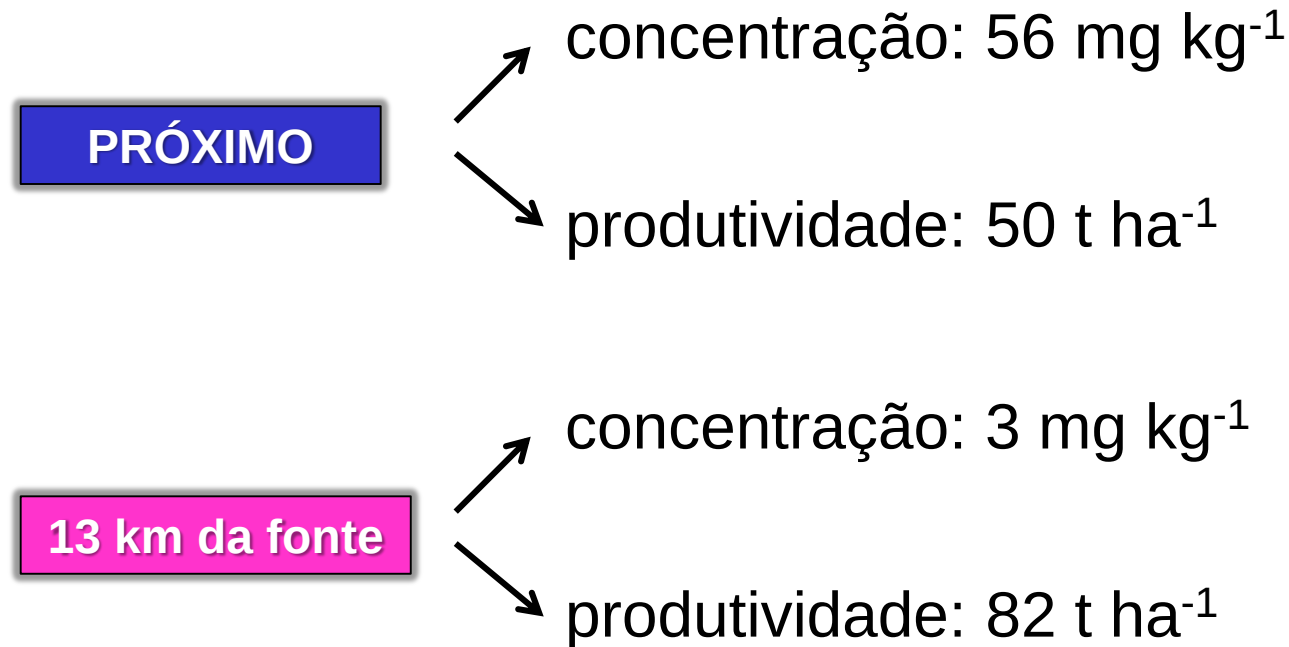


Clorose e necrose marginais em folhas de milho, no estágio de enchimento de grãos

Sintomas iniciais de fitotoxicidade causada por fluoretos atmosféricos em folhas de milho no estágio de florescimento pleno



Efeitos do F no desenvolvimento da cultura da cana-de-açúcar



→ A influência da contaminação por flúor varia com:

- variedade da cultura
- distância da fonte poluidora

próximo da indústria de cerâmica



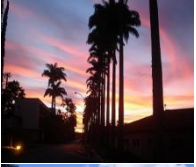
50 m da indústria de cerâmica



CANAVIAL

200 m da indústria de cerâmica





Bromo

BROMO – Br

- forma absorvida pelas plantas: brometo (Br^-)
- normal nas plantas: 0 - 260 mg kg^{-1}
- concentração no solo: 5 a 40 mg kg^{-1}

Br > nas folhas

Principais origens:

**Fumigantes de solo (brometo de metila)
Herbicida: bromoxynil**

BROMO – Br

-sintomas de excesso: folhas cloróticas e necróticas
inibição de germinação

sintomas
semelhantes
ao excesso de
saís

- espécies sensíveis:

- plantas ornamentais: cravo e crisântemo

- batata

- espinafre

- beterraba



BROMO – Br

- espécies tolerantes: acumulam até 2000 mg kg⁻¹

**Interage
com o Cl⁻**

**Sem
apresentar
qualquer
sintoma de
toxicidade**

- espécies tolerantes:

