

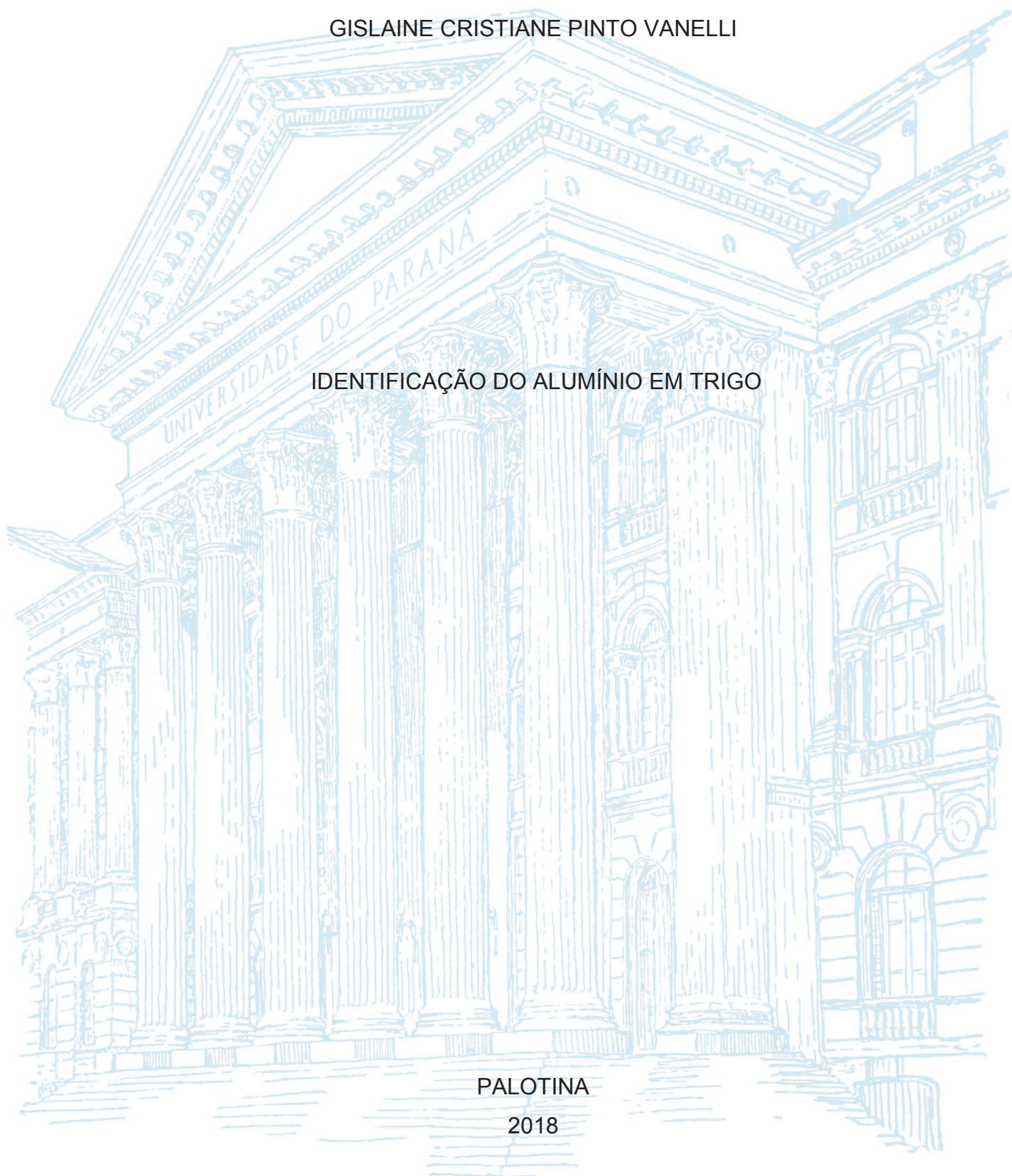
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

GISLAINE CRISTIANE PINTO VANELLI

IDENTIFICAÇÃO DO ALUMÍNIO EM TRIGO

PALOTINA

2018



GISLAINE CRISTIANE PINTO VANELLI

IDENTIFICAÇÃO DO ALUMÍNIO EM TRIGO

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Bioprodutos Agroindustriais, Setor Palotina, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Bioprodutos Agroindustriais.

Orientador: Prof. Dr. Helton José Alves
Coorientadora: Profa. Dra. Maria Cristina Milinsk

PALOTINA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

V249 Vanelli, Gislaine Cristiane Pinto
Identificação do alumínio em trigo / Gislaine Cristiane Pinto
Vanelli. – Palotina, 2018.
73f.

Orientador: Helton José Alves
Coorientadora: Maria Cristina Milinski
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná,
Setor Palotina, Programa de Pós-graduação em Tecnologia de
Bioprodutos Agroindustriais.

1. Trigo. 2. *Triticum aestivum* L. 3. Alumínio. I. Alves,
Helton José. II. Milinski, Maria Cristina. III. Universidade
Federal do Paraná. IV. Título.

CDU 633.11




MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR PALOTINA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO TECNOLOGIAS DE
BIOPRODUTOS AGROINDUSTRIAIS

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em TECNOLOGIAS DE BIOPRODUTOS AGROINDUSTRIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **GISLAINE CRISTIANE PINTO VANELLI** intitulada: **IDENTIFICAÇÃO DO ALUMÍNIO EM TRIGO**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua Aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

PALOTINA, 28 de Novembro de 2018.




HELTON JOSE ALVES

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)



LAERCIO AUGUSTO PIVETTA

Avaliador Externo (UFPR)



AFFONSO CELSO GONÇALVES JUNIOR

Avaliador Externo (UNIQESTE)

Dedico este trabalho a toda minha família, em especial a minha mãe Maria e pai Valdecir (*in memoriam*), que nunca mediram esforços para que eu pudesse realizar todos os meus sonhos, aos meus irmãos Anderson, Andriele e Daniele e ao meu amado esposo, por toda paciência e amor, amo vocês!

AGRADECIMENTOS

À Deus pelo dom da vida e pela oportunidade de adquirir novos conhecimentos.

Ao professor e orientador Dr. Helton José Alves e Coorientadora Dra. Maria Cristina Milinsk, pela paciência, orientação, incentivo e confiança, muito obrigada.

A professora Dra. Ivonete R. Bautitz pela ajuda, atenção e carinho sempre.

Ao técnico Guilherme Lenz, pela ajuda com a realização das análises em ICP-OES, por todo o conhecimento compartilhado, pela paciência e amizade

Ao Rodolfo Schaffner pela realização das análises no MEV-EDS, agradeço pela dedicação e paciência.

As técnicas do Departamento de Química, Aline, Larissa, Raquel e Maiara (em especial por ter me incentivado a fazer esta pós-graduação), pela ajuda, sorrisos e pelos cafés.

A UFPR-Setor Palotina, pela disponibilização de estrutura, e possibilidade para realização do mestrado.

A Cotriguaçu Cooperativa Central e aos amigos de trabalho pela ajuda e compreensão quando necessitei me ausentar.

A empresa Coodetec pela ajuda com as amostragens, em especial aos senhores Francisco de Assis Franco e Adriel Evangelista.

A C. Vale Cooperativa Agroindustrial e aos produtores pela parceria e disponibilização das amostras.

A empresa Biotrigo Genética pela parceria, disponibilização das amostras e análises.

A toda minha família, em especial minha mãe Maria e meu pai Valdecir (*in memoriam*), aos meus amados irmãos, Anderson, Andriele e Daniele, aos cunhados, cunhada e sobrinhas, e ao meu amado esposo Josimar e sua família, muito obrigada pela compreensão nos momentos em que não pude estar com vocês, amo vocês.

Aos nossos compadres e amados afilhados Nicolý, Eduardo, Luís Henrique e Laís.

Ao programa de mestrado em Tecnologia de Bioprodutos Agroindustriais e a todos os professores da UFPR Setor- Palotina, que contribuíram e dividiram seus conhecimentos e a todos cujos nomes não foram citados, mas que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho direta ou indiretamente, muito obrigada!

Deus transforma choro em sorriso, dor em força, fraqueza em fé e sonho em realidade.

(ISAÍAS, 61:3.)

RESUMO

O trigo é o segundo alimento mais consumido no mundo, a presença de alumínio (Al) neste cereal e seus derivados pode apresentar riscos nocivos à saúde de seus consumidores (acima de 2 mg kg⁻¹ de peso corporal por semana), visto que em alguns estudos realizados foi relacionado a presença de Al com doenças neurodegenerativas, esqueléticas, hepáticas entre outras. Diante deste fato, o objetivo deste trabalho foi verificar os teores de Al nas amostras de trigo e identificar quais as possíveis fontes ou vias de contaminação. Na safra 2016/17 foram avaliadas quatro cultivares de trigo produzidas em campo experimental, as plantas foram amostradas inteiras durante o período do enchimento dos grãos sendo dividida em raízes, colmos, folhas e espigas, os grãos de trigo foram analisados antes da sementeira (com e sem tratamento de sementes) e após colheita, nos solos foram realizadas determinações de pH e teores de Al³⁺. Referente a safra 2017/18 foi realizado o acompanhamento da relação solo-planta com uma cultivar produzida em seis propriedades/solos distintos (três amostras da empresa 1 e três amostras da empresa 2), as análises de solos foram fornecidas pelas empresas parceiras. As amostras dos grãos colhidos, plantas e insumos foram quantificadas através de ICP-OES, após digestão ácida. Com a amostragem realizada foi possível verificar que o Al está presente nos solos (0,15 a 1,5 cmol_c dm⁻³), nas plantas (raiz: 3239 a 4754 mg kg⁻¹, colmo: 354 a 428 mg kg⁻¹, folhas 431 a 482 mg kg⁻¹ e espiga: 384 a 415 mg kg⁻¹), nos grãos (0,56 a 185 mg kg⁻¹) e nos insumos (0,3 a 1832 mg kg⁻¹). O estudo realizado poderá contribuir para um melhor entendimento da contaminação dos trigos por Al.

