

República Federativa do Brasil

Luiz Inácio Lula da Silva
Presidente

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

Roberto Rodrigues
Ministro

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

Conselho de Administração

Luís Carlos Guedes Pinto
Presidente

Silvio Crestana
Vice-Presidente

Alexandre Kalil Pires
Cláudia Assunção dos Santos Viegas
Ernesto Paterniani
Hélio Tollini
Membros

Diretoria-Executiva

Silvio Crestana
Diretor-Presidente

José Geraldo Eugênio de França
Kepler Euclides Filho
Tatiana Deane de Abreu Sá
Diretores-Executivos

Embrapa Informação Tecnológica

Fernando do Amaral Pereira
Gerente-Geral

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

Ciência, agricultura e sociedade

Ernesto Paterniani
Editor Técnico

Embrapa Informação Tecnológica
Brasília, DF
2006

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Informação Tecnológica
Parque Estação Biológica, PqEB
Av. W3 Norte (final)
CEP 70770-901 Brasília, DF
Fone: (61) 3340-9999
Fax: (61) 3440-2753
vendas@sct.embrapa.br
www.sct.embrapa.br

Coordenação Editorial
Lillian Alvares e Lucilene Maria de Andrade

Revisão de texto e tratamento editorial
Francimary de Miranda e Silva

Normalização bibliográfica
Celina Tomaz de Carvalho

Projeto gráfico, editoração eletrônica e capa
Carlos Eduardo Felice Barbeiro

Fotos da capa
Amaldo de Carvalho Júnior

1ª edição
1ª impressão (2006): 1.000 exemplares

Todos os direitos reservados.

A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação – CIP
Embrapa Informação Tecnológica

Ciência, agricultura e sociedade / editor técnico, Ernesto Patemiani.
- Brasília, DF : Embrapa Informação Tecnológica, 2006.
503 p.

ISBN 85-7383-335-1

1. Agricultura Familiar. 2. Agricultura sustentável. 3. Agricultura-História. 4. Agronegócios. 5. Agrossilvicultura. 6. Controle Integrado. 7. Ecossistema. 8. Engenharia genética. 9. Pecuária. 10. Pesquisa. 11. Sistema de cultivo. 13. Solo. I. Patemiani, Ernesto.

CDD 577.55

© Embrapa 2006

4

Micronutrientes e metais pesados – essencialidade e toxidez

Eurípedes Malavolta
Milton Ferreira de Moraes
José Lavres Júnior
Marcelo Malavolta

Resumo

Existe muita controvérsia a cerca da essencialidade e toxidez de metais pesados. Deve-se, porém, lembrar que muitos desses metais são micronutrientes (Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni e Zn), podendo, sem o seu uso, limitar a produção agrícola. Cita-se por exemplo o caso do zinco no Brasil. Entretanto, devido ao desconhecimento, elemento como o níquel é visto apenas como metal pesado tóxico, ainda que sua essencialidade já tenha sido comprovada direta e inderetamente há mais de duas décadas. Ao contrário, o silício, elemento apenas benéfico, consta na legislação brasileira como um micronutriente essencial.

Qualquer macro ou micronutriente (ou elemento benéfico) pode-se tornar tóxico quando em concentração excessiva no tecido, pois como ensinava o alquimista Paracelso: "A dose faz o veneno". Micronutrientes e/ou metais pesados tóxicos são constituintes da fração mineralógica do solo, dessa forma, seja mineral ou orgânica, qualquer fertilizante ou corretivo os contém. Tem sido feita muita especulação e "mitos" a respeito de metais pesados em fertilizantes fosfatados, porém, experimentos de longa duração comprovam não haver risco do aumento de cádmio

em grãos de cereais e a resposta ao fósforo faz até diminuir a concentração em virtude da maior produção que dilui o valor. Outro caso de especulação, é o uso de resíduos industriais como fonte de micros, que nos Estados Unidos é feito sem problemas desde os anos 1960; vale lembrar que o uso agrícola é uma forma de reciclar os nutrientes e somente o uso inadequado causará problemas.

Diversos países tem legislações que regulam os teores de metais pesados tóxicos em fertilizantes, adições e teores máximos no solo. Nota-se uma ampla variação, mostrando orientações não uniformes para estabelecimento de limites toleráveis e indica que essas legislações devem ser transitórias, implicando em grande necessidade de pesquisa e experimentos para amarrar os valores a solos, culturas, fertilizantes e manejo da adubação. A legislação brasileira para metais pesados tóxicos (em implantação) está inserida nesse contexto.

A fitorremediação, que usa plantas para descontaminar ambientes com excesso de elementos tóxicos, apresenta-se como uma tecnologia promissora. Suas bases e conceitos são apresentados.

Abstract

There is quite a bit with respect to both essentiality and toxicity of heavy metals. It should be kept in mind, however, that several of them, namely, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni and Zn are micronutrients, and therefore, essential for life and yield of all crops. Nickel is still listed as toxic although its essentiality has been proved directly and indirectly more than two decades ago. On the other hand silicon, a beneficial element, is considered erroneously essential by the Brazilian legislation about fertilizers and amendments.

A given macro or micronutrient could become toxic when its concentration in the plant tissue exceeds a certain level: the alchemist Paracelso, a few centuries ago established that "The doses makes the poison". Since micronutrients and heavy metals are found either in the soil or in the rocks, all fertilizers, either

mineral or organic do contain these elements. Too much speculation gave rise to several "myths" about the danger due to heavy metals particularly in phosphates fertilizers. It seems to be unknown - or forgot - that the increase in dry matter yield dilutes the concentration of the heavy metal in the product so that no danger remains in the food chain. Another mistakes related to the concentration of heavy metals in industrial residues which are, either directly or indirectly used as source of micronutrients, a practice common to the American fertilizer industry since the sixties. The risk could exist only when the product is applied in an inadequate way.

Several countries possess laws and norms which control the content of heavy metals in fertilizers, additions and maximum concentration in the soil. An ample variation among countries can be observed, and indication of sufficient experimental data to support the proposed figures. The Brazilian legislation on the same subject is part of this context.

It should be known, however, that an eventual contamination of the soil with toxic elements could be ameliorated by the use of remediation either chemical or through plants or both.

Introdução

Micronutrientes são elementos sem os quais as plantas não vivem e que são exigidos em quantidades muito menores que os macronutrientes. Metais pesados são elementos que têm um peso específico maior que 5 g/cm³ ou que possuem um número atômico maior que 20. Comumente "toxidez" está associada a metais pesados. Entretanto, vários micronutrientes - cobalto, cobre, ferro, manganês, níquel, zinco - são metais pesados essenciais, portanto, para a vida da planta.

A Tabela 1 compara a composição elementar da planta com a do homem. Vê-se que há metais pesados comuns a ambos (7) e que, dos 23 elementos tabulados 10 são metais pesados.

Esses elementos têm as seguintes origens:

- Carbono (C) - ar na forma de gás carbônico (CO₂).

- Hidrogênio (H) – água (H₂O).
- Oxigênio (O) – ar (O₂) e água.
- Rochas (minerais) → solo ou adubos → planta → animal → homem
- Ar → nitrogênio (N) → solo ou adubo → planta → animal → homem

Tabela 1. Comparação da planta com o homem – elementos essenciais.

Elemento	Planta	Homem	Elemento	Planta	Homem
Carbono (C)	Sim	Sim	Cobre (Cu) ⁽¹⁾	Sim	Sim
Hidrogênio (H)	Sim	Sim	Crômio (Cr) ⁽¹⁾	Não	Sim
Oxigênio (O)	Sim	Sim	Estanho (Sn) ⁽¹⁾	Não	Sim
Nitrogênio (N)	Sim	Sim	Ferro (Fe) ⁽¹⁾	Sim	Sim
Fósforo (P)	Sim	Sim	Manganês (Mn) ⁽¹⁾	Sim	Sim
Potássio (K)	Sim	Sim	Molibdênio (Mo) ⁽¹⁾	Sim	Sim
Cálcio (Ca)	Sim	Sim	Níquel (Ni) ⁽¹⁾	Sim	Sim
Magnésio (Mg)	Sim	Sim	Selênio (Se)	Sim	Sim
Enxofre (S)	Sim	Sim	Silício (Si)	Não	Não
Boro (B)	Sim	Não	Vanádio (V) ⁽¹⁾	Não	Sim
Cloro (Cl)	Sim	Sim	Zinco (Zn) ⁽¹⁾	Sim	Sim
Cobalto (Co) ⁽¹⁾	Sim	Sim			

⁽¹⁾ Metais pesados: 10 em 23 elementos, 7 comuns à planta e ao homem.

Uma classificação dos elementos

Os elementos que entram na composição da planta se classificam do seguinte modo:

- **Essenciais:** sem eles as plantas não vivem; satisfazem os critérios direto e indireto de essencialidade ou um dos dois. São eles: carbono (C); hidrogênio (H), oxigênio (O), nitrogênio (N), fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca), cobalto (Co), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), molibdênio (Mo), níquel (Ni), selênio (Se), zinco (Zn); os elementos que vão do boro ao zinco.

- **Benéficos:** sem eles a planta vive; entretanto, em dadas condições, podem melhorar o crescimento e aumentar a produção, é o caso do sódio (Na) e do silício (Si).

- **Tóxicos:** não essenciais e não benéficos, em geral classificados de acordo com a origem predominante em naturais, quando presentes no solo (ou na atmosfera) de onde passam à planta e desta ao animal, inclusive ao homem; antropogênicos no caso em que o homem o coloca no solo direta ou indiretamente.

Como já foi mencionado, vários micronutrientes, essenciais para a planta e para o homem, são metais pesados. Há outros elementos classificados como tóxicos que aparecem na análise da planta e que foram absorvidos pela raiz ou pela folha (ou ambas) porque, como ensinava Aristóteles, "as plantas não têm alma para pensar", isto é, absorvem do meio em que vivem, elementos que podem eventualmente envenená-las. Exemplos de metais pesados tóxicos para a planta: arsênio (As), cádmio (Cd), chumbo (Pb), mercúrio (Hg), antimônio (Sb), bário (Ba), berílio (Be), tálio (Tl), estanho (Sn), titânio (Ti). Deve-se ter presente que qualquer macro ou micronutriente (ou elemento benéfico) pode tornar-se tóxico quando em concentração excessiva no tecido: "a dose faz o veneno", ensinava o alquimista Paracelso há uns 500 anos mais ou menos. Como a de Aristóteles, a lição é válida ainda hoje.