- tomate
- cenoura
- fumo





Iodo



ODO - I

- no solo: 0,1 a 40 mg kg⁻¹ → média 2,8 mg kg⁻¹

- as folhas acumulam mais iodo que raízes

- forma absorvida: iodeto (I⁻)

- concentrações nas folhas em toxidez:

- feijão: 0,75 mg kg⁻¹

- nabo: > 20 mg kg⁻¹

- gramíneas forrageiras e trevos: > 100 mg kg⁻¹

**Elevadas
concentrações de
Cl podem reduzir
efeitos fitotóxicos
do I**



ODO - I

- experimentos em solução nutritiva:

- 0,1 mol L⁻¹: efeitos estimulantes
 - 0,5 a 1,0 mol L⁻¹: efeitos tóxicos

- sintomas de toxicidade:

- clorose nas margens das folhas e ocorre necrose
 - folhas novas com coloração verde escura

- é essencial aos animais

- utilizado na síntese de hormônios produzidos pela tireóide: triiodotironina e tiroxina

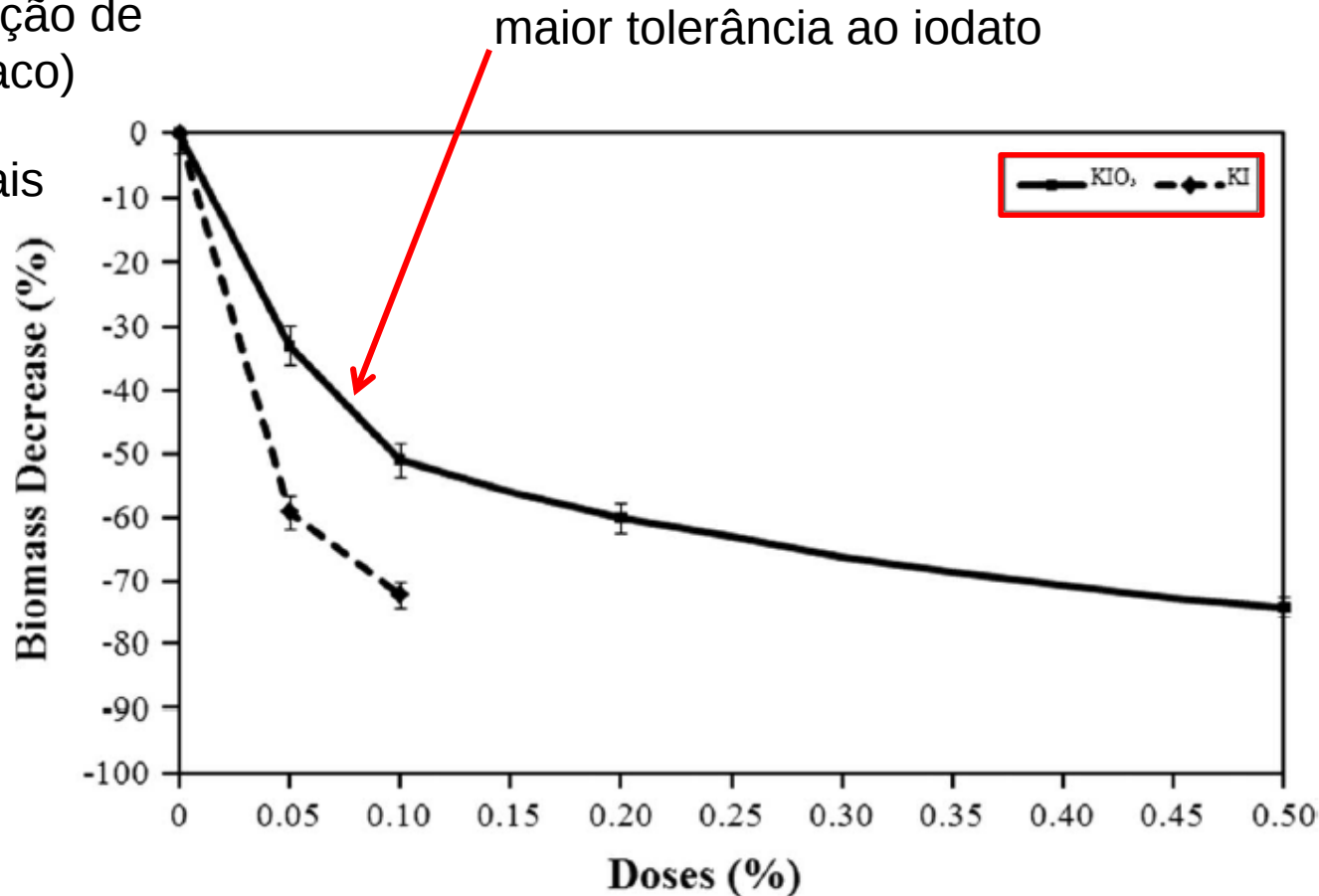
- plantas superiores podem sintetizar composto semelhante tiroxina