Palavras-chave: Trigo, *Triticum aestivum* L., Alumínio.

ABSTRACT

Wheat is the second most consumed food in the world, the presence of aluminum (Al) in this cereal and its derivatives may present harmful risks to the health of its consumers (above 2 mg kg⁻¹ of body weight per week), since in studies carried out were related to the presence of Al with neurodegenerative, skeletal, hepatic diseases among others. In view of this fact, the objective of this work was to verify the levels of Al in the wheat samples and to identify the possible sources or routes of contamination. In the 2016/17 season four wheat cultivars produced in the experimental field were evaluated, the whole plants were sampled during the period of grain filling, divided into roots, stems, leaves and ears, wheat grains were analyzed before sowing (with and without treatment of seeds) and after harvesting, pH determinations and Al³⁺ contents were performed in the soils. Regarding the 2017/18 harvest, the soil-plant relationship was followed with one cultivar produced in six different properties / soils (three company samples 1 and 3 company samples 2), the soil analyzes were provided by the partner companies. Samples of the harvested grains, plants and inputs were quantified through ICP-OES, after acid digestion. With the sampling it was possible to verify that Al is present in soils (0,15 to 1,5 cmol_c dm⁻³), in the plants: root (3239 to 4754 mg kg⁻¹), stem (354 to 428 mg kg⁻¹), leaves (431 to 482 mg kg⁻¹), spike(384 to 415 mg kg⁻¹), grains (0,56 to 185 mg kg⁻¹) inputs (0,3 to 1832 mg kg⁻¹). The study could contribute to a better understanding of wheat contamination by Al.

Keywords: Wheat, *Triticum aestivum* L., Aluminium

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – MAPA DA PRODUÇÃO AGRÍCOLA DE TRIGO ELABORADO PELA CONAB REFERENTE A SAFRA 2017/18.....	17
FIGURA 2 – ESTRUTURA DA PLANTA DE TRIGO.....	19
FIGURA 3 – ESTRUTURA DO GRÃO DE TRIGO.....	21
FIGURA 4 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA TOXICIDADE DO ALUMÍNIO E O PAPEL DA SUBSTÂNCIA QUELANTE, COMO ALGUNS ÁCIDOS ORGÂNICOS NA DESINTOXICAÇÃO.....	26
FIGURA 5 – CAPTAÇÃO E DISTRIBUIÇÃO DE VÁRIAS FORMAS DE ALUMÍNIO EM TRIGO MOURISCO (FAGOPYRYM SCULENTUM)	28
FIGURA 6 – MICROGRAFIAS DOS COLMOS DA AMOSTRA CT1 OBTIDAS POR MEV.....	49
FIGURA 7 – MICROGRAFIAS DOS COLMOS DA AMOSTRA CT2 OBTIDAS POR MEV.....	49
FIGURA 8 – MICROGRAFIAS DOS COLMOS DA AMOSTRA CT3 OBTIDAS POR MEV.....	50
FIGURA 9 – MICROGRAFIAS DOS COLMOS DA AMOSTRA CT4 OBTIDAS POR MEV.....	50
FIGURA 10 – MICROGRAFIAS DOS GRÃOS MOÍDOS DA AMOSTRA CT1 OBTIDAS POR MEV.....	51
FIGURA 11 – MICROGRAFIAS DOS GRÃOS MOÍDOS DA AMOSTRA CT2 OBTIDAS POR MEV.....	52
FIGURA 12 – MICROGRAFIAS DOS GRÃOS MOÍDOS DA AMOSTRA CT3 OBTIDAS POR MEV.....	52
FIGURA 13 – MICROGRAFIAS DOS GRÃOS MOÍDOS DA AMOSTRA CT4 OBTIDAS POR MEV.....	53
FIGURA 14 – CONCENTRAÇÕES DE ALUMÍNIO NAS AMOSTRAS CT1, CT2, CT3, CT4 REFERENTE A SAFRA 2016/17.....	55
FIGURA 15 – CONCENTRAÇÕES DE ALUMÍNIO NAS AMOSTRAS MT1, MT2, MT3 REFERENTE A SAFRA 2017/18.....	57
FIGURA 16 – CONCENTRAÇÕES DE ALUMÍNIO NAS AMOSTRAS BT1, BT2, BT3 REFERENTE A SAFRA 2016/17.....	58

LISTA DE FLUXOGRAMAS

FLUXOGRAMA 1: AMOSTRAGEM REALIZADA NAS SAFRAS 2016/17 E 2017/18.....	33
---	-----------

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 –ESTOQUE, IMPORTAÇÃO INICIAL, PRODUÇÃO, SUPRIMENTO, CONSUMO INTERNO E ESTOQUE FINAL REFERENTE AS SAFRAS DE 2012/13 A 2018/19.....	18
---	-----------

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – DETERMINAÇÃO DOS VALORES DE pH EM CaCl ₂ E ALUMÍNIO TROCÁVEL Al ³⁺ (cmol _c dm ⁻³) POR TITULOMETRIA (n=3), EM SOLOS DO TIPO LATOSSOLO VERMELHO DISTROFÉRICO EM FUNÇÃO DAS PROFUNDIDADES 0-10 E 10-20 cm.....	40
TABELA 2 – ATRIBUTOS DOS SOLOS, AMOSTRAS MT1 (A, B, C), MT2 (A, B, C), MT3(A, B, C) AMOSTRADAS NAS PROFUNDIDADES DE 0-10, 10-20 e 20-40 cm (n=1)	41
TABELA 3 – ATRIBUTOS DOS SOLOS, AMOSTRAS BT1 (A, B), BT2(A, B), BT3 (A, B) AMOSTRADAS NAS PROFUNDIDADES DE 0-15 E 15-30 cm (n=1)	43
TABELA 4 – CONCENTRAÇÃO DE ALUMÍNIO EM PLANTAS DE TRIGO DA ESPÉCIE <i>Triticum aestivum</i> L. (n=2) (RAIZ, COLMO, FOLHA E ESPIGA) - MÉDIA ± DESVIO PADRÃO (mg kg ⁻¹)	44
TABELA 5 – CONCENTRAÇÃO DE ALUMÍNIO EM GRÃOS DE TRIGO DA ESPECIE <i>Triticum aestivum</i> L. (n=2) - SAFRA 2016/17 MÉDIA ± DESVIO PADRÃO (mg kg ⁻¹)	46
TABELA 6 – CONCENTRAÇÃO DE ALUMÍNIO EM GRÃOS DE TRIGO DA ESPECIE <i>Triticum aestivum</i> L. (n=2) - SAFRA 2017/18 MÉDIA ± DESVIO PADRÃO EM (mg/kg ⁻¹)	47
TABELA 7 – CONCENTRAÇÃO DE ALUMÍNIO EM GRÃOS DE TRIGO DA ESPECIE <i>Triticum aestivum</i> L. (n=2) - SAFRA 2017/18 MÉDIA ± DESVIO PADRÃO EM (mg/kg ⁻¹)	47
TABELA 8 – FT- FATOR DE TRANSLOCAÇÃO DE ALUMÍNIO NAS AMOSTRAS DAS PLANTAS REFERENTE A SAFRA 2016/17	48
TABELA 9: EDS DOS COLMOS PARA AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DE ALUMÍNIO REFERENTE A SAFRA 2016/17.....	51
TABELA 10: EDS DOS GRÃOS MOÍDOS PARA AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DE ALUMÍNIO REFERENTE A SAFRA 2016/17.....	53
TABELA 11: PRESENÇA DE Al (mg Kg ⁻¹) EM INSUMOS UTILIZADOS NO ESTUDO DE CASO DA SAFRA 2016/17.....	59
TABELA 12: PRESENÇA DE Al (mg kg ⁻¹) EM INSUMOS UTILIZADOS NA SAFRA 2017/1854.....	60