A legislação brasileira sobre adubos atualmente em vigor, Decreto nº 4954 de 14 de janeiro de 2004 no inciso XIV do Artigo 2º assim define:

"XIV - nutriente: elemento essencial ou benéfico para o crescimento e produção dos vegetais, assim subdividido:

- **Macronutrientes primários:** nitrogênio (N), fósforo (P), potássio (K), expresso nas formas de nitrogênio (N), pentóxido de fósforo (P₂O₅) e óxido de potássio (K₂O).

- **Macronutrientes secundários:** cálcio (Ca), magnésio (Mg), enxofre (S) expressos nas formas de cálcio (Ca) ou óxido de cálcio (CaO), magnésio ou óxido de magnésio (MgO) e enxofre (S).

- **Micronutrientes:** boro (B), cloro (Cl), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), molibdênio (Mo), zinco (Zn), cobalto (Co), silício

(Si) e outros elementos que a pesquisa científica vier a definir, expressos nas suas formas elementares".

A lista dos micronutrientes dada pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (Mapa) tem dois erros por omissão e um erro por excesso a saber:

- Não constam da lista o níquel (Ni) e o selênio (Se) cuja essencialidade foi demonstrada respectivamente por Dixon et al. (1975), critério direto, Shimada et al. (1980), critério indireto e por Wen et al. (1988).
- Consta da lista o silício (Si) que é um elemento benéfico.

O erro por exemplo, no caso do Si, é repetido na Instrução Normativa nº 10 (SARC), de 28 de outubro de 2004, cujo Anexo II apresenta uma lista de 10 produtos, silicatos diversos, ao lado de fontes de micronutrientes propriamente ditos.

Em um livro recente, Epstein e Bloom (2005) classificam o Si de duas maneiras: não essencial (p. 48) e quase-essencial (p. 231). A razão pela qual a classificação como benéfico parece a mais adequada é a seguinte: o Si pode ajudar o crescimento e a produção mediante o controle de condições físicas (estruturas do solo, por exemplo), químicas (disponibilidade do fósforo, correção da acidez) ou biológicas (doenças, pragas) que sejam desfavoráveis para a planta.

Micronutrientes e metais pesados na agricultura

Fontes de micronutrientes

As principais fontes agrícolas de micronutrientes são: minérios transformados ou não; resíduos industriais; adubos minerais e corretivos; adubos orgânicos e adições.

Minérios transformados ou não:

- Boro → bórax, kernita, colemanita, ulexita.

- Cloro → cloreto de sódio, cloreto de potássio.
- Cobre → sulfetos (calcocita, bornita).
- Ferro → pirita, hematita.
- Manganês → pirolusita, óxido manganoso.
- Molibdênio → molibdenita.
- Níquel → sulfetos (millerita).
- Selênio → clockmannita, ferroselite (minerais contendo Se).
- Zinco → esfalerita, smithsonita, hemimorfita.

Detalhes são encontrados no enciclopédico livro de Kabata-Pendias e Pendias (2001).

Bórax e ulexita são exemplos de minérios aplicados como tal. Os sulfetos são depois de convertidos em óxidos, sais ou quelados.

Resíduos industriais

Os resíduos industriais diversos são reciclados, transformados ou não, e usados como fontes mais baratas de micronutrientes.

De acordo com Mortvedt (2001), resíduos contendo Fe são a fonte mais importante desse elemento. No caso do Zn são usados resíduos de galvanização, de produção de baterias, da fundição, de pigmentos da borracha e outros mais.

Adubos minerais e corretivos

Adubos minerais fornecedores dos macronutrientes primários possuem quantidades variáveis de micronutrientes como mostra a Tabela 2, adaptada de Malavolta (1994).

A Tabela 3, tirada de Malavolta (1994) mostra o teor de micronutrientes encontrado em corretivos de acidez. De acordo com as doses usadas, geralmente toneladas/hectare, a contribuição pode ter significado prático.

Tabela 2. Micronutrientes nos adubos minerais.

Micronutriente	Nitrogenado	Fosfatado	Potássico
	gramas/tonelada		
Boro (B)	0 - 800	0 - 3.000	0 - 100
Cobalto (Co)	0 - 110	0 - 8	0 - 23
Cobre (Cu)	0 - 800	0 - 300	7 - 120
Ferro (Fe)	-	6.565 - 38.410	-
Manganês (Mn)	0 - 50	0 - 80	90 - 3.915
Molibdênio (Mo)	0 - 4	0,1 - 0,2	3 - 15
Níquel (Ni)	0 - 34	24 - 3.300	0 - 5
Zinco (Zn)	0 - 50	0 - 8	78 - 810

Tabela 3. Micronutrientes em corretivos da acidez usados no Brasil.

Elemento	Calcário	Fosfogesso
	gramas/tonelada	
B	30	3
Co	25	2
Cu	26	8
Fe	4.599	670
Mn	334	15
Mo	1	16
Ni	19	2
Zn	46	9

Adubos orgânicos

A Tabela 4 mostra os teores de micronutrientes em alguns adubos orgânicos, valendo a observação feita para os corretivos.

Tabela 4. Faixa de variação nos teores.

Elemento	Lodo de esgoto	Estérco de curral	Composto de lixo	Torta oleaginosa
	gramas/tonelada matéria seca			
Boro (B)	-	-	48	0 - 80
Cobalto (Co)	10	-	-	0 - 5
Cobre (Cu)	250	200	110	200
Ferro (Fe)	16.000	2.500	-	-
Manganês (Mn)	500	400	120	30 - 130
Molibdênio (Mo)	-	-	2 - 30	-
Níquel (Ni)	150	-	-	-
Zinco (Zn)	3.000	800	350	30

Fontes: Berton (1992); Malavolta (1994).

Adições

As doses de micronutrientes são mais comumente determinadas pela análise de solo (RAIJ et al., 1996; RIBEIRO et al., 1999; SOUSA; LOBATO, 2002).

A aplicação pode ser feita no solo (adubação corretiva total ou gradual, manutenção), na folha, na semente (cobalto, cobre, molibdênio, zinco, eventualmente Ni) e na água de irrigação.

Duas estimativas das quantidades totais aplicadas no Brasil constam da Tabela 5, feita com os dados de Malavolta (1994) e Yamada (2004).

Aos totais que aparecem na Tabela 5 deve-se somar a estimativa do consumo direto de fontes de micronutrientes que, segundo Yamada (2004) teria sido em 2003: B - 3.600 t, Cu - 2.000, Mo - 300, Mn - 12.000 e Zn - 18.000. Ou seja: as quantidades correspondentes à aplicação direta excedem às contidas nos adubos e corretivos.

Fontes de metais pesados tóxicos

Os adubos e os corretivos usados no Brasil apresentam teores variáveis de metais pesados, como se vê na Tabela 6, preparada a partir de Malavolta e Moraes (2006).

Os adubos orgânicos, como mostra a Tabela 7, são outras fontes de metais pesados.

A Tabela 8 apresenta, de modo mais geral, a variação no teor médio de metais pesados nas diversas fontes de macronutrientes primários.

Tabela 5. Estimativas das adições anuais de micronutrientes no Brasil.

Elemento	Malavolta (1994) ⁽¹⁾			Yamada (2004) ⁽²⁾		
	Corretivo	Fosfatado	Total	Corretivo	Fosfatado	Total
	toneladas					
B	363	267	630	829	633	1.463
Co	302	19	321	690	36	726
Cu	320	213	533	727	303	1.030
Fe	54.670	18.213	72.883	127.477	88.387	215.864
Mn	4.023	1.818	5.841	9.205	1.938	11.145
Mo	28	31	59	51	73	125
Ni	230	435	665	525	768	1.293
Zn	561	1.412	1.973	1.278	1.629	2.908

⁽¹⁾ Corretivos: 12 milhões toneladas de calcário; 1 milhão de toneladas de fosfogesso e 4.496.874 t de fosfatados.
⁽²⁾ Calcário - 27,5 milhões de toneladas; gesso - 1,5 milhão de toneladas.

Tabela 6. Teor de metais pesados tóxicos em fertilizantes minerais e corretivos.

Produto	Cd	Cr	Pb
	kg/t		
Sulfato de amônio	0,8	-	4,1
Superfosfato triplo	1,7	-	-
Termofosfato magnésiano	5	9	67
Fosfato Carolina do Norte	47	-	-
Fosfato de Arad	17	-	-
Cloreto de potássio	0,4	-	10
Formulações NPK	3 - 15	0,4 - 1,6	38 - 275
Calcários	2,3 - 3,2	0,1 - 0,6	23 - 28
Pó de aciaria	130	6.000	24.000
Pó de forno de aciaria elétrica	118	-	26.100
Pó de forno elétrico	104	-	13.088
Fritas	0 - 272	-	0 - 25.200

Tabela 7. Faixa de variação nos teores em adubos orgânicos.

Elemento	Lodo de esgoto	Esterco de curral	Composto de lixo	Torta oleaginosa
	gramas/tonelada			
Arsênio (As)	-	-	-	0,05
Cádmio (Cd)	20	-	0,4	traços
Crômio (Cr)	500	-	105,0	-
Mercúrio (Hg)	2	-	0,7	-
Chumbo (Pb)	700	-	115,0	traços

Fontes: Berton (1992); Malavolta (1994).

Tabela 8. Faixa de variação nos teores de adubos minerais.

Elemento	Nitrogenado	Fosfatado	Potássico
	gramas/tonelada		
Arsênio (As)	7	12,0	-
Cádmio (Cd)	2	0,6	-
Crômio (Cr)	4	0,9	-
Mercúrio (Hg)	1	0,1	-
Chumbo (Pb)	2	18,0	1

Fonte: Recalculado de Malavolta (1994).