ODO - I

Iodine Fortification Plant Screening Process and Accumulation in Tomato Fruits and Potato Tubers

- cevada teve menor redução de biomassa (vs milho e tabaco)

- batata e tomate potenciais fortificadores



KI - iodeto de potássio
KIO₃ - iodato de potássio

Caffagni et al. (2011)

ODO - I

- **Funções dos hormônios:**

- atuam no crescimento físico e neurológico

- **Causa da deficiência de iodo:**

- consumo de alimentos oriundos de solos pobres em iodo

- **Fontes de iodo:**

- sal iodado, alimentos de origem marinha, leite e ovos

CARÊNCIA DE IODO

- HIPOTIREOIDISMO (“papo”)
- crescimento da glândula da tireóide

**cansaço, insônia,
depressão, ganho de
peso, aumento de
colesterol, retardo
mental e do crescimento
de crianças pequenas**

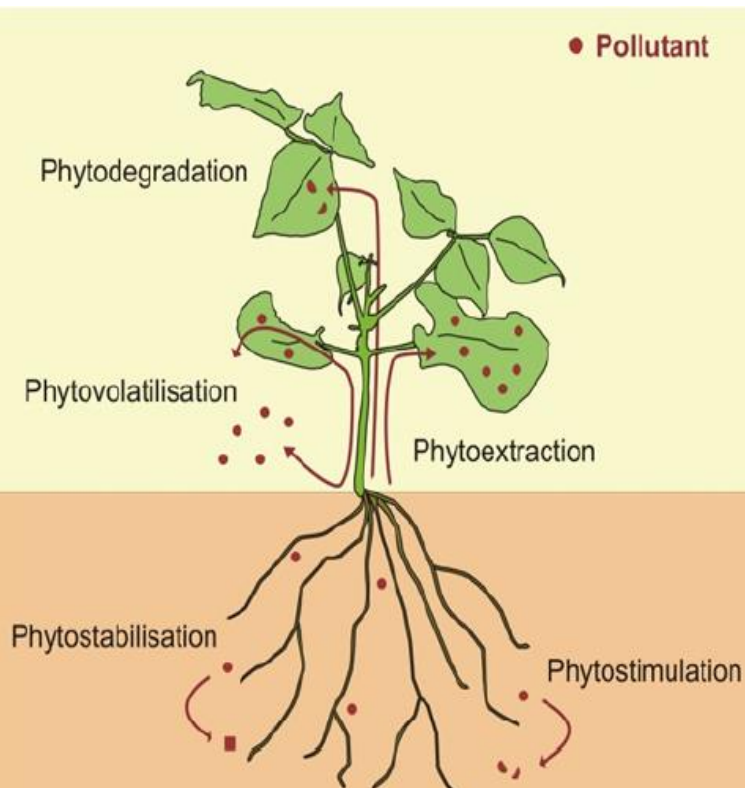




Fitoremediação



FITOREMEDIACÃO



FITOESTABILIZAÇÃO: o contaminante permanece estabilizado nos tecidos das raízes, sendo incapaz de se mover no solo.