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

ABITRIGO	- Associação Brasileira das Indústrias do Trigo
ATDSR	- <i>Agency for Toxic Substances and Disease Registry</i>
CONAB	- Companhia Nacional de Abastecimento
CTC	- Capacidade de Troca Catiônica
DA	- Doença de Alzheimer
DOC	- Carbono orgânico dissolvido
EDS	- <i>Energy Dispersion Spectroscopy</i>
EMBRAPA	- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FAO	- <i>Food and Agriculture Organization of the United Nations</i>
FDA	- <i>Food and Drug Administration</i>
FISPQ	- Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos
FT	- Fator de Translocação
IBGE	- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICP-OES	- <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>
JECFA	- <i>Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives</i>
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
ONU	- Organização das Nações Unidas
SPD	- Sistema de Plantio Direto
TFI	- <i>The Fertilizer Institute</i>
UE	- União Européia
USDA	- <i>U.S. Department of agriculture</i>
USDHHS	- <i>United States Department of Health and Human Services</i>
USEPA	- <i>United States Environmental Protection Agency</i>
WHO	- <i>World Health Organization</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.2 JUSTIFICATIVA	14
1.1 OBJETIVOS	15
1.1.1 Objetivo geral	15
1.1.2 Objetivos específicos.....	15
2 REVISÃO DE LITERATURA	16
2.2 CONSUMO E MERCADO TRIGO NO BRASIL E NO MUNDO	17
2.3 CARACTERÍSTICAS BOTÂNICAS E FISIOLÓGICAS DO TRIGO.....	19
2.4 PRESENÇA DE ALUMÍNIO EM SOLOS E PLANTAS	21
2.4.1 Comportamento e concentração do alumínio nos solos.....	21
2.4.2 Acidez do solo e a dinâmica do alumínio	23
2.4.3 Comportamento e concentração de alumínio nas plantas.....	24
2.5 FATOR DE TRANSLOCAÇÃO.....	27
2.6 OS INSUMOS AGRÍCOLAS E SEUS COMPONENTES.....	28
2.7 A PRESENÇA DE ALUMÍNIO EM ALIMENTOS	30
2.7.1 LEGISLAÇÕES SOBRE A PRESENÇA DE AL EM ALIMENTOS	30
2.8 O ALUMÍNIO NO ÂMBITO DA SAÚDE	31
3 MATERIAL E MÉTODOS	33
3.1 DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS E EXPERIMENTOS.....	33
3.1.1 Safra 2016/17 - rastreabilidade do Al em trigo	33
3.1.2 Safra 2017/18 - relação solo x planta - amostras MT1-MT2-MT3	34
3.1.3 Safra 2017/18 - relação solo x planta - amostras BT1-BT2-BT3.....	34
3.2 AMOSTRAGEM E MÉTODOS DE ANÁLISES.....	34
3.2.1 PREPARO DE AMOSTRAS E ANÁLISES DOS SOLOS.....	34
3.2.1.1 Safra 2016/17 - amostras CTS1 e CTS2.....	34
3.2.1.2 Safra 2017/18 - amostras MT1-MT2-MT3	35
3.2.1.3 Safra 2017/18 - amostras BT1-BT2- BT3.....	35
3.2.2 Preparo de amostras e análise das plantas e grãos	35
3.2.2.1 Safra 2016/17 - amostras CT1-CT2-CT3-CT4	36
3.2.2.2 Safra 2017/18 - amostras MT1-MT2-MT3 e BT1-BT2-BT3	37
3.2.3 Preparo e análises dos insumos	38
3.2.3.1 Safra 2016/17 - amostras CD1-CD2-CD3-CD4-CD5	38

3.2.3.1 Safra 2017/18 - amostras de fungicidas (FG1, FG2, FG3, FG4, FG5, FG6), herbicidas (HB1,HB2,HB4,HB5), inseticidas (IS1, IS2, IS3, IS4),corretivo agrícola (CR1).....	39
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1 RESULTADOS DAS ANÁLISES DE SOLOS	40
4.1.1 Safra 2016/17 - amostras CDS1 e CDS2	40
4.1.2 Safra 2017/18 - amostras MT1-MT2-MT3	41
4.1.3 Safra 2017/18 - amostras BT1-BT2-BT3	42
4.2 ANÁLISES DE PLANTAS E GRÃOS	44
4.2.1 Safra 2016/17 - amostras das plantas CT1-CT2-CT3-CT4	44
4.2.2 Safra 2016/17 e 2017/18 - amostras dos grãos	45
4.2.2.1 Safra 2016/17 - amostras CT1-CT2-CT3-CT4	45
4.2.2.2 Safra 2017/18 - amostras MT1-MT2-MT3	47
4.2.2.3 Safra 2017/18 - amostras BT1-BT2-BT3	47
4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV-EDS)	49
4.3.1 Micrografias e EDS dos colmos - amostras CT1-CT2-CT3-CT4	49
4.3.2 Micrografias e EDS dos grãos moídos - amostras CT1-CT2-CT3-CT4.....	51
4.4 DISTRIBUIÇÃO DO ALUMÍNIO NOS SOLOS, PLANTAS E GRÃOS.....	55
4.4.1 Relação solo x planta safra 2016/17 - amostras CT1-CT2-CT3-CT4	55
4.4.3 Relação solo x planta safra 2017/18 - amostras BT1-BT2-BT3	58
4.5 ALUMINIO EM INSUMOS AGRÍCOLAS	59
4.5.1 Safra 2016/17 - amostras CD1-CD2-CD3-CD4 e CD5.....	59
4.5.2 Safra 2017/18 - amostras de fungicidas (FG1-FG2-FG3-FG4-FG5-FG6), herbicidas (HB1-HB2-HB4-HB5), inseticidas (IS1-IS2-IS3-IS4), corretivo agrícola (CR1).....	60
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	62
5.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	63
REFERÊNCIAS.....	64

1 INTRODUÇÃO

Segundo a Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura FAO (2018), o Brasil detém cerca de 20% das terras agriculturáveis do mundo, porém este percentual não nos torna autossuficiente na produção de trigo, sendo necessário a importação de grandes volumes de outros países, um dos fatores que impedem o aumento da produtividade deve-se toxidez causada pelo alumínio (Al).

Os solos com $\text{pH} < 5$ propiciam a presença de Al devido as rochas originárias, do qual, a fração móvel ou disponível é importante para a fertilidade dos mesmos (KABATA-PENDIAS, 2001).

Nas plantas de trigo um dos efeitos dos íons Al é a inibição do crescimento radicular, podendo interferir no transporte de moléculas através da membrana e prejudicar muitos processos celulares que são essenciais para a manutenção das plantas (CLARKSON, 1966 e KOCHIAN, 1995).

As ações antropogênicas como, a utilização de insumos agrícolas, irrigação, plantações em áreas industriais e utilização de aditivos alimentares, podem influenciar nas quantidades de Al disponíveis nos solos, no ar, nas plantas.

A preocupação com a saúde e qualidade dos alimentos é eminente, a tecnologia e o avanço em pesquisas, equipamentos e métodos de análises, permitem que os alimentos sejam cada vez mais seguros e livres de contaminantes indesejáveis, ou que sejam prejudiciais à saúde e ao meio ambiente.

A legislação brasileira ainda não definiu limites para a presença de Al em alimentos, especificamente cereais, somente para água potável, porém estudos na área da saúde e alguns órgãos internacionais já estão preocupados com este possível contaminante, os resultados obtidos até agora sobre a relação entre o Al e a saúde não são definitivos, alguns trabalhos afirmam que o mesmo pode ter ligação com doenças neurodegenerativas, esqueléticas, problemas reprodutivos e hepáticos, assim como a contaminação de lactentes, outros estudos não provaram esta relação.

Neste contexto, o trabalho realizado propõe rastrear como ocorre a contaminação do trigo por Al, verificando sua concentração nas amostras de solos, plantas, grãos e insumos, visando identificar quais as possíveis fontes e entradas deste metal na cultura do trigo.

1.2 JUSTIFICATIVA

O trigo é o segundo alimento mais consumido no mundo, sendo a principal matéria prima para a produção de pães, biscoitos e massas alimentícias (FAO,2001).

O consumo de trigo tem previsão de aumentar 1,1%, quase 509 milhões de toneladas, nesse nível, o consumo mundial de trigo per capita seria estável em torno de 66,7 kg por ano, permanecendo na ordem de 60 kg em países em desenvolvimento e 95 kg em países desenvolvidos, a previsão de aumento na produção até 2027 é de 833 milhões de toneladas, o que certamente suprirá a demanda (FAO, 2018).

O aumento da população mundial é proporcional ao consumo de cereais, elevando a necessidade de melhorar a produtividade, seja pela utilização de insumos agrícolas, melhoramento genético ou novas tecnologias, podendo trazer neste contexto o aumento dos níveis de contaminantes nos solos, plantas e alimentos, sendo a tarefa da agricultura moderna salvaguardar a produção de alimentos de alta qualidade, de forma sustentável não excedendo os limites de contaminantes e não degradando o meio ambiente.

O Al pode ser utilizado em vários processos e produtos industriais, os óxidos são utilizados como aditivos alimentares, na fabricação de cerâmicas, isoladores elétricos, catalisadores, papel, lâmpadas, entre outros, o hidróxido de Al é amplamente utilizado em produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais, em alimentos incluem conservantes, agentes corantes entre outros (KREWSKI, 2007).

Ferreira et al. (2008) selecionaram trinta e quatro trabalhos sobre a exposição ao Al e o risco para o desenvolvimento da doença de Alzheimer (DA), desses, 68% estabeleceram relação entre o Al e a DA, 23,5% não apresentaram dados conclusivos e 8,5% não estabeleceram nenhuma relação entre o Al e DA, afirmaram que a partir dos resultados obtidos o Al intervém em diversos processos neurofisiológicos responsáveis pela degeneração característica da DA, e que apesar da polêmica existente, a evidência científica demonstra, ao longo dos últimos anos, que o Al está associado ao desenvolvimento da DA.

Em 2011 o Comitê Integrado de Especialistas da FAO - JECFA, em sua lista de níveis máximos para contaminantes e toxinas em alimentos alterou o limite de exposição semanal de 1 mg para 2 mg de Al por kg de peso corporal

(FAO/WHO,2016), sendo que os principais meios de exposição são através dos alimentos (frutas, verduras, grãos, farinhas, aditivos alimentares), água tratada, ar e remédios (ATSDR, 2008).

Diante deste contexto, percebe-se a necessidade de novos estudos para avaliar quais as quantidades e possíveis fontes/vias de contaminação dos trigos por Al, como o consumo do trigo a nível mundial é intenso, o estudo desenvolvido pode contribuir para uma maior compreensão acerca da presença de Al no trigo, o mapeamento das possíveis origens também é importante, visto que na literatura consultada não foram encontrados trabalhos semelhantes, e sendo este um problema que pode causar danos à saúde da população, reforça ainda mais a necessidade de aprofundar os conhecimentos sobre o tema.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Identificar quais as possíveis fontes e vias de contaminação dos trigos por Al, analisando sua concentração nos solos, plantas (raízes, colmos, folhas, grãos) e insumos.

1.1.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos do trabalho foram:

- a) Determinar a concentração de Al nas amostras de solos, plantas (raiz, colmo, folha e espiga) referente a safra 2016/17 e grãos referente as Safras 2016/17 e 2017/18;
- b) Determinar a concentração de Al nas amostras dos insumos agrícolas utilizados na Safra 2016/17 e Safra 2017/18.
- c) Estabelecer comparação entre métodos para mapear e avaliar a concentração de Al (colmos e grãos moídos) referentes a Safra 2016/17.
- d) Verificar a relação solo x planta para Al;

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 HISTÓRICO DE PRODUÇÃO DO TRIGO NO BRASIL E NO MUNDO

O trigo é uma monocotiledônea que pertence à família *Poaceae* (antiga *Gramineae*), é hexaplóide ($2n = 42$, 21 pares de cromossomos em suas células), possui raízes, colmo, folhas e inflorescência (espiga) e ocorreu através de uma hibridização de um tetraploide e uma gramínea selvagem (SCHEEREN,1986).

O cultivo do trigo no Brasil, teve início em 1534, no entanto, passou a ter importância econômica no Brasil colonial, em meados do século XVII, quando começou a ser semeado no Rio Grande do Sul e em São Paulo, a espécie *Triticum aestivum L.*, é a mais cultivada no planeta, respondendo por mais de 90% da produção mundial (ABITRIGO, 2018).

O Brasil possui uma grande área territorial, são 8.515.759 km², a previsão populacional para 2018 é de 208.494.900 milhões de pessoas Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE(2018), porém em relação ao trigo não é autossuficiente, há uma demanda de aproximadamente 11 milhões de toneladas, mas a produção varia de 4 a 6 milhões (USDA,2018).

Alguns fatores que influenciam neste déficit de volume como: grandes áreas com solos ácidos (maior biodisponibilidade de Al), a falta de orientação e consenso entre governo, produtores e indústrias para incentivar o plantio de variedades específicas que atendam ao mercado interno (especialmente ao setor de panificação), baixo uso de tecnologia agrícola, entre outros, são alguns *gaps* que fazem com que a produtividade seja menor que o potencial agrícola do país, sendo necessário a importação de grandes volumes de trigo.

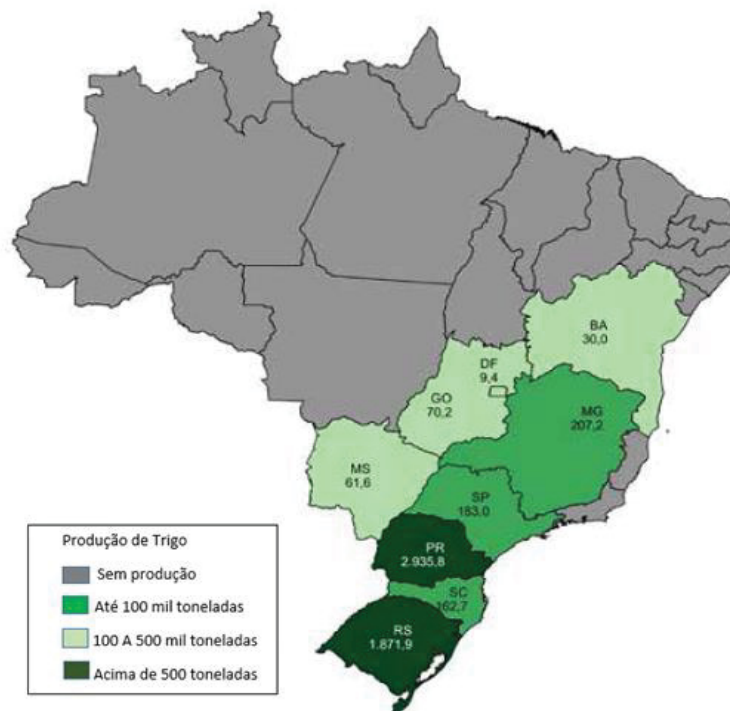
Segundo o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos – USDA (2018), a produção mundial de trigo para a safra 2018-2019 será de 729,63 milhões de toneladas, com uma queda de 28,39 milhões de toneladas em relação à estimativa de 2017-2018 devido a questões ambientais em algumas regiões produtoras.

Apesar de ter uma vasta área produtiva, o Brasil faz parte dos classificados como “Outros/Outros Países, que tem menores produtividades, os quatro maiores produtores mundiais de trigo são: a União Europeia, China, Índia e Rússia, que

juntos totalizam quase 294.000 milhões de toneladas representando cerca de 40 % da produção mundial (FAO,2018).

O mapa da produção agrícola de trigo no Brasil (FIGURA 1), projetado pela Companhia Nacional de Abastecimento – CONAB, referente a Safra 2017/18 aponta o Paraná com o maior volume a ser colhido (3.079,4 milhões de toneladas), seguido do Rio Grande do Sul com perspectiva de (1.411,1 milhões de toneladas) e Minas Gerais (207,2 milhões de toneladas), a estimativa para esta safra é de 4.263,5 milhões de toneladas, em torno de 6 milhões de toneladas abaixo da demanda.

FIGURA 1: MAPA DA PRODUÇÃO AGRÍCOLA DE TRIGO ELABORADO PELA CONAB REFERENTE A SAFRA 2017/18.



FONTE: CONAB (2018).

2.2 CONSUMO E MERCADO TRIGO NO BRASIL E NO MUNDO

O crescimento populacional mundial está concentrado nos países mais pobres, apresentando um desafio à medida que a comunidade internacional busca implementar a Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável, que busca acabar com a pobreza e preservar o planeta, globalmente a expectativa de vida aumentou

3,6 anos entre 2000-2005 e 2010-2015, ou de 67,2 a 70,8 anos, neste ritmo espera-se que a população mundial atinja 8,6 bilhões em 2030, 9,8 bilhões em 2050 e ultrapasse 11,2 bilhões em 2100, o que certamente vai demandar um maior volume de alimentos (ONU,2017).

Segundo a FAO (2018), a utilização mundial de cereais deve aumentar, atingindo 2.647 milhões de toneladas em 2018/19 ², enquanto o consumo humano deverá aumentar em consonância ao crescimento populacional, os estoques globais de trigo (que terminam em 2019) devem totalizar 255,5 milhões de toneladas, e o consumo mundial de trigo per capita seria estável em torno de 66,7 kg por ano, permanecendo na ordem de 60 kg em países em desenvolvimento como o Brasil, e 95 kg em países desenvolvidos, dependendo também de questões culturais.

A USDA (2018), prospectou os volumes de trigo a serem consumidos mundialmente desde a safra 2014/15 até 2018/19, variando de 704 a 746 milhões de toneladas, demonstrando o crescimento do consumo.

Segundo a CONAB (2018) o consumo de trigo no mundo tem a liderança dos considerados “Outros países”, seguido da União Europeia, China, Índia e Rússia, no Brasil o consumo tem se mantido entre 10 e 11 milhões de toneladas desde a safra 2012/13, porém a produção varia de 4 a 6 milhões de toneladas (QUADRO 1), sendo necessário a importação.

QUADRO 1: ESTOQUE, IMPORTAÇÃO INICIAL, PRODUÇÃO, SUPRIMENTO, CONSUMO INTERNO E ESTOQUE FINAL REFERENTE AS SAFRAS DE 2012/13 A 2018/19.

SAFRA	ESTOQUE INICIAL (01AGO)	PRODUÇÃO	IMPORTAÇÃO GRÃOS	SUPRIMENTO	EXPORTAÇÃO GRÃOS	CONSUMO INTERNO			ESTOQUE FINAL (31JUL)
						MOAGEM INDUSTRIAL	SEMENTES (1)	TOTAL	
2012/13	1.956,1	4.379,5	7.010,2	13.345,8	1.683,9	9.850,0	284,3	10.134,3	1.527,6
2013/14	1.527,6	5.527,8	6.642,4	13.697,8	47,4	11.050,0	331,5	11.381,5	2.268,9
2014/15	2.268,9	5.971,1	5.328,8	13.568,8	1.680,5	10.300,0	413,7	10.713,7	1.174,6
2015/16	1.174,6	5.534,9	5.517,6	12.227,1	1.050,5	10.000,0	367,3	10.367,3	809,3
2016/17	809,3	6.726,8	7.088,5	14.624,6	576,8	11.200,0	317,7	11.517,7	2.530,1
2017/18 (1)	2.530,1	4.263,5	6.800,0	13.593,6	400,0	11.000,0	287,4	11.287,4	1.906,2
2018/19 (2)	1.906,2	4.657,0	6.800,0	13.363,2	400,0	11.000,0	287,4	11.287,4	1.675,8

(1) Estimativa (2) Previsão

FONTE: CONAB (2018).

Para atender a demanda interna, seja pelo volume necessário ou pelo padrão a ser alcançado nas farinhas, alguns países precisam importar trigo, os maiores importadores na Safra 2018/19 são Egito, Indonésia, Algeria e em quarto lugar o Brasil, que utiliza a maior parte deste produto para atender as especificações reológicas do mercado de panificação (FAO,2018).

O principal fornecedor de trigo para o Brasil é a Argentina, liderando quase 90 % do trigo que é importado no país, onde os moinhos mesclam de 20 a 50% para atingir os padrões de qualidade das farinhas, entre 2005 a 2017 o consumo *per capita* de farinhas no Brasil variou entre 40,25 a 40,62 kg (ABITRIGO,2018).

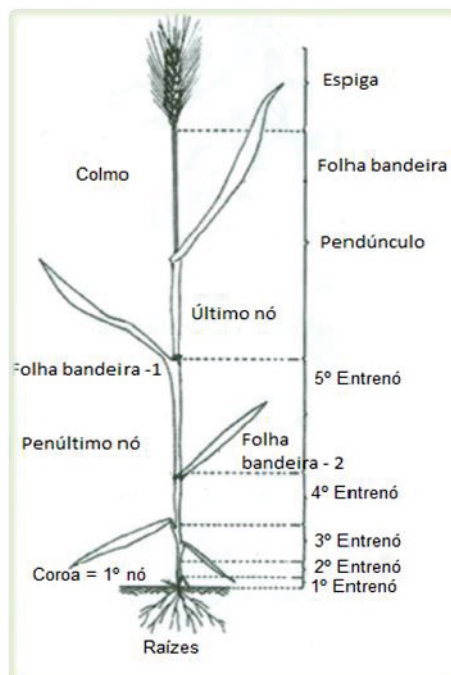
A exportação do trigo no mundo é liderada Rússia, União Europeia, Estados Unidos e Canadá (USDA,2018). No Brasil a exportação do trigo em 2017 foi de aproximadamente 618 toneladas (ABITRIGO,2018).

2.3 CARACTERÍSTICAS BOTÂNICAS E FISIOLÓGICAS DO TRIGO

O trigo é uma planta de ciclo anual, considerado um cereal de inverno, com grande importância econômica e alta produtividade (MARINI et al., 2011).

A planta de trigo é estruturada em raízes, colmo, folhas e espiga(FIGURA 2).

FIGURA 2: ESTRUTURA DA PLANTA DE TRIGO



FONTE: Scheeren (1980).

As raízes são formadas por três grupos: raízes seminais (originadas direto das sementes) sendo particularmente importantes até o início do estágio de afilamento, pois têm como função principal o estabelecimento da plântula, raízes permanentes que são emitidas da região denominada coroa entre 1-2 cm abaixo da superfície (cerca de 20 dias após a emergência), quando ocorre o espigamento este sistema está completamente formado, e eventualmente surgem as raízes adventícias que são formadas entre o primeiro e o segundo nós da planta (SCHEEREN, CASTRO e CAIERÃO, 2015).

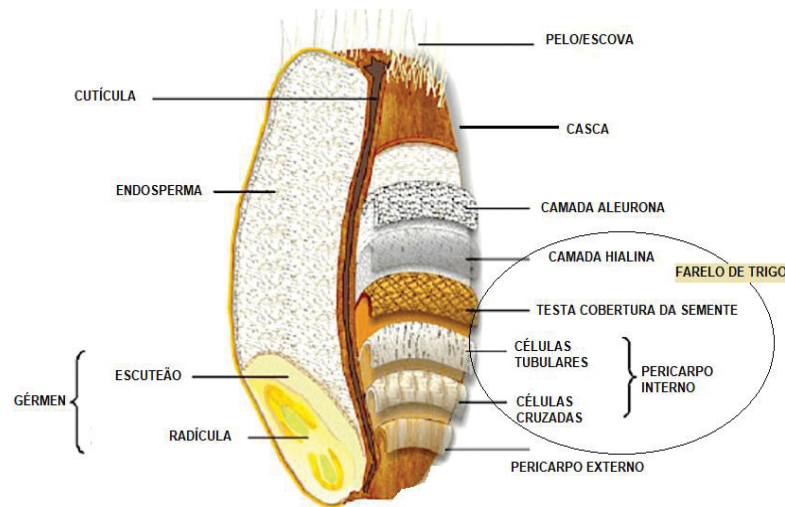
As folhas iniciam seu desenvolvimento através da pseudofolha denominado coleótipo, as plantas em geral têm de 5 a 6 folhas, igualmente ao número de nós, podendo variar de 3 a 8, cada folha é composta por bainha, lâmina, lígula e um par de aurículas (pilosa), a disposição das folhas é importante para o rendimento dos grãos e a caracterização de cultivares (SCHEEREN, CASTRO e CAIERÃO, 2015).

O colmo normalmente é oco, cilíndrico e ereto com 6 a 9 folhas estreitas e compridas, planas e ásperas, com quatro a 7 entrenós, seu comprimento é variável podendo atingir de 0,5 a 1,5 m de altura, e após o afilamento o mesmo se alonga rapidamente, pois, na base de cada entrenó, há uma região de rápido crescimento, composta por tecido meristemático, por ocasião do enchimento dos grãos, os nutrientes estocados no colmo e nas folhas são muito importantes, porque grande parte deles são translocados para a espiga contribuindo para o enchimento de grãos (KIRBY, 2002; GREGORY, 2006).

A inflorescência é uma espiga composta, dística, são organizadas sistematicamente e distribuídas ao longo do eixo central em zig-zag, alternadas e opostas no ráquis, podem ser formados cinco tipos básicos de espiga: piramidal, oblonga, semiclavada, clavada e fusiforme, na base da espiguetta estão as chamadas glumas, a forma, o tamanho e outras características são importantes botanicamente, pois auxiliam na diferenciação de cultivares (SCHEEREN, CASTRO E CAIERÃO, 2015). Na antese, após a fecundação, as flores se abrem e expulsam as anteras (é a chamada extrusão das anteras) a partir dessas estruturas, ocorre a formação dos grãos.

O grão do trigo (FIGURA 3), chamado cariopse, é pequeno (mede, em média, 6-7 mm), seco e indeiscente (não se abre, forma-se apenas um grão a partir de cada flor (SCHEEREN, CASTRO e CAIERÃO, 2015).

FIGURA 3: ESTRUTURA DO GRÃO DE TRIGO.



FONTE: adaptado de Surget e Barron (2005), Heinze (2017).

O objetivo principal da moagem do grão do trigo é a obtenção da farinha, onde o endosperma é separado da casca e do gérmen, no endosperma está o amido, que constituirá a farinha, a casca constitui o subproduto da moagem denominado farelo, e o gérmen (rico em proteínas e lipídios), apesar de ser a parte do trigo com maior valor nutricional, é geralmente destinado para ração animal, porém em alguns casos é incorporado a farinha (EMBRAPA, 2005).

2.4 PRESENÇA DE ALUMÍNIO EM SOLOS E PLANTAS

2.4.1 Comportamento e concentração do alumínio nos solos

De acordo com Simonson (1959), os fatores de formação do solo controlam o processo de alteração ao longo do perfil, assim como o acúmulo e a perda decorrentes das modificações ocorridas.

A diversidade de tipos de solos no território brasileiro é caracterizada devido a interação das diferentes formas e tipos de relevo, clima, material de origem, vegetação e organismos associados, que condicionam os processos formadores de solo, a esta diversidade deve-se a natureza de nosso país, suas potencialidades e limitações de uso e, em grande parte, às diferenças regionais no que se refere às

diversas formas de ocupação, uso e desenvolvimento do território (MANZATTO, 2002).

No Brasil os Latossolos ocupam 38,7% da área total do país, e distribuem-se em praticamente todo território nacional (MANZATTO, 2002). A principal ocorrência de solos no Estado do Paraná é de Latossolos, que ocupam quase 62.000 ha de terras ou cerca de 31% da área total do estado (BHERING,2007).

O Al da solução do solo pode ocorrer na forma livre Al^{3+} , complexado com hidróxidos [$AlOH^{2+}$, $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_3^0$ e $Al(OH)^{4-}$], com o sulfato ($AlSO_4^{+}$) e, ainda, pode ocorrer na forma de polímeros - polinúcleos de Al, o somatório das diferentes formas químicas de Al representa a concentração total do elemento na solução do solo (SPERA,2009).

A concentração hidrogeniônica (pH) é um dos fatores que mais afeta a composição da solução do solo, visto que pode ser alterado pela atividade humana através do depósito de substâncias ou por métodos de fertilização ou calagem (Raij, 1994).

Em solos com pH abaixo de 5,5 a toxidez por Al torna-se mais comum, sendo mais severa em pH abaixo de 5, quando aumenta a solubilidade de Al (MAGISTAD, 1925; FOY,1974).

Segundo Von Uexküll, Mutert, Maschner e Kochian (1995) os solos, considerados ácidos, representam uma grande porção das terras aráveis do planeta, e em muitos desses solos onde predomina a toxicidade por Al encontra-se a baixa disponibilidade de fósforo que podem limitar a produtividade. Outras deficiências de nutrientes e toxicidade por metais, como o manganês (Mn), ferro (Fe) e Al, sendo este último o fator limitante para o crescimento das plantas em solos ácidos, também são evidenciados (KOCHIAN et al., 2004; DELHAIZE E RYAN, 1995).

Nos solos o Al está presente na forma de alumino-silicatos e óxidos, porém conforme o pH diminui, este solubiliza-se e adquire sua forma fitotóxica $Al(H_2O)_6^{3+}$ mais conhecido como Al^{3+} (DELHAIZE; RYAN 1995, MA et al. 2001).

As principais fontes de poluição dos solos são despejos impróprios de resíduos, acúmulo accidental (por exemplo, vazamento, corrosão), precipitação atmosférica e o uso abusivo de insumos agrícolas (ALLOWAY,1994, AMARAL SOBRINHO et al., 1992, DACH E STARMANS, 2005, KABATA E PENDIAS, 1984).

No Brasil o cultivo do trigo é feito através sob o plantio direto ou sistema de plantio direto (SPD), que teve início em meados de 1970, e hoje ocupa quase 80%

das áreas de produção agrícola do Brasil e da América do Sul, a técnica tem como base o não revolvimento do solo, a manutenção do solo permanentemente coberto com palha e a rotação de culturas (Federação Brasileira de Plantio Direto na Palha - FEBRAPDP, 2015).

Devido ao aumento do conteúdo de matéria orgânica na camada superior dos solos sob o SPD, a maioria do Al na solução do solo pode ser complexado com carbono orgânico dissolvido (DOC), diminuindo assim a sua biodisponibilidade (ZAMBROSI et.al, 2007).

2.4.2 Acidez do solo e a dinâmica do alumínio

Os solos podem ser naturalmente ácidos dependendo do material de origem, ou a processos de formação que favorecem a remoção de elementos básicos como K, Ca, Mg, Na, podendo ter sua acidez aumentada por cultivos ou aplicação de insumos, a acidificação ocorre devido à remoção de bases da superfície dos coloides do solo (LOPES et al., 1990).

A solução do solo é o local predominante de ocorrência das reações químicas no solo e o meio natural de crescimento das plantas, além abrigar as frações químicas dos elementos imediatamente disponíveis no ambiente (WOLT, 1994).

A acidez do solo pode ser dividida em: acidez ativa que é a parte do hidrogênio que está dissociada na solução do solo (H^+ expressa em valores de pH), e acidez potencial que é a soma da acidez trocável (Al^{3+} trocável + H^+ trocável, quando houver) e acidez não trocável (H^+ de ligação covalente associado aos coloides com carga negativa variável e aos compostos de Al), esta última a mais prejudicial as plantas, sendo necessário a utilização de corretivos agrícolas (TEIXEIRA et al., 2017).

A interação entre o Al e a matéria orgânica (MO) é uma das reações que mais influencia as propriedades dos solos ácidos (URRUTIA et al., 1995).

Em solos manejados em SPD, o acúmulo de matéria orgânica e as interações entre compostos orgânicos solúveis e os minerais do solo geram condições para a complexação do íon Al^{3+} , tornando o Al menos tóxico as plantas (CAMBRI, 2004).

2.4.3 Comportamento e concentração de alumínio nas plantas

O Al pertence ao terceiro grupo da tabela periódica seu nome derivado do latim *Alumen*, possui número atômico 13, é obtido a partir da bauxita que deve apresentar no mínimo 30% de óxido de Al (Al_2O_3), para produzir o Al ocorre a redução da alumina calcinada em cubas eletrolíticas, a altas temperaturas, no processo conhecido como Hall-Héroult, são necessárias duas toneladas de alumina para produzir uma tonelada de metal primário pelo processo de Redução, no Brasil em 2017 foram produzidas 801,7 toneladas e no mundo 63.404 mil toneladas de Al (ABAL,2018).

Segundo Nodari (1980), devido à alta afinidade pelo oxigênio o Al é encontrado como íon trocável (Al^{3+}), em altas concentrações causa toxicidade em plantas, fenômeno denominado de crestamento em trigo.

O primeiro e talvez o principal efeito do Al em plantas é a inibição do crescimento radicular através da interferência na divisão celular, e em segundo a redução do transporte de fósforo das raízes para a parte aérea (CLARKSON,1966 e KOCHIAN,1995).

A toxicidade do Al interfere nas atividades celulares em espécies sensíveis, quando está presente na parte aérea da planta causa alterações celulares e ultra estruturais nas folhas, aumento das taxas de resistência à difusão, redução da abertura estomática, diminuição da atividade fotossintética que causa clorose e necrose das folhas, redução na absorção de água e metabolismo de transporte de vários minerais essenciais (MA;FURUKAWA 2003, KOCHIAN et al.,2005, MA et al., 1997; SARKUNAN;BIDDAPPA, 1982).

Os metais tóxicos interferem nos mecanismos e comprometem as funções básicas das plantas, como a desorganização do floema, entupimento do xilema, desequilíbrio no balanço de cátions e ânions e desequilíbrio na repartição de fotoassimilados (TAIZ e ZIEGER, 2013, KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001).

Thornton et al., (1986), avaliaram que o Al também reduz o tamanho e o número de folhas trazendo consequências negativas para o processo de fotossíntese. Segundo Kochian (1995), o Al pode interferir no transporte de moléculas através da membrana, e prejudicar muitos processos celulares que são essenciais para a manutenção das plantas. A pectina da parede celular, os grupos carboxílicos, a celulose e a hemicelulose possuem grande afinidade pelo Al o que

pode alterar a composição e estrutura da parede celular e estrutura da célula (YANG et al., 2008).

Foy et al. (1978) observou que o Al interfere na divisão celular, fixa o fósforo em formas menos disponíveis às plantas, diminui a respiração da raiz, interfere nas enzimas responsáveis pela deposição de polissacarídeos na parede celular, aumenta a rigidez da parede celular e interfere na absorção, transporte e uso de alguns elementos químicos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , P^{2+} , K^{+}) e água, além disto, tem a capacidade de precipitar ácidos nucleicos.

Quando crescidas em solos ácidos as plantas podem se deparar com íons tóxicos de Al, especialmente o cátion trivalente (Al^{3+}), o principal efeito é a inibição de crescimento radicular, considerando que as raízes são essenciais para a absorção dos nutrientes e de água, um sistema radicular curto pode afetar crescimento e produtividade (KOCHIAN et al., 2015).

Segundo Kochian (2015), a resistência ao Al é a capacidade de uma planta manter-se em razoável crescimento e rendimento em solos ácidos, ele propõe dois tipos principais de mecanismos de resistência ao Al:

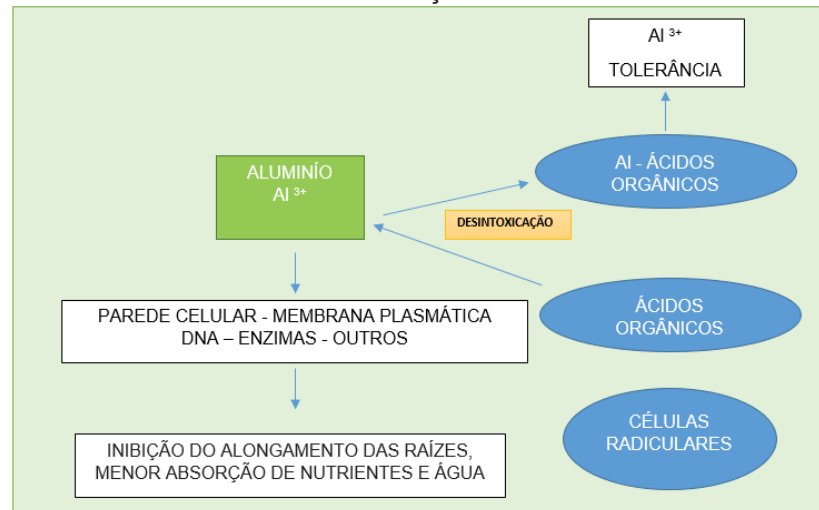
- (a) Mecanismos de exclusão, que visam impedir o Al de entrar no ápice da raiz (apoplasma (externo) e simplasma (interno));
- (b) Mecanismos de tolerância ao Al, ocorre a desintoxicação e sequestro.

As desintoxicações do Al por ácidos orgânicos começam com um evento primário que é a rápida inibição (dentro de 1 h) do alongamento da raiz sendo o ápice o local do alvejamento, permitindo que a raiz se mantenha viva (RYAN et al. 1992,1993).

Em cultivares de trigo (*Triticum aestivum* L.) e em outras plantas, pode ocorrer a liberação de citrato e oxalato (DELHAIZE et al., 1993; MA et al., 1997; YANG et al., 2008 e MIYASAKA, 1998).As raízes aumentam a produção de exsudados (ácidos orgânicos, açúcares, aminoácidos, fenólicos), proporcionalmente de acordo com a atividade externa de Al, um vez liberados da raiz, os ácidos orgânicos podem alterar o pH rizosférico, inativando algumas formas de Al pela formação de complexos do solo (JONES, 1998).

Ácidos orgânicos desempenham um papel importante na desintoxicação do Al na ponta da raiz do apoplasto (resistência Al, por exclusão) ou dentro do simplasto das raízes e brotos (tolerância ao Al, acumulação), (MA et al., 1998; KLUG e HORST,2010).

FIGURA 4 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA TOXICIDADE DO ALUMÍNIO E O PAPEL DA SUBSTÂNCIA QUELANTE, COMO A COMO ALGUNS ÁCIDOS ORGÂNICOS NA DESINTOXICAÇÃO



FONTE: adaptado de Ma (2000).

O ácido málico também pode ser secretado a partir das raízes de cultivares de trigo tolerantes ao Al, Kitagawa et al. (1986) descobriram que os genótipos altos tolerantes excretam 5 a 10 vezes mais ácido málico do que os genótipos sensíveis ao Al.

Ao investigar 36 cultivares de trigo Ryan et al. (1995) diferiram na tolerância ao Al sob a mesma condição, e evidenciaram que a quantidade de ácido málico secretada estava altamente correlacionada com a tolerância ao Al.

Zheng et al. (1998) examinaram a relação entre a tolerância ao Al e a quantidade secretada de ácidos orgânicos induzidos pelo Al em 8 cultivares de plantas pertencendo a 5 espécies em um período relativamente longo e sugeriu que a secreção contínua de ácidos orgânicos em alto nível está relacionada à alta tolerância ao Al.

O Al tem uma forte afinidade de ligação para os compostos doadores de oxigênio tais como fosfato inorgânico, proteínas, ácidos carboxílicos, fosfolípidios, ácidos poligalacturônicos, heteropolissacarídeos, lipopolissacarídeos, flavonoides e antocianinas (MARTIN, 1988).

Foy (1974) avaliou um possível efeito benéfico para pequenas quantidades de Al nas plantas, como o aumento na solubilidade e na disponibilidade de ferro.

Ma et al. (1997), ao testar um tratamento intermitente com a adição 50 µg de Al, notou que a concentração nas folhas de trigo mourisco alcançou cerca de 450

mg kg⁻¹ em peso seco, em contraste com outras espécies de trigo, aveia, rabanete e colza, que continham menos de 50 mg kg⁻¹ após o mesmo tratamento, estes fatos sugerem que o Al é transportado através da membrana plasmática para o simplasma em espécies de plantas acumuladoras.

Guo et al. (2008), avaliaram o comportamento do Al em duas variedades de cevada e puderam evidenciar que quanto menor o pH da solução nutritiva maior era o conteúdo Al em todas as partes da planta, e que o teor nas raízes foi consideravelmente maior do que nos brotos e folhas, que apoia o fato de que as plantas sensíveis ao Al tiveram maior acúmulo nas raízes do que as tolerantes.

Foy e Lee (1987), evidenciou que a concentração Al nas plantas pode chegar a níveis superiores a 1000 mg kg⁻¹, sendo que este acúmulo sugere que exista um mecanismo evoluído para absorver e translocar o Al das raízes até as folhas.

Muitas plantas tolerantes, incluindo os hiperacumuladores de Al, usam os ácidos orgânicos para o seqüestro de Al no citosol das células da raiz, e também para remobilizar ou translocar Al em direção aos brotos (BOIÓRQUEZ-QUINTAL et al., 2017).

2.5 FATOR DE TRANSLOCAÇÃO

O movimento de translocação refere-se à transferência do íon do local de absorção na raiz para outro ponto qualquer, dentro ou fora da raiz (FAQUIN, 1994 e MALAVOLTA et al., 1997).

O valor de translocação é representado pela porcentagem da quantidade total absorvida que foi transferida para a parte aérea (ABICHEQUER e BOHEN, 1998).

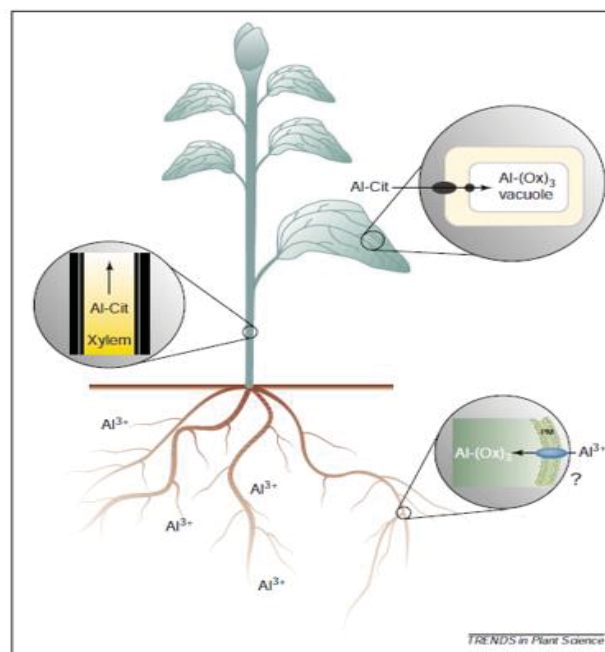
Segundo Marchiol et al. (2004) o cálculo do Fator de Translocação pode ser realizado utilizando a seguinte fórmula:

$$FT = \frac{\text{Teor de Al na parte aérea (mg kg}^{-1}\text{)}}{\text{Teor de Al nas raízes (mg kg}^{-1}\text{)}}$$

No trigo mourisco o Al entra na raiz por um mecanismo ainda desconhecido, provavelmente como Al³⁺, quando atravessa a membrana plasmática, é quelatado

pelo oxalato para formar um complexo de alumínio-oxalato, isso nas células das raízes, quando ocorre a translocação das raízes para a parte aérea, este complexo é carregado no xilema onde ocorre uma troca de ligante, formando o complexo de alumínio-citrato, quando é descarregado do xilema para as células da folha, ocorre outra de troca de ligantes para formar o complexo alumínio-oxalato, que é então armazenado no vacúolo (FIGURA 5), este mecanismo pode explicar a presença de Al na planta e também nos grãos de trigo (MA, RYAN e DELHAIZE,2001).

FIGURA 5: CAPTAÇÃO E DISTRIBUIÇÃO DE VÁRIAS FORMAS DE ALUMÍNIO EM TRIGO MOURISCO (*FAGOPYRYM ESCULENTUM*)



FONTE: Ma, Ryan e Delhaize (2001).

Nas folhas o Al^{3+} é sequestrado no vacúolo das células (SHEN et al., 2002), podendo acumular mais de 15000 mg kg^{-1} de Al^{3+} quando desenvolvido em solo ácido.

2.6 OS INSUMOS AGRÍCOLAS E SEUS COMPONENTES

A aplicação de insumos agrícolas tornou-se uma prática comum e necessária na agricultura moderna, os principais objetivos do uso desses agroquímicos são, o aumento do suprimento de nutrientes (fertilizantes), a correção

do pH do solo (corretivos) e a proteção das lavouras através do controle de doenças e pragas (EMBRAPA, 1998).

Essas práticas podem, entretanto, causar degradação química do solo como resultado da acumulação de elementos e/ou compostos em níveis indesejáveis, como os fertilizantes que por razões econômicas não são suficientemente purificados durante o processo de fabricação, eles geralmente contêm diversas impurezas, entre elas alguns metais (EMBRAPA,1998). Como exemplo, no processo de filtração para produção de ácido fosfórico, utilizado em fertilizantes, é adicionado o Al_2O_3 , o que pode contribuir para a presença de impurezas nestes produtos (FERNANDES,2011).

A absorção dos agrotóxicos pelas plantas ocorre quando o elemento em sua forma iônica ou molecular passa do substrato para uma parte qualquer da planta (parede, citoplasma, vacúolo), esse processo pode acontecer através de alguns mecanismos como: interceptação radicular, quando a raiz da planta absorve o agrotóxico presente na solução do solo, fluxo de massa quando o pesticida movimenta-se de uma fase móvel (distante da raiz), para uma fase mais seca (próxima da superfície radicular ou por difusão, FAO (2016).

Os teores de micronutrientes e/ou metais tóxicos nos solos estão relacionados com o material de origem, em função da ação do intemperismo das rochas matrizes, os elementos passam então a fazer parte do solo, e podem estar disponíveis para as plantas que por meio dos produtos agrícolas, podem entrar na cadeia alimentar (ADRIANO, 2001; KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

A calagem, é a prática usada para promover a elevação do pH, cálcio e magnésio trocáveis, e redução da mobilidade e disponibilidade de metais às plantas, causando ainda maior capacidade de troca catiônica (KUMPIENE et al., 2008). Porém, a capacidade corretiva não ultrapassa as camadas superficiais, o que impossibilita o crescimento normal do sistema radicular dos vegetais, que precisam de um maior volume de solo para explorar, principalmente em profundidade, o Al ao longo do perfil do solo, com a calagem, necessita de muito tempo, devido à baixa solubilidade do calcário (BATAGLIA et al., 1985; AMARAL et al., 2004).

Shomar (2006) avaliou a presença de Al, As, Ba, Br, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Ni, Pb, Rb, Sc, Se, Sr, Ti e Zn em 50 amostras de insumos agrícolas amostradas na Faixa de Gaza (inseticidas, fungicidas, pesticidas, acaricidas, rodenticidas, moluscicidas), os resultados revelaram quantidades consideráveis de

oligoelementos, o conteúdo de Al nas amostras variaram de 1 a aproximadamente 75.000 mg kg⁻¹, não refletindo os constituintes dos rótulos apresentados nas embalagens.

Salomons e Stigliani (1995), descobriram que a principal fonte de contaminantes nos solos agrícolas europeus eram os fertilizantes químicos, Frank et al. (1976), dizem que metais frequentemente fazem parte dos componentes ativos dos insumos agrícolas.

2.7 A PRESENÇA DE ALUMÍNIO EM ALIMENTOS

Santos et al. (2004), evidenciaram em estudos realizados com alimentos do estado do Rio de Janeiro que os maiores contribuintes para ingestão de Al são carne, feijão, arroz e farinha de trigo, com 1,51 mg kg⁻¹ por dia.

Jalbani et al. (2007) analisaram amostras de biscoitos onde as concentrações de Al variaram entre 34,5 a 70,2 mg kg⁻¹. Um adulto médio nos Estados Unidos consome cerca de 7-9 mg kg⁻¹ de Al por dia em sua alimentação (ATDSR, 2008).

Na Bélgica em uma avaliação realizada referente a ingestão diária usual de Al através dos alimentos e utensílios de cozinha, estimou-se o valor de 0,144 mg kg⁻¹ (peso corporal/ dia), (FEKETE et al.,2013).

Stahl et al. (2011) analisaram um total de 1.431 amostras de produtos variados entre eles farinhas de trigo, pré-misturas, pães entre outros derivados do trigo, neste estudo constataram que as concentrações de Al nas amostras analisadas estavam entre 0,4 e 737 mg kg⁻¹, sendo que as pré-misturas apresentaram o maior índice, provavelmente pela adição de aditivos alimentares, já as farinhas apresentaram cerca de 19 mg kg⁻¹, 77,8% das amostras apresentaram resultados menores que 10 mg kg⁻¹ e a média ficou entre 6 mg kg⁻¹.

2.7.1 Legislações sobre a presença de Al em alimentos

No Brasil os limites para Al em alimentos/cereais ainda não foram estabelecidos, somente para água potável o limite da PORTARIA N° 2.914, de 12 de dezembro de 2011 é de 0,2 mg/L⁻¹, igualmente ao estabelecido para pela FDA, já a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), recomendou um limite de 0,05-0,2 mg/L⁻¹ para o Al na água potável.

A Autoridade Europeia para a Segurança dos Alimentos (EFSA) em 2008 estabeleceu uma dose semanal tolerável (TWI) de 1 mg de Al/ kg de peso corporal, idêntico ao TWI estabelecido Comitê Integrado de Especialistas da FAO (Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura) - (JECFA), em 2006 (FAO/WHO,2016).

Em 2011 o JECFA estabeleceu um novo limite para o Al, passando de 1 mg (valor estabelecido no 67º JECFA - 2006), para 2 mg de Al/ kg de peso corporal o valor de PTWI - Ingestão Semanal Tolerável Provisória, para todos os compostos de Al nos alimentos, incluindo aditivos (FAO/WHO,2016).

A Agência Europeia para a Segurança e Saúde no Trabalho (OSHA) estabeleceu um limite de 15 mg / m³ (poeira total) e 5 mg / m³ (fração respirável) de Al em pó em média por um dia de trabalho de 8 horas (ATSDR, 2008).

Além dos alimentos, água e ar, o uso de produtos cosméticos, de higiene pessoal e medicamentos também podem contribuir para a exposição ao Al, a exposição dietética média para um adulto foi estimada em 0,60 mg kg⁻¹ de peso corporal / semana, os alimentos analisados pelo estudo apresentaram altos níveis de Al para pães e bolos, ambos derivados de farinha de trigo (média: 100 - 320 mg kg⁻¹), a maioria dos alimentos que utilizam aditivos alimentares apresentaram resultados mais altos para Al (JECFA, 2009).

2.8 O ALUMÍNIO NO ÂMBITO DA SAÚDE

Segundo Kawakara e Negishi (2011), o Al é uma neurotoxina potente envolvida na iniciação e progressão de vários distúrbios cognitivos como a doença de Alzheimer, a exposição crônica ao Al induz ao estresse oxidativo, que pode ser o mecanismo responsável pelo papel do Al na doença de Alzheimer, em determinadas populações, incluindo bebês, idosos e pacientes com funções renais comprometidas, e a exposição desnecessária ao Al pode causar danos à saúde.

Mold et al. 2018, investigaram o teor de Al no tecido cerebral de 14 doadores com diagnóstico de esclerose múltipla (EM), a localização do Al no tecido cerebral de dois doadores foi investigada por microscopia de fluorescência específica de Al, os conteúdos encontrados foram universalmente altos, com concentrações superiores a 10 µg g⁻¹ de peso seco (10 ppm), alguns excedem 50 ppm, sugerindo relação entre o Al e EM.

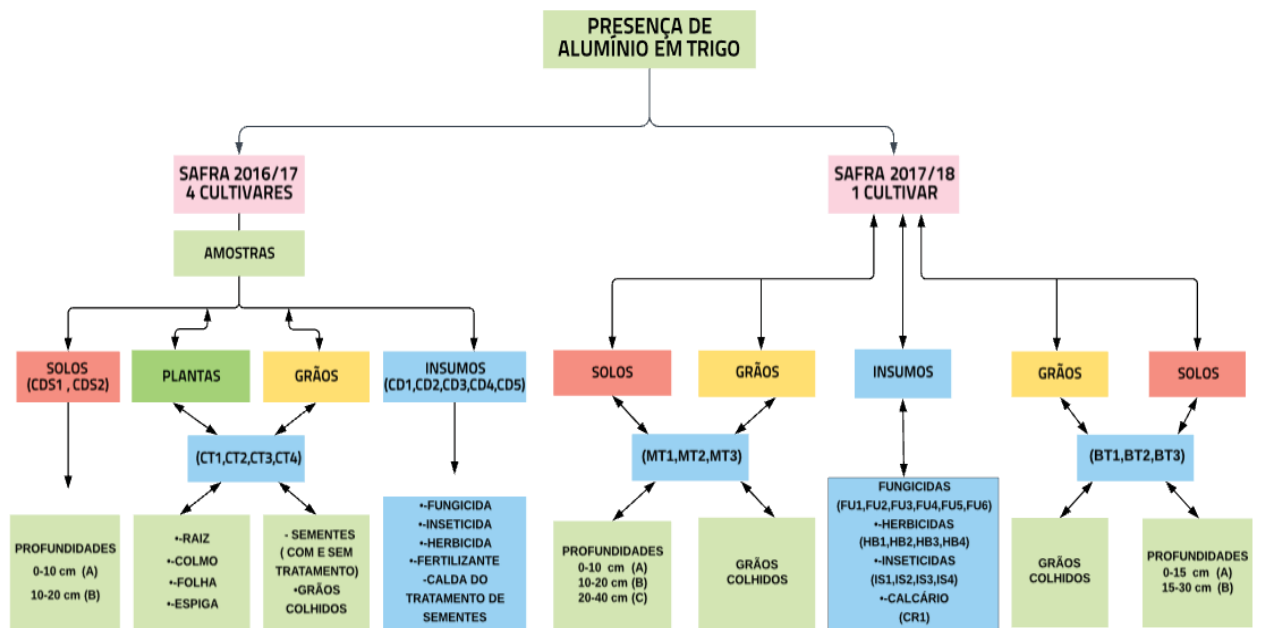
Pessoas com doenças renais, normalmente armazenam muito Al em seus corpos, e às vezes desenvolvem doenças ósseas ou cerebrais, que podem ser causadas pelo excesso de Al, alguns estudos mostram que pessoas expostas a altos níveis de Al podem desenvolver doença de Alzheimer, mas outros não comprovam esta relação (ATDSR,2008; MEHRA e BAKER, 2007; ASHENEFF, 2014).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS E EXPERIMENTOS

As amostras das Safras 2016/17 foram e 2017/18 e suas identificações estão evidenciadas no (FLUXOGRAMA 1).

FLUXOGRAMA 1: AMOSTRAGEM REALIZADA NAS SAFRAS 2016/17 E 2017/18



FONTE: o autor, 2018.

3.1.1 Safra 2016/17 - rastreabilidade do Al em trigo

Realizado em parceria com uma empresa de biotecnologia e agricultura, localizada no município de Palotina região Oeste do Paraná, localização (24°21'21.5"S, 53°45'25.5"W), onde foram cultivadas em campo experimental com sistema de plantio direto (SPD), 04 cultivares distintas de trigo comum (*Triticum aestivum L.*), referente a este estudo foram analisados os solos nas profundidades de 0-10 e 10-20 cm, as plantas (raiz, colmo, folha, espiga), as sementes utilizadas (com e sem tratamento), os grãos colhidos e os insumos (fungicida, inseticida, herbicida, fertilizante e calda do tratamento de sementes).

3.1.2 Safra 2017/18 - relação solo x planta - Amostras MT1-MT2-MT3

Realizado em parceria com uma cooperativa, com unidade localizada na região Centro Ocidental do Paraná, município de Mamborê, localização ($24^{\circ}16'29''S$ e $52^{\circ}30'40''W$) onde foi realizado o acompanhamento de três propriedades que plantaram uma mesma cultivar, foram amostradas pela empresa parceira amostras de solos em três profundidades 0-10, 10-20 e 20-40 cm e amostras dos grãos colhidos referente à safra 2017/18. Os produtores também disponibilizaram amostras dos principais insumos utilizados na cultura do trigo.

3.1.3 Safra 2017/18 - relação solo x planta - amostras BT1-BT2- BT3

Realizado em parceria com uma empresa da área de genética e melhoramento de trigo, que realizou as análises dos solos (amostradas em duas profundidades 0-15, 15-30 cm), e as amostras dos grãos de trigo, colhidos nas unidades localizadas nos municípios de Arapuã região Norte Central do Paraná ($24^{\circ}18'57''S$, $51^{\circ}47'13''W$), São Luiz (Apucarana) e Apucarana ($23^{\circ}33'3''S$, $51^{\circ}27'39''W$) região Norte Central do Paraná.

3.2 AMOSTRAGEM E MÉTODOS DE ANÁLISES

3.2.1 Preparo de amostras e análises dos solos

3.2.1.1 Safra 2016/17 - amostras CTS1 e CTS2

Para este experimento foram amostradas 03 amostras de cada profundidade (0-10 e 10-20 cm), seguindo as orientações da EMBRAPA (2009), as mesmas foram recebidas em sacos plásticos devidamente identificados com aproximadamente 300 g cada, no momento das análises as amostras foram homogeneizadas e quarteadas, para compor uma amostra única e representativa.

As determinações de pH e Al trocável foram realizadas em triplicatas no laboratório de Análise Instrumental da UFPR – Bloco de Química- Setor Palotina, através do método pH em $CaCl_2$ que tem como princípio a determinação da concentração efetiva de íons H^+ na solução de solos, eletronicamente por meio de

eletrodo combinado imerso em suspensão-solo: de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ na proporção de 1:2,5, e para a análise de Al^{3+} utilizou-se o método volumétrico de titulação com Hidróxido de Sódio, após extração com KCl 1 mol L^{-1} , conforme método orientado pelo Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes da EMBRAPA (2009).

3.2.1.2 Safra 2017/18 - amostras MT1-MT2-MT3

As amostragens foram realizadas pela empresa parceira, nas profundidades de (A) 0-10 cm, (B) 10-20 cm e (C) 20-40 cm, armazenadas em sacos plásticos com aproximadamente 500 g e posteriormente enviadas à laboratório externo certificado para avaliação dos parâmetros de pH, Matéria orgânica (M.O), Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Acidez Potencial (H + Al), Capacidade de Troca Catiônica (CTC), Saturação (Bases, Al^{3+} , K^+), Mn, Zn, Cu, P.

3.2.1.3 Safra 2017/18 - amostras BT1-BT2-BT3

As amostragens foram realizadas pela empresa parceira, nas profundidades de (A) 0-15 cm e (B) 15-30 cm armazenadas em sacos plásticos e posteriormente enviadas à laboratório externo certificado para avaliação dos parâmetros de pH (H_2O), Matéria orgânica (M.O), Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Acidez Potencial (H+Al), Capacidade de Troca Catiônica (CTC), Saturação (por Bases, Al^{3+} , K^+) S, B, Mg, Zn, Cu, P, K, Argila (%), Ind SMP (poder tampão do solo).

3.2.2 Preparo de amostras e análise das plantas e grãos

As amostras das plantas e grãos foram analisadas em duplicata, o preparo para as análises por ICP-OES e MEV-EDS foram realizados no laboratório de Análise Instrumental da UFPR – Bloco de Química - Setor Palotina, com base na metodologia do Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes da (EMBRAPA, 2009).

O limite de quantificação (LQ) representa a menor concentração da substância em exame que pode ser medida e/ou quantificada, neste caso foram

utilizadas as medidas das soluções correspondentes à menor concentração das curvas de calibração