De acordo com a Associação Nacional para Difusão de Adubos (2004) o consumo aparente de adubos no Brasil no ano de 2003 foi o seguinte:

- Nitrogenados → 2.354 t de N ou 7.062 t de produtos.
- Fosfatados → 3.624 t de P₂O₅ ou 10.872 t de produtos.
- Potássicos → 3.966 t de K₂O ou 6.742 t de produtos.

Tendo em conta teores médios de metais pesados tóxicos nos diferentes produtos, chega-se à estimativa das quantidades totais adicionadas como adubos minerais, segundo mostra a Tabela 9.

Tabela 9. Adições de metais pesados tóxicos nos adubos minerais, ano 2003.

Elemento	Total (toneladas)	Por hectare ⁽¹⁾ (gramas)
Arsênio (As)	181	3,3
Cádmio (Cd)	21	0,4
Crômio (Cr)	38	0,7
Mercúrio (Hg)	8	0,1
Chumbo (Pb)	223	4,1

⁽¹⁾ Área: 53,5 milhões de hectares.

Efeito dos micronutrientes

Na Agricultura há duas leis básicas:

- A Lei do Mínimo (LIEBIG, 1862).

"A colheita é limitada pelo fator de produção que estiver em menor proporção com relação aos demais".

Corolário: a colheita não aumenta se faltar um micronutriente.

- A Lei Básica da Ecologia

Na natureza não há comida grátis.

Corolário: a conta é paga fornecendo-se o micronutriente limitante da produção.

Deficiências de micronutrientes e respostas à sua adição (serão dados alguns exemplos em seguida) são freqüentes no Brasil, em culturas temporárias e perenes. Malavolta (1994) apresentou uma tabela contendo uma lista de 39 culturas e a freqüência relativa da ocorrência de deficiências de micronutrientes. Usou uma escala de 0 a 10: 0 (zero) significa que não fora registrada a deficiência (ou resposta à adição do elemento); 10 quer dizer freqüência máxima. Somando-se os números correspondentes a todas as culturas e dividindo-se por 39 tem-se uma

idéia de freqüência com o que a deficiência de cada micronutriente se manifesta. O resultado desse exercício é o seguinte:

B → 3,1

Cu → 1,3

Fe → 0,7

Mn → 0,6

Mo → 0,8

Zn → 3,1

Isto quer dizer que B e Zn são os micronutrientes que mais comumente limitam a produção - e que devem ser usados para pagar a conta.

Respostas por vezes notáveis são obtidas à adição de micronutrientes como mostram alguns exemplos (Fig. 1, 2, 3 e 4).

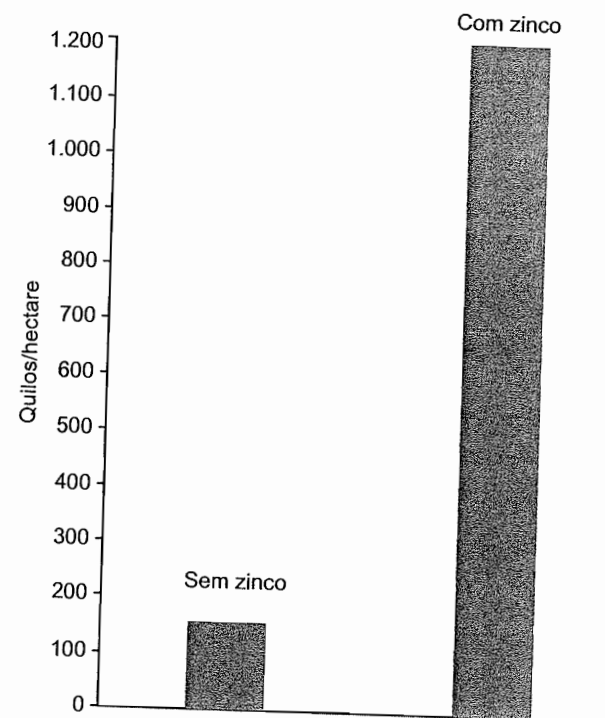


Fig. 1. Resposta do arroz ao zinco no cerrado do Centro Oeste.

Fonte: Galvão, 1988.

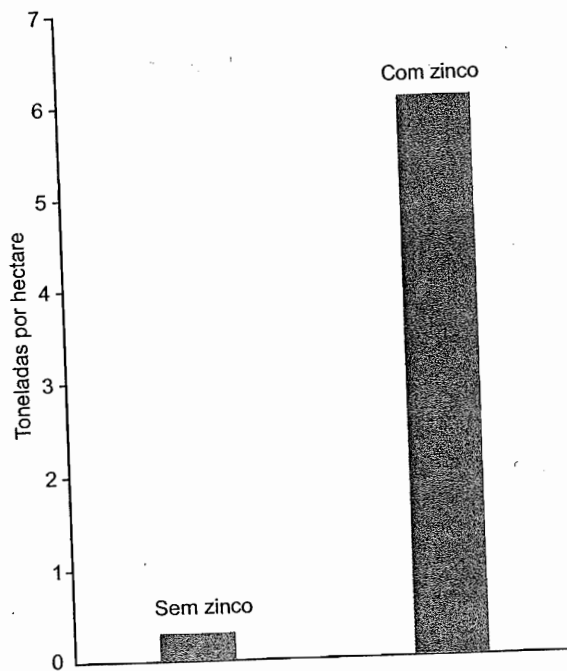


Fig. 2. Efeito do zinco na produção de milho em Planaltina, DF.
Fonte: Galvão, 1988.

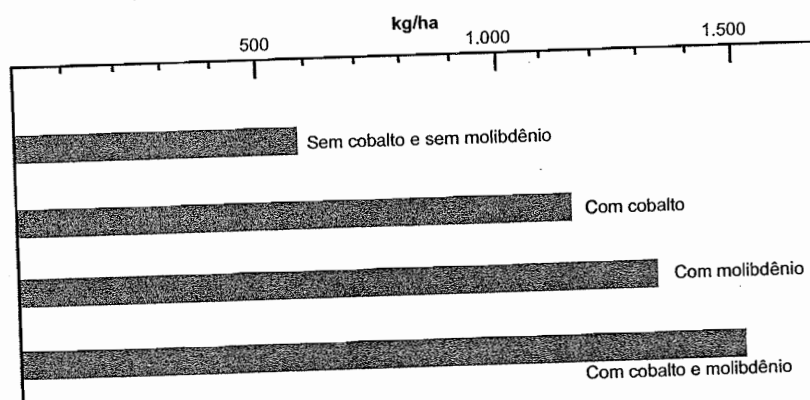


Fig. 3. Resposta do feijoeiro ao cobalto e ao molibdênio em MG.
Fonte: Junqueira Neto et al., 1977.

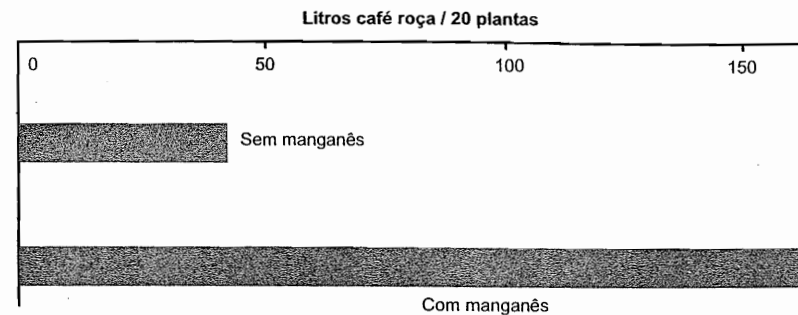


Fig. 4. Efeito da aplicação do manganês na produção do cafeeiro em Utinga, BA.
Fonte: Matiello; Vieira, 1993.

A Tabela 10, com dados de Reis Jr. (citado por YAMADA, 2004), mostra como diversas culturas respondem à aplicação de micronutrientes via foliar.

Tabela 10. Resposta à adubação foliar em Chapadão do Sul, MS.

Elemento	Soja	Milho	Algodão
	% de aumento		
Boro	6,0	9,5 - 16,1	8,8 - 29,9
Cobre	10,8	4,0 - 12,5	15,1 - 16,3
Manganês	13,4	6,8 - 21,6	12,1 - 21,9
Zinco	-	6,1 - 12,7	11,6 - 35,6
Mistura de todos	5,0 - 22,4	3,8 - 9,5	7,2 - 28,0

Respostas ao níquel não foram observadas no Brasil talvez porque ainda seja erradamente considerado como elemento tóxico, e por isso não tenha sido objeto de experiência local. É de interesse geral, portanto, contar um pouco de história – antiga e recente – a respeito desse metal pesado micronutriente, resumida e cronologicamente a seguir:

- A aplicação de Ni no trigo, batata e fava aumentou a produção de modo significativo. Em outro ensaio com batata, além de melhorar a cor das folhas, o níquel aumentou a produção em quase dez vezes o que foi significativo a 1 por mil. Comentário de Roach e Barclay (1946): "Acredita-se que essa é a primeira

indicação de que o níquel tenha importância para aumentar a produção das culturas".

- Dixon et al. (1975) mostraram que a urease purificada do feijão de porco é uma metaloenzima contendo Ni. E indagam no título do seu artigo: "Um papel biológico simples para o níquel?".

- De acordo com Polacco (1977), em cultura de tecido as células de soja crescem lentamente devido presumivelmente aos baixos níveis de níquel que se tornam limitantes.

- Já foi feita menção dos trabalhos de Shimada et al. (1980), Shimada e Ando (1980) e Eskew et al. (1983, 1984) nos quais foi demonstrada a essencialidade do Ni.

- A adubação com níquel aumentou a atividade da urease foliar e da hidrogenase dos nódulos da soja sem, entretanto, aumentar a produção - os resultados, entretanto, podem ter importância prática na nutrição das plantas e dos microrganismos que metabolizam H₂ e uréia (DALTON et al., 1985).

- Recentemente nos Estados Unidos da América do Norte, o sintoma chamado "orelha de rato" da pecan foi identificado como deficiência de níquel: a ponta das folhas novas fica arredondadas e com pontos escuros, o limbo se encurva tornando-as parecidas com orelha do roedor (WELLS, 2005, WOOD et al., 2004a, 2004c). Os pontos negros indicam a acumulação local de uréia, o mesmo que ocorre na soja deficiente em Ni. As folhas das plantas com sintomas têm 0,4 mg kg⁻¹ de Ni, enquanto as tratadas com sulfato de níquel (0,8 g Ni/litro + 4,8 g uréia + surfactante não iônico) têm 26 mg de Ni por kg (WOOD et al., 2004b).

- Um trabalho do Laboratório de Nutrição Mineral de Plantas do Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP, em colaboração com a Fischer Agropecuária, em publicação na Revista de Agricultura, Piracicaba, poderá ter alguma consequência prática: foi verificado, no florescimento, que o Ni é o micronutriente em maior concentração nas flores da laranjeira recém-abertas. É sabido que a amônia aplicada ou endógena está relacionada com o florescimento e a produção.

Efeito dos metais pesados tóxicos

A Fig. 5 mostra, de modo simplificado, o destino dos metais pesados que são adicionados ao solo, direta ou indiretamente. A tentativa de quantificação das frações, variáveis com o elemento, é baseada em várias fontes, em especial Kabata-Pendias e Pendias (2001).

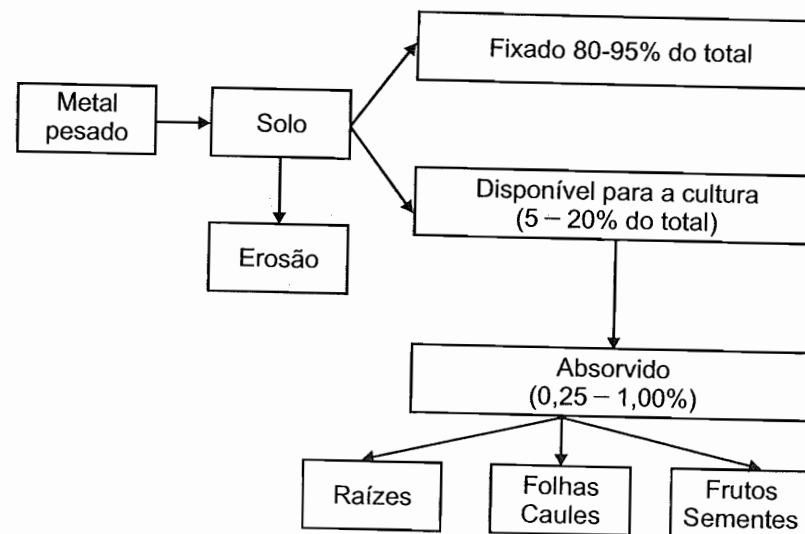


Fig. 5. Principais caminhos dos metais pesados tóxicos no solo (números aproximados).

Dependendo do metal pesado e da planta, o elemento pode se acumular na raiz, no caule, na folha ou no fruto. A proporção na parte comestível pode ser grande, como acontece no caso das hortaliças folhosas (alface, por exemplo), ou pequena quando se trata de grãos, ainda que, neste caso, haja variações importantes - acúmulo de Cd nos grãos de arroz, por exemplo.

As causas de toxidez para a planta são discutidas por Malavolta (1994) entre outros, havendo duas possibilidades gerais:

(1) absorção excessiva → animal → homem
 ↓
 homem

(2) absorção excessiva → toxidez → morte da planta
 ↓
 homem

Nesse caso (2) a cadeia é quebrada.

As duas situações (1) e (2) podem ocorrer sempre que o nível do metal pesado no solo atingir valores suficientemente altos e a fração disponível também chegar a um valor igualmente elevado.

As Tabelas 11 e 12 tiradas de Malavolta e Moraes (2006) dão respectivamente a tolerância para metais pesados nos solos aceita em alguns países, inclusive Brasil (CETESB e SANEPAR), e as adições máximas permitidas.

Tabela 11. Valores limites de metais pesados tóxicos no solo em alguns países.

País	As	Ba	Cd	Cr	Pb	Hg
	mg kg ⁻¹					
Holanda						
Mat. orgânica e argila 0%	15	39	0,4	50	50	0,2
Mat. org. 10% e argila 25%	29	200	0,8	100	85	0,3
Austrália	-	-	1,0	-	20	0,2
Bélgica/Luxemburgo	-	-	1-3	-	-	-
Japão	-	-	≤ 1,0	-	-	-
Áustria	-	-	1,0	-	-	-
Dinamarca	-	-	0,5	-	-	-
Finlândia	-	-	0,5	-	-	-
Alemanha	-	-	1,0	-	-	-
Cetesb ⁽¹⁾	3,5	-	<0,5	40	17	0,05
Sanepar ⁽²⁾						
pH < 7	-	-	1	100	50	1,0
pH > 7	-	-	3	150	300	1,5
Portugal						
pH ≤ 5,5	-	-	1	50	50	1,0
pH >5,5 a ≤ 7,0	-	-	3	200	300	1,5
pH > 7,0	-	-	4	300	450	2,0

⁽¹⁾ Cetesb (2001).

⁽²⁾ Sanepar (1997, citado por RODELLA; ALCARDE, 2001).

Tabela 12. Valores máximos de adição de metais pesados tóxicos no solo em alguns países.

País ou região	As	Ba	Cd	Cr	Pb	Hg
	g/ha/a					
Canadá	333	-	89	-	2222	22
Áustria	-	-	5,0	-	-	-
Finlândia	-	-	3,0	-	-	-
Alemanha	-	-	16,7 ⁽¹⁾	-	-	-
Suíça	-	-	0,75	-	-	-
Bélgica	-	-	150	-	-	-
EUA – Estado do Texas	415	-	392	-	3004	168
EUA – Estado de Washington	333	-	89	-	2222	22

⁽¹⁾ Período de 3 anos.

Por sua vez, a Tabela 13, tirada da mesma fonte, mostra a variação nos teores permitidos nos adubos em diversos países e regiões.

A Tabela 14 dá uma comparação entre teores encontrados e permitidos (legislações). A proposta do Mapa é apresentada e também uma sugestão para torná-la mais adequada ao cenário brasileiro.

Micronutrientes e metais pesados tóxicos podem atingir níveis prejudiciais às plantas como mostra a Tabela 15.

Tabela 13. Panorama geral dos teores máximos de metais pesados tóxicos permitidos em fertilizantes.

País ou região	As	Cd	Pb	Hg
	mg kg ⁻¹			
OECD - Fosfatados ⁽¹⁾				
Suíça, Finlândia	-	50	-	-
Suécia, Noruega	-	100	-	-
Dinamarca	-	110	-	-
Bélgica, Alemanha	-	210	-	-
Áustria	-	275	-	-

Continua...

Tabela 13. Continuação

País ou região	As	Cd	Pb	Hg
	mg kg ⁻¹			
Rocha fosfática				
Vulcânica	-	< 2	-	-
Sedimentar	-	22-556	-	-
Estados Unidos – Sugestão AAPFCO				
Fosfatados ⁽¹⁾	13	10	61	1
Com micronutrientes ⁽²⁾	112	83	463	6
Environmental Protection Agency – USA				
Estado do Texas – Diversos	41	39	300	17
Vários				
91% da rocha fosfática ⁽³⁾	71	165	66	0,29
Canadá – Diversos	75	20	500	-
Califórnia				
Fosfatados ⁽¹⁾	2	4	20	-
Com micronutrientes ⁽²⁾	13	12	140	-
Washington				
Fosfatados ⁽¹⁾	13	10	61	1
Com micronutrientes ⁽²⁾	112	83	463	6
Brasil – Proposta				
Fosfatados ⁽¹⁾		0,75	37,5	-
Exclusivos de micronutrientes ⁽²⁾		15; 150 ⁽⁴⁾	750; 7.500 ⁽⁴⁾	-
Demais fertilizantes minerais		20	100	-
Austrália				
Fosfatados	-	300	-	5
Não fosfatado	-	10	-	5
Macronutrientes ou condicionador de solo	-	-	100	5
Macronutrientes + micros	-	-	500	5
Micronutrientes	-	50	2.000	5
China – Diversos	50	8	100	5
Japão – Fosfatados	50	8	100	5

⁽¹⁾ mg por 1% de P₂O₅.
⁽²⁾ mg por 1% de micronutriente.
⁽³⁾ mg/kg de P.
⁽⁴⁾ Valor máximo na massa total.

Tabela 14. Variações nos teores de metais pesados tóxicos em fertilizantes brasileiros e nas legislações de alguns países.

Produtos	mg kg ⁻¹									
	As	Ba	Cd	Cr	F	Hg	Pb	Sr		
Brasil										
Adbos fosfatados e rochas										
Máximo	-	23.690	139	1.070	1.446	-	239	12.399		
Mínimo	-	<10	0	0	351	-	0	<10		
Formulações NPK										
Máximo	-	202	146	248	147	-	275	1.625		
Mínimo	-	51	0,4	0,4	0	-	<10	659		
Micronutrientes										
Máximo	-	4.815	563	366(6.000 ⁽¹⁾)	-	-	25.200 (26.000 ⁽¹⁾)	686		
Mínimo	-	<10	0	<10	-	-	0	<10		
Sugestão										
Adbos fosfatados										
Máximo	-	5.823,2	10,6	103,7	1.242	-	81	6.819,2		
Micronutrientes										
Máximo	-	2.313,4	136,8	310,8	-	-	10,077	335		
Demais	-	184,6	65,4	24,8	-	-	186	1.520		
Legislações várias										
Adbos fosfatados										
Máximo	13 ⁽²⁾	-	300(10 ⁽²⁾)	-	-	5 ⁽²⁾	66 ⁽²⁾	-		
Mínimo	2 ⁽²⁾	-	8(0,75 ⁽²⁾)	-	-	0,29 ⁽⁴⁾	100(20 ⁽²⁾)	-		
Micronutrientes										
Máximo	112 ⁽³⁾	-	50(83 ⁽³⁾)	-	-	5(6 ⁽³⁾)	2.000(750 ⁽³⁾)	-		
Mínimo	13 ⁽³⁾	-	12 ⁽³⁾	-	-	-	140 ⁽³⁾	-		
Demais										
Máximo	75	-	39	-	-	17	500	-		
Mínimo	41	-	8	-	-	5	100	-		
Projeto de instrução normativa SDA – Brasil (Proposta)⁽⁵⁾										
Adbos fosfatados										
Máximo	-	-	0,75 ⁽³⁾	-	-	-	37,5 ⁽³⁾	-		
Micronutrientes										
Máximo	-	-	15 ⁽⁴⁾ ; 150 ⁽⁶⁾	-	-	-	750 ⁽⁴⁾ ; 7.500 ⁽⁶⁾	-		
Demais	-	-	20	-	-	-	100	-		

⁽¹⁾ Pó-de-adiária; ⁽²⁾ mg por 1% de P₂O₅; ⁽³⁾ mg por 1% de micronutriente; ⁽⁴⁾ mg/kg de P; ⁽⁵⁾ Brasil (2005); ⁽⁶⁾ valor máximo admitido em mg/kg na massa total do fertilizante.

Tabela 15. Concentrações de micronutrientes e de metais pesados tóxicos excessivas para as plantas.

Micronutriente	Teor (mg kg ⁻¹)	Metal pesado tóxico	Teor (mg kg ⁻¹)
Boro (B)	25 - 100	Prata (Ag)	3
Cobalto (Co)	25 - 50	Arsênio (As)	15 - 50
Cobre (Cu)	60 - 125	Berílio (Be)	10
Manganês (Mn)	1.500 - 3.000	Bromo (Br)	10 - 20
Molibdênio (Mo)	2 - 10	Cádmio (Cd)	3 - 8
Níquel (Ni)	100	Crômio (Cr)	75 - 100
Selênio (Se)	5 - 10	Flúor (F)	200 - 1.000
Zinco (Zn)	70 - 400	Mercúrio (Hg)	0,3 - 5
		Chumbo (Pb)	100 - 400
		Antimônio (Sb)	5 - 10
		Estanho (Sn)	50
		Titânio (Ti)	1
		Vanádio (V)	50 - 100

Fonte: Kabata-Pendias e Pendias (1984, p.233-4).

Estudos de casos

Os meios de comunicação, nem sempre bem informados, têm exagerado o risco eventual causado pelos metais pesados nos adubos que poderiam intoxicar o alimento e prejudicar a saúde do homem. Também, igualmente sem fundamentação está a condenação do emprego de resíduos industriais processados para fornecer micronutrientes, visto que os mesmos podem conter metais pesados tóxicos. Proceder tal preocupação? Em seguida ver-se-á que a resposta é "não", nos dois casos, exceto quando os produtos são usados de modo inadequado.

De acordo com Rodella e Alcarde (2001), entre 1990 e 95, 454 empresas norte-americanas utilizaram 123 mil toneladas de resíduos industriais na produção de micronutrientes. Como mostra a Tabela 16, uma fonte de Zn assim obtida, praticamente, não forneceu Cd e Pb.

A Tabela 17 dá a composição de um resíduo de fundição usado como matéria-prima para fornecer Zn. A aplicação de 5,5 kg ha⁻¹ do produto por ano leva ao solo 0,00053 kg de Cd e 0,00000011 kg de Hg. Aceitando os níveis máximos permitidos de 0,116 kg de Cd e 0,0666 de Hg por hectare, seriam necessários os anos de aplicação da Fig. 6 para atingir o nível máximo permitido. Na verdade, o tempo real para atingir o nível máximo deve ser maior, pois não é realista pensar no uso continuado do material em razão do efeito residual do Zn nele contido.

Tabela 16. Teores máximos de metais pesados no milho e na beterraba em função da fonte de zinco.

Fontes de zinco	Milho		Beterraba			
	Zinco	Cádmio	Zinco	Cádmio	Níquel	Chumbo
	mg kg ⁻¹					
Sem zinco	15	0,14	39	1,25	4,4	6,7
Sulfato de zinco - padrão	59	0,13	313	1,17	4,5	6,6
Oxisulfato de zinco	46	0,14	271	1,32	4,5	6,7
Óxido de zinco - padrão	57	0,12	292	0,93	4,4	7,1
Zinco de subproduto	22	0,14	84	1,29	4,2	6,3

Fonte: Mortvedt (2001).

Tabela 17. Composição de resíduo de fundição como matéria-prima para zinco.

Micronutriente	Teor (%)	Metal pesado tóxico	Teor (%)
Zinco (Zn)	44,9	Arsênio (As)	0,0017
Cobre (Cu)	8,2	Bário (Ba)	Não det.
Cobalto (Co)	<0,0015	Cádmio (Cd)	0,0096
Ferro (Fe)	0,16	Chumbo (Pb)	0,242
Manganês (Mn)	0,69	Crômio (Cr)	0,0059
Níquel (Ni)	0,0456	Mercúrio (Hg)	0,00002

Fonte: Malavolta (1994).

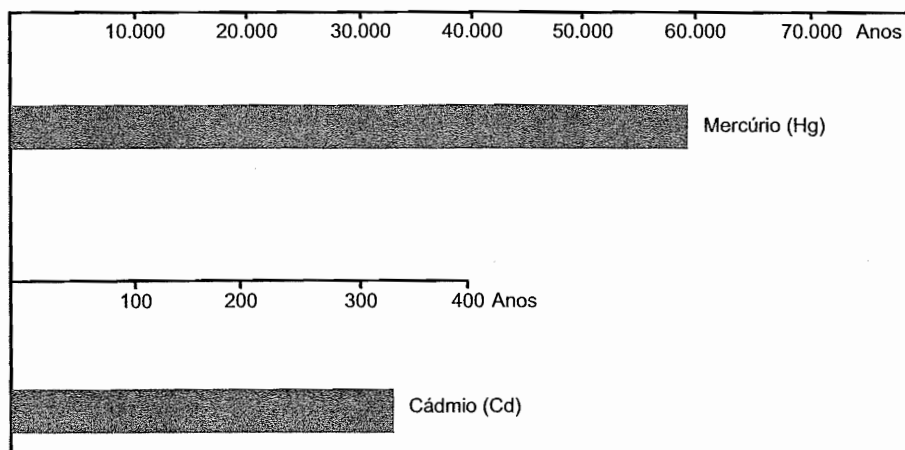


Fig. 6. Anos de aplicação continuada de um resíduo usado como fonte de zinco para atingir nível máximo permitido no solo.

O Cd nos adubos fosfatados tem sido objeto de preocupação, na maioria das vezes infundada. Com respeito ao fósforo devem ser citadas duas verdades:

- "Sem fósforo não há pensamento" (Ohne Phosphorsaure Keine Gedanke).
- Os limites do crescimento da humanidade serão ditados pelo esgotamento das reservas de fósforo (detalhes em MALAVOLTA, 2004).

E há uma falsa premissa: a necessidade do uso contínuo, ano após ano, de adubos fosfatados. Tal prática, como já foi assinalado, desconhece o efeito residual dos adubos fosfatados. Além disso, ela levaria à toxidez do P, arrastamento superficial e eutroficação quando o teor no solo passasse do nível crítico ecológico.

O seguinte cálculo afasta esse risco da toxidez do Cd contido nos fosfatados. Seja um superfosfato simples (SPS) com 13 mg de Cd por kg. Dose usada: 250 kg ha⁻¹. Cd adicionado 250 x 13 = 3250 mg Cd ha⁻¹ ou 2000 m³ de solo, o que dá 0,001625 mg/dm³. O teor permissível é de 1 mg Cd kg⁻¹ de solo. Anos de aplicação para atingir o máximo: 1/0,001625 = 615 anos.

O resultado desse exercício encontra apoio em dados experimentais obtidos em ensaios de longa duração como se vê na Tabela 18. Os dados mostram aumento no teor de Cd em um caso, o qual, entretanto, não foi significativo. Nos outros dois houve diminuição. A produção de grãos aumentou como resposta ao fósforo: maior produção de matéria seca ajudou a manter ou diminuir a concentração de Cd.

Tabela 18. Teores máximos de metais pesados nos grãos de cereais em ensaios de longa duração.

Tratamento	mg kg ⁻¹					Produção (kg ha ⁻¹)
	Cd	Cu	Mn	Ni	Zn	
Parcelas de Morrow⁽¹⁾						
Sem fósforo	0,020	2,3	5,8	2,5	23	3.700
Com superfosfato	0,028	4,7	4,7	1,4	20	10.200
Campo de Sanborn⁽²⁾						
Sem fósforo	0,058	5,3	6	2,1	24	800
Com superfosfato	0,039	1,8	5	0,6	21	4.600
Parcelas de Magruder⁽³⁾						
Sem fósforo	0,058	5,3	40	0,06	41	1.300
Com superfosfato	0,030	4,8	38	0,05	32	2.100

⁽¹⁾ 33 anos de aplicação; ⁽²⁾ 73 anos de aplicação; ⁽³⁾ 43 anos de aplicação.
Fonte: Mortvedt (1987).

Malavolta, M. e Malavolta, E. (2003) determinaram micronutrientes e alguns metais pesados tóxicos em 58 amostras de folhas, grãos, cascas e na bebida correspondente ao café beneficiado, obtendo os resultados que aparecem nas Tabelas 19 a 22. A Tabela 23 dá uma comparação dos dados médios com os níveis tóxicos apresentados na Tabela 15. Os teores na bebida podem ser comparados com os da Tabela 24. É evidente que:

- Os teores encontrados nas folhas, casca e grão são menores ou muitíssimo menores que os considerados excessivos.
- O teor de Pb na bebida é 7,5 vezes menor que o considerado limite máximo.
- O teor de Cd parece apresentar a tendência para diminuir na ordem folha, casca, grão e bebida.

Tabela 19. Teores (mg kg⁻¹) de micronutrientes e alguns metais pesados em folhas de cafeeiros classificadas por tipo de cultivo.

Elemento		Tipo de cultivo			
		Mineral ⁽¹⁾	Orgânico ⁽²⁾	Org. min. ⁽³⁾	Sem informação ⁽⁴⁾
Boro	média	63	59	64	57
	mínimo	47	49	49	39
	máximo	75	69	84	67
Cádmio	média	1,54	1,32	1,62	1,64
	mínimo	0,53	0,79	0,79	1,05
	máximo	2	2	2	3
Cobalto	média	1,19	1,46	1,60	1,04
	mínimo	0,62	0,62	0,62	0,62
	máximo	1,87	2,18	2,81	1,87
Crômio	média	1,65	1,73	1,62	1,51
	mínimo	0,71	1,07	0,36	0,71
	máximo	2,50	2,50	2,50	2,14
Cobre	média	41	9	16	10
	mínimo	3	3	3	3
	máximo	235	17	50	33
Ferro	média	86	68	79	82
	mínimo	57	51	60	50
	máximo	226	82	143	176
Manganês	média	156	165	220	198
	mínimo	60	57	44	57
	máximo	303	316	721	491
Níquel	média	2,06	2,08	2,64	2,78
	mínimo	0,52	1,56	1,04	1,56
	máximo	4,17	2,61	4,17	5,21
Zinco	média	19	11	18	10
	mínimo	6	9	7	5
	máximo	36	20	37	20
Chumbo	média	1,42	0,92	1,32	1,83
	mínimo	0,00	0,50	0,50	0,50
	máximo	3,00	1,50	3,00	3,50

⁽¹⁾ n=26; ⁽²⁾ n=6; ⁽³⁾ n=17; ⁽⁴⁾ n=9.

Tabela 20. Teores (mg kg⁻¹) de micronutrientes e alguns metais pesados em grãos de café classificados por tipo de cultivo.

Elemento		Tipo de cultivo			
		Mineral ⁽¹⁾	Orgânico ⁽²⁾	Org. min. ⁽³⁾	Sem informação ⁽⁴⁾
Boro	média	23,07	22,45	23,11	22,30
	mínimo	19,98	19,98	19,98	21,60
	máximo	27,69	24,13	31,49	23,28
Cádmio	média	1,57	1,07	1,55	1,44
	mínimo	0,83	0,56	0,83	0,28
	máximo	2,50	1,39	2,50	2,50
Cobalto	média	1,04	1,14	0,91	0,83
	mínimo	0,46	0,46	0,00	0,46
	máximo	1,82	1,82	1,82	0,91
Crômio	média	0,49	0,58	0,50	0,45
	mínimo	0,00	0,39	0,39	0,39
	máximo	0,77	0,77	0,77	0,77
Cobre	média	14,18	14,07	11,97	11,06
	mínimo	9,66	10,08	8,40	9,24
	máximo	20,16	16,80	17,22	13,86
Ferro	média	45,36	50,89	63,38	52,15
	mínimo	26,57	37,26	29,33	29,33
	máximo	82,11	66,93	144,90	138,69
Manganês	média	25,60	29,33	30,96	23,00
	mínimo	15,00	15,00	15,50	16,50
	máximo	40,00	41,00	78,00	32,00
Níquel	média	1,96	2,08	2,20	1,39
	mínimo	0,52	1,04	0,52	0,52
	máximo	4,69	2,61	4,17	2,61
Zinco	média	8,21	8,41	8,66	6,38
	mínimo	4,80	5,69	3,74	3,78
	máximo	18,92	11,86	25,58	8,07
Chumbo	média	1,72	1,08	1,89	1,00
	mínimo	0,50	0,50	0,50	0,50
	máximo	5,50	3,50	10,50	1,50

⁽¹⁾ n=25; ⁽²⁾ n=6; ⁽³⁾ n=14; ⁽⁴⁾ n=6.

Tabela 21. Teores (mg kg⁻¹) de micronutrientes e alguns metais pesados em cascas de café classificados por cultivo.

Elemento	Tipo de cultivo				
	Mineral ⁽¹⁾	Orgânico ⁽²⁾	Org. min. ⁽³⁾	Sem informação ⁽⁴⁾	
Boro	média	26	26	27	27
	mínimo	20	23	24	26
	máximo	31	31	33	29
Cádmio	média	0,61	0,63	0,57	0,63
	mínimo	0,17	0,34	0,17	0,17
	máximo	1,03	0,86	1,03	1,21
Cobalto	média	0,84	1,07	0,79	0,89
	mínimo	0,36	0,36	0,36	0,71
	máximo	2,14	1,79	1,43	1,07
Crômio	média	1,07	0,83	0,99	1,02
	mínimo	0,56	0,56	0,56	0,56
	máximo	1,67	1,11	1,67	1,11
Cobre	média	22	18	16	22
	mínimo	9	13	8	10
	máximo	55	26	22	39
Ferro	média	31	26	35	21
	mínimo	5	6	5	8
	máximo	105	55	141	31
Manganês	média	33	34	42	39
	mínimo	11	15	14	16
	máximo	66	43	136	80
Níquel	média	1,40	2,60	1,45	1,91
	mínimo	0,52	1,56	0,52	1,04
	máximo	3,13	5,21	3,65	2,60
Zinco	média	5	3	4	7
	mínimo	1	2	1	3
	máximo	10	7	16	20
Chumbo	média	1,68	2,92	2,79	3,08
	mínimo	1,50	2,00	1,00	2,50
	máximo	5,00	4,00	5,00	4,00

⁽¹⁾ n=25; ⁽²⁾ n=6; ⁽³⁾ n=14; ⁽⁴⁾ n=6.

Tabela 22. Teores (mg L⁻¹) de micronutrientes e alguns metais pesados em bebida de café classificados por cultivo.

Elemento	Tipo de cultivo				
	Mineral ⁽¹⁾	Orgânico ⁽²⁾	Org. min. ⁽³⁾	Sem informação ⁽⁴⁾	
Cádmio	média	0,02	0,02	0,02	0,02
	mínimo	0,01	0,02	0,01	0,01
	máximo	0,18	0,04	0,05	0,03
Cobalto	média	0,05	0,03	0,03	0,04
	mínimo	0,02	0,02	0,02	0,02
	máximo	0,35	0,04	0,05	0,09
Crômio	média	0,05	0,05	0,06	0,04
	mínimo	0,03	0,03	0,03	0,03
	máximo	0,08	0,055	0,14	0,06
Cobre	média	0,07	0,10	0,07	0,09
	mínimo	0,03	0,08	0,03	0,03
	máximo	0,10	0,15	0,13	0,18
Ferro	média	0,32	0,32	0,35	0,34
	mínimo	0,18	0,24	0,23	0,26
	máximo	0,48	0,39	0,44	0,47
Manganês	média	0,73	0,45	0,54	0,53
	mínimo	0,35	0,35	0,30	0,33
	máximo	5,75	0,55	1,08	0,80
Níquel	média	0,10	0,09	0,10	0,10
	mínimo	0,05	0,05	0,05	0,05
	máximo	0,18	0,15	0,15	0,15
Zinco	média	1,41	1,27	1,36	1,70
	mínimo	1,15	1,10	1,18	1,35
	máximo	2,08	1,43	1,80	2,40
Chumbo	média	0,05	0,04	0,04	0,04
	mínimo	0,03	0,03	0,03	0,03
	máximo	0,08	0,08	0,05	0,08

⁽¹⁾ n=25; ⁽²⁾ n=5; ⁽³⁾ n=14; ⁽⁴⁾ n=7.

Tabela 23. Teores de metais pesados excessivos para plantas, e os encontrados em folhas, casca, grãos e bebida de café.

Elemento	Excessivo	Folhas	Casca	Grão	Bebida
		(mg kg ⁻¹)			(mg L ⁻¹)
Cd	3 - 8	1,53	1,41	0,61	0,02
Cr	75 - 100	1,62	0,50	0,98	0,07
Pb	100 - 400	1,37	1,42	2,86	0,04

Tabela 24. Limites máximos no Brasil.

Elemento	Frutas processadas ⁽¹⁾	Oleos e gorduras ⁽²⁾	Bebidas ⁽³⁾
	(mg kg ⁻¹)		
Antimônio (Sb)	1,00	-	-
Arsênio (As)	0,20	0,1	0,20
Cádmio (Cd)	0,20	-	-
Chumbo (Pb)	0,50	0,1	0,30
Cobre (Cu)	15,00	-	5,00
Crômio (Cr)	0,10	-	-
Estanho (Sn)	250,00	-	250,00
Mercúrio (Hg)	0,01	-	-
Níquel (Ni)	1,00	-	-
Selênio (Se)	0,30	-	-
Zinco (Zn)	25,00	-	5

⁽¹⁾ Ass. Bras. Ind. Alimentação (1991, citado por RODELLA; ALCARDE, 2001).

⁽²⁾ Brasil (1989, citado por RODELLA; ALCARDE, 2001).

⁽³⁾ Lei 5823/6-12-73 Dec. 73267/6-12-73.

Malavolta et al. (2003) analisaram alface – folhas, parte comestível – cultivada pelos sistemas de cultivo biodinâmico, hidropônico, orgânico e tradicional obtida no comércio de Piracicaba, SP. Cultivaram em vaso com base na recomendação oficial para o Estado de São Paulo (TRANI; RAIJ, 1996) o sistema organomineral. A alface apresenta interesse particular no caso da acumulação de metais pesados porque a parte comestível representa grande proporção da planta inteira (Fig. 5). A Tabela 25 mostra os dados obtidos. Com respeito aos metais pesados tóxicos pode-se observar o seguinte:

- Cd – teores mais altos na alface "orgânica" e na tradicional, que também recebeu matéria orgânica na adubação.
- Cr – teor mais alto na alface "orgânica" e na organomineral.
- Pb – teor mais alto na alface "orgânica" e na biodinâmica.

Esses resultados estão coerentes com os dados da Tabela 7, pelo menos em parte.

Tabela 25. Teores de macro, micronutrientes e metais pesados na matéria seca da alface, nos cinco sistemas de cultivos.

Nutriente	Sistemas de cultivo de alface ⁽¹⁾					CV %	DMS
	B	H	O	T	OM		
	g kg ⁻¹						
N	41,9cd ⁽²⁾	63,7a	44,3bc	49,6b	37,5d	4,98	5,33
P	3,5c	1,6d	4,3b	4,9a	3,8c	5,55	0,45
K	83,5ab	84,0ab	67,6c	94,2b	76,1bc	6,03	11,02
Ca	11,9b	11,1b	18,3a	8,9d	11,6b	4,41	1,23
Mg	2,2c	2,4b	4,1b	2,2c	4,6a	6,57	0,46
	mg kg ⁻¹						
N-NO ₃	596c	8.541a	1.043c	5.856ab	2.839bc	37,61	3.200
NO ₃	4.294c	61.580a	7.520c	42.224ab	20.470bc	37,60	23.067
B	40,6a	43,2a	35,0b	33,4b	42,6a	4,53	3,98
Cu	5,2bc	3,8c	5,2bc	6,6b	15,9a	10,91	1,81
Fe	67,5a	54,8a	64,2a	67,2a	42,0a	26,34	35,11
Mn	47,9c	136,8a	28,7e	40,5d	54,9b	3,25	4,53
Zn	31,1b	38,3a	24,2c	23,9c	34,1ab	8,75	5,97
Cd	1,3bc	1,3bc	2,4a	2,2ab	1,0c	26,53	0,97
Co	0,8b	2,0a	1,6a	1,7a	0,4b	16,53	0,48
Cr	0,6b	0,6b	1,1a	0,6b	1,1a	0,01	0,01
Ni	2,2c	4,6b	6,9a	3,1c	2,0c	16,14	1,36
Pb	4,5a	2,1bc	4,6a	3,1b	1,6c	18,65	1,33

⁽¹⁾ Sistemas de cultivo de alface: B = biodinâmico; H = hidropônico; O = orgânico; OM = organomineral; T = tradicional.

⁽²⁾ Médias seguidas da mesma letra na linha não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5%.

Fitorremediação

A fitorremediação – fito = planta e remediação = de remediar, atenuar, minorar, corrigir, emendar – consiste no uso de plantas e microrganismos para descontaminar solos, águas e ar; podendo ser aplicada a poluentes orgânicos (hidrocarbonetos, herbicidas, petróleo e derivados, etc.) e inorgânicos (Cd, Pb, Cr, Hg, As, Ni, Zn, Cu, etc). A fitorremediação é baseada na capacidade natural de algumas espécies de plantas em acumular altas quantidades de metais, portanto não é fato novo. No início do século 19 foram identificadas as primeiras plantas hiperacumuladoras de Zn e posteriormente Se e Ni (LASAT, 2002). Conforme relatam Cunningham et al. (1996), essa tecnologia já teria sido usada há 300 anos para o tratamento de esgoto urbano na Alemanha.

A fitorremediação é uma alternativa ou complemento de outras que procuram tornar menos disponíveis os elementos no solo – calagem, adubação orgânica, adubação fosfatada, etc.

A partir do início da década 1980, em decorrência do aumento dos problemas de contaminação do solo e água por poluentes, a fitorremediação passou a ser mais usada em países da Europa e Estados Unidos. Outro fator que impulsionou o uso da fitorremediação foi o seu baixo custo. Estima-se que a descontaminação do solo pelo uso da lixiviação custa aproximadamente \$ 327 por metro cúbico, a incineração pode atingir \$ 1336 por metro cúbico, enquanto a fitorremediação custa aproximadamente \$ 80 por metro cúbico (WONG, 2004).

Segundo Salt et al. (1998), a fitorremediação pode ser dividida nas seguintes áreas e esquematizada conforme Accioly e Siqueira (2000) (Figura 7):

- Fitoextração: uso de plantas acumuladoras para remover poluentes orgânicos ou metais do solo, pela remoção destes pela colheita das plantas.
- Fitodegradação: uso de plantas e microrganismos associados a essas plantas para degradar poluentes orgânicos.
- Rizofiltração: uso de raízes de plantas para absorver e adsorver poluentes, principalmente metais, da água e efluentes.

- Fitoestabilização: uso de plantas para reduzir a biodisponibilidade de poluentes no meio ambiente.
- Fitovolatilização: uso de plantas para volatilizar poluente.
- Uso de plantas para remoção de poluentes do ar.

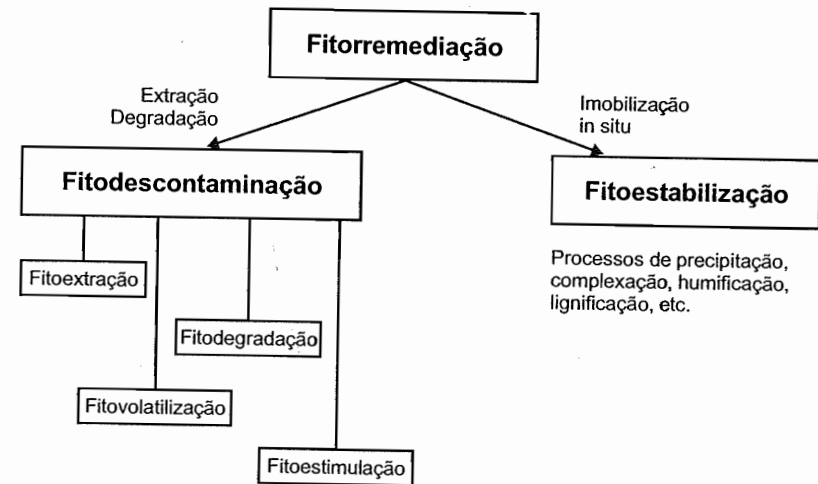


Fig. 7. Processos da fitorremediação do solo.

Fonte: Accioly e Siqueira (2000).

Apesar de ser uma tecnologia promissora, a fitoextração pode ser limitada pelo destino final do material vegetal colhido. O mesmo pode ser reduzido em volume ou massa em até 95% por processos microbianos, físicos ou químicos, como queima ou digestão; ou ainda processado para recuperar o contaminante, caso este tenha valor comercial (ACCIOLY; SIQUEIRA, 2000).

As plantas respondem de várias maneiras ao excesso de metais pesados no solo. Em geral, a desintoxicação desses metais pesados em plantas e outros organismos é feita pela quelação do metal por um ligante, em muitos casos, com subsequente compartimentação do complexo metal-ligante. As fitoquelatinas são os ligantes mais comuns nas plantas, sua síntese é regulada pela presença de um metal (Cu, Cd, etc.) no citoplasma celular.

São formadas por repetições de dipeptídeos (γ -glu-cys), denominados glutathione, unidades de dipeptídeos são ligados por um peptídeo terminal do tipo gly. As fitoquelatinas geralmente possuem de 2 a 5 unidades de glutathione, podendo atingir 11 (COBBETT, 2000). Os metais são complexados às fitoquelatinas pelos grupamentos sulfídricos dos aminoácidos sulfurosos que as compõem. O transporte de metais das raízes para a parte aérea das plantas, parece estar associado às fitoquelatinas, conforme constatado por Guo e Marschner (1995).

Uma planta acumuladora possui as seguintes características: alta taxa de acumulação mesmo em baixas concentrações do contaminante, capacidade de acúmulo concomitante de diversos contaminantes, alta taxa de crescimento e produção de biomassa, resistência a pragas e doenças, capacidade de absorção e concentração e tolerância ao contaminante (WATANABE, 1997; ACCIOLY; SIQUEIRA, 2000). Plantas com potencial de uso como fitoextratoras devem conter (mg kg⁻¹ de massa seca): >10.000 de Zn e Mn, > 1.000 de Pb, Ni e Cu, e > de 100 de Cd (RASKIN et al., 1994).

Uma prática muito estudada que visa aumentar o potencial de fitoextração de metais pelas plantas baseia-se na adição de agentes quelantes, como ácido etileno diaamino tetraacético (EDTA). Esses agentes aumentam a concentração de metais na solução do solo devido à mobilização dos mesmos nas frações trocáveis e associada a carbonatos (WU et al., 1999; KIRKHAM, 2000; PEREIRA, 2005; CHIU et al., 2005). O uso de agentes quelantes deve ser criterioso. Normalmente são aplicados de forma parcelada e em períodos de alta taxa de crescimento das plantas, para evitar risco de lixiviação no perfil do solo de metais complexados a ligantes, que podem atingir lençóis freáticos (WU et al., 1999).

Apesar da fitorremediação ser uma tecnologia bastante conhecida, a maioria das pesquisas concentram-se em países de clima temperado ou subtropical. No Brasil, pouco se conhece sobre espécies indicadas para uso como fitoextratoras. Segue abaixo, na Tabela 26, algumas espécies indicadas para fitoextração, pesquisadas no Brasil em solos contaminados com teores variados de metais pesados.

Tabela 26. Plantas acumuladoras de metais pesados, pesquisadas no Brasil, e com potencial de uso para fitoextração.

Metal	Nome-comum	mg kg ⁻¹	Autor(es)
Pb	Girassol	99,6 / 1.634 ⁽¹⁾	Pereira (2005)
Pb	Milho	1.600 / 1.600 ⁽¹⁾	Pereira (2005)
Pb	Feijão-de-porco	122 / 866 ⁽¹⁾	Pereira (2005)
Zn	Capim-rhodes	5.446	Carneiro et al. (2002)
Cd	Aveia-preta	94	Carneiro et al. (2002)
Cd	Calaminaceae	140	Carneiro et al. (2002)
Cd	Gravitinga	64	Marques et al. (2000)

⁽¹⁾ Concentração na parte aérea com aplicação de EDTA no solo.

Referências

- ACCIOLY, A. M. A.; SIQUEIRA, J. O. Contaminação e biorremediação do solo. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V.; V. H.; SCHAEFER, C. E. (Ed.) **Tópicos em Ciência do Solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo 2000. v. 1, p. 299-352.
- ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS (Anda). **Anuário estatístico do setor de fertilizantes**. São Paulo, 2004. 158p.
- BERTON, R. S. Fertilizantes e poluição. In: DECHEN, A. R.; BOARETTO, A. E.; VERDADE, F. C. (Coord.). **Adubação, produtividade e ecologia**. Campinas: Fundação Cargill, 1992. 425 p.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Projeto de instrução normativa SDA - limites máximos de agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, metais pesados tóxicos, pragas e ervas daninhas admitidos nos fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes**. Secretaria de Defesa Agropecuária, Portaria Nº 49, de 25 de abril de 2005.
- CARNEIRO, M. A. C.; SIQUEIRA, J. O.; MOREIRA, F. M. S. Comportamento de espécies herbáceas em misturas de solo com diferentes graus de contaminação com metais pesados. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v. 37, p. 1629-1639, 2002.
- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneos no estado de São Paulo**. São Paulo, 2001. 73 p.
- CHIU, K. K.; YE, Z. H.; WONG, M. H. Enhanced uptake of As, Zn, and Cu by *Vetiveria zizanioides* and *Zea mays* using chelating agents. **Chemosphere**, Oxford, v. 60, p. 1365-1375, 2005.
- COBBETT, C. S. Phytochelatin and their roles in heavy metal detoxification. **Plant Physiology**, Rockville, v. 126, p. 825-832, 2000.

CUNNINGHAM, S. D.; ANDERSON, T. A.; SCHWAB, A. P.; HSU, F. C. Phytoremediation of soils contaminated with organic pollutants. **Advances in Agronomy**, San Diego, v. 56, p. 55-114, 1996.

DALTON, D. A.; EVANS, H. J.; HANUS, F. J. Stimulation by nickel of soil microbial urease activity and urease and hydrogenase activities in soybeans grown in a low-nickel soil. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 88, p. 245-258, 1985.

DIXON, N. E.; GAZZOLA, C.; BLAKELEY, R. L.; ZERNER, B. Jack bean urease (EC 3.5.1.5). A metalloenzyme. A simple biological role for nickel. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 97, p. 4131-4133, 1975.

EPSTEIN, E.; BLOON, A. J. **Mineral nutrition of Plants: Principles and Perspectives**. 2ed. Sunderland: Sinauer, 2005. 400 p.

ESKEW, D. L.; WELCH, R. M.; CARY, E. E. Nickel: an essential micronutrient for legumes and possibly all higher plants. **Science**, Washington, v. 222, p. 621-623, 1983.

ESKEW, D. L.; WELCH, R. M.; NORVELL, W. A. Nickel in higher plants: Further evidence for an essential role. **Plant Physiology**, Bethesda, v. 76, p. 691-693, 1984.

GALRÃO, E. Z. Respostas das culturas aos micronutrientes boro e zinco. In: BORKERT, C. M.; LANTMANN, A. F. (Ed.) **Enxofre e micronutrientes na agricultura brasileira**. Londrina: EMBRAPA: IAPAR: SBCS, 1988 p. 205-237.

GUO, Y.; MARSCHENER, H. Uptake, distribution, and binding of cadmium and nickel in different plant species. **Journal of Plant Nutrition**, New York, v.18, p. 2691-2706, 1995.

JUNQUEIRA NETTO, A.; SANTOS, O. S.; AIDAR, H.; VIEIRA, C. Ensaio preliminares sobre aplicação de molibdênio e de cobalto na cultura do feijão. **Revista Ceres**, Viçosa, MG, v. 24, p. 628-633, 1977.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. Boca Raton: CRC Press, 1984. 315 p.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace Elements in Soils and Plants**. 2.ed. Boca Raton: CRC Press, 2001. 413 p.

KIRKHAM, M. B. EDTA-facilitated phytoremediation of soil with heavy metals from sewage sludge. **International Journal of Phytoremediation**, Philadelphia, v. 2, p. 159-172, 2000.

LASAT, M. M. Phytoextraction of toxic metals: a review of biological mechanisms. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 31, p. 109-120, 2002.

LIEBIG, J. von. **Die chemie in ihrer anwendung auf agrkultur und physiologie**. Braunschweig: Viewig & Sohn, 1862. 342 p.

MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental: metais pesados, mitos, mistificação e fatos**. São Paulo: Produquímica, 1994. 153 p.

MALAVOLTA, E. O fósforo na planta e interações com outros elementos. In: YAMADA, Y.; ABDALLA, S. R. S. (Ed.). **Fósforo na Agricultura Brasileira**. Piracicaba: POTAFOS, 2004. p. 35-106.

MALAVOLTA, E.; MORAES, M. F. Sobre a sugestão de metais pesados tóxicos em fertilizantes e sobre a portaria 49 de 25/04/2005 da Secretaria de Defesa Agropecuária do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Informações Agrônomicas**, Piracicaba: Potafos, 2006. (No prelo).

MALAVOLTA, M.; MALAVOLTA, E. **Micronutrientes e elementos tóxicos em folhas, grãos, casca e bebida do café**. Projeto Embrapa Café, 2003-2004. (Não publicado).

MALAVOLTA, M.; MORAES, M. F.; MALAVOLTA, E. Estudo comparativo da produção e composição mineral da alface cultivada em cinco sistemas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE OLERICULTURA, 43., 2003, Recife. **Anais...** Botucatu: Sociedade Brasileira de Olericultura, 2003. 1 CD-ROM.

MARQUES, T. C. L. S. M.; MOREIRA, F. M. S.; SIQUEIRA, J. O. Crescimento e teor de metais de mudas de espécies arbóreas cultivadas em solo contaminado com metais pesados. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v. 35, p. 121-132, 2000.

MATIELLO, J. B.; VIEIRA, E. Efeito da carência de manganês na produção de cafezais da Chapada Diamantina. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISAS CAFEIRAS. 19., 1993, Três Pontas. **Resumos...** Rio de Janeiro: MARA, 1993. p. 29-30.

MORTVEDT, J. J. Cadmium levels in soils and plants from some long term fertility experiments in the United States of America. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 16, n. 2, p. 137-142, 1987.

MORTVEDT, J. J. Tecnologia e produção de fertilizantes com micronutrientes: presença de elementos tóxicos. In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P.; RAIJ, B. van; ABREU, C. A. (Ed.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq: FAPESP: POTAFOS, 2001. p. 237-251.

PEREIRA, B. F. F. **Potencial fitorremediador das culturas de feijão-de-porco, girassol e milho cultivadas em Latossolo Vermelho contaminado com chumbo**. Campinas: Instituto Agrônomo, 2005. 68 p. (Dissertação)

POLACCO, J. C. Nitrogen metabolism in soybean tissue culture. II. Urea utilization and urease synthesis require Ni²⁺. **Plant Physiology**, Bethesda, v. 59, p. 827-830, 1977.

RAIJ, B. van.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A.; FURLANI, A. M. C. (Ed.). **Recomendações de Adubação e Calagem para o Estado de São Paulo**. 2.ed. Campinas, SP: Instituto Agrônomo, 1996. 285 p. (Boletim Técnico, 100)

RASKIN, I.; KUMAR, P. B. A.; DUSHENKOV, S.; SALT, D. E. Bioconcentration of heavy metals by plants. **Current Opinion in Biotechnology**, London, v. 5, p. 285-290, 1994.

RIBEIRO, A. C.; GUIMARÃES, P. T. G.; ALVAREZ, V. H. (Ed.). **Recomendações para o uso corretivo e fertilização em minas gerais: 5ª Aproximação**. Viçosa: Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais, 1999. 395 p.

ROACH, W. A.; BARCLAY, C. Nickel and multiple trace element deficiencies in agricultural crops. **Nature**, London, v. 157, p. 696, 1946.

RODELLA, A. A.; ALCARDE, J. C. Legislação sobre micronutrientes e metais pesados. In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P.; RAIJ, B. van; ABREU, C. A. (Ed.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq: FAPESP: POTAFOS, 2001. p. 555-576.

SALT, D. E.; SMITH, R. D.; RASKIN, I. Phytoremediation. **Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology**, Palo Alto, v. 49, p. 643-668, 1998.

SHIMADA, N.; ANDO, T. Role of nickel in plant nutrition. II. Effect of nickel on the assimilation of urea by plants. **Japanese Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, Tokyo, v. 51, p. 493-496, 1980.

SHIMADA, N.; ANDO, T.; TOMIYAMA, M.; KAKU, H. Role of nickel in plant nutrition. I. Effects of nickel on the growth of tomato and soybean. **Japanese Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, Tokyo, v. 51, p. 487-492, 1980.

SOUSA, D. M. G.; LOBATO, E. (Ed.). **Cerrado: correção do Solo e Adubação**. Planaltina: Embrapa Cerrados, 2002. 416 p.

TRANI, P. E.; RAIJ, B. van. Hortaliças. In: RAIJ, B. van.; CANTARELLA, H; QUAGGIO, J. A.; FURLANI, A. M. C. (Ed.). **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. Campinas, SP: Instituto Agronômico, 1996. p. 157-185. (Boletim Técnico, 100).

WATANABE, M. E. Phytoremediation on the brink of commercialization. **Environmental Science & Technology**, Murfreesboro, v. 31, p. 182A-186A, 1997.

WELLS, L. **Mouse ear of pecan**. [Athens]: The University of Georgia - Cooperative Extension, 2005. 4 p. (Circular, 893).

WEN, T. N.; LI, C.; CHEN, C. S. Ubiquity of selenium containing DRNA in plants. **Plant Science**, Clare, v. 57, p. 185-193, 1988.

WONG, J. Phytoremediation of contaminated soils. **Journal of Natural Resources and Life Sciences Education**, Madison, v. 33, p. 51-53, 2004.

WOOD, B. W.; REILLY, C. C.; NYZEPIR, A. P. Mouse-ear of pecan: A nickel deficiency. **HortScience**, Alexandria, v. 39, p. 1238-1242, 2004c.

WOOD, B. W.; REILLY, C. C.; NYZEPIR, A. P. Mouse-ear of pecan: I. Symptomatology and occurrence. **HortScience**, Alexandria, v. 39, p. 87-94, 2004a.

WOOD, B. W.; REILLY, C. C.; NYZEPIR, A. P. Mouse-ear of pecan: II. Influence of nutrient applications. **HortScience**, Alexandria, v. 39, p. 95-100, 2004b.

WU, J.; HSU, F.C.; CUNNINGHAM, S.D. Chelate-assisted Pb phytoextraction: Pb availability, uptake, and translocation constraints. **Environmental Science & Technology**, Murfreesboro, v. 33, p. 1898-1904, 1999.

YAMADA, T. Deficiência de micronutrientes, ocorrência, detecção e correção: o sucesso da experiência brasileira. **Informações Agronômicas**, Piracicaba, n. 105, 2004. (Encarte Técnico).