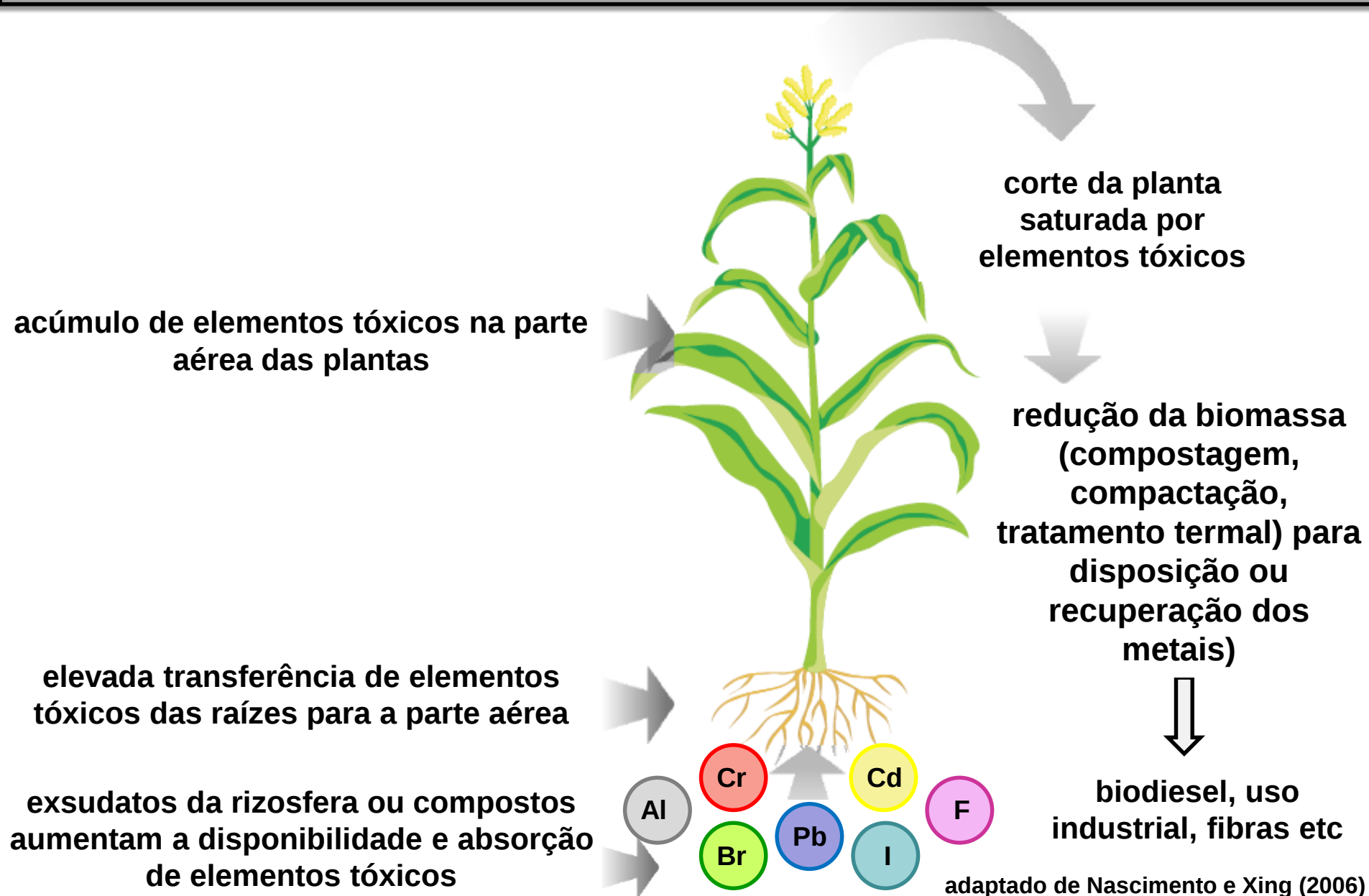
FITOESTIMULAÇÃO/RIZODEGRADAÇÃO: o contaminante, geralmente orgânico, é degradado por microrganismos específicos da rizosfera.

FITOVOLATILIZAÇÃO: o contaminante, uma vez absorvido, é alterado para o estado gasoso pelo metabolismo da planta.

FITODEGRADAÇÃO: semelhante à rizodegradação, mas ocorre na parte aérea da planta.

FITOEXTRAÇÃO: o contaminante é absorvido em elevadas concentrações e transportado para a parte aérea da planta, sendo possível a colheita da parte aérea contendo o contaminante.

RECUPERAÇÃO E USO



OBRIGADA !!!



Sonia X De S. P. de
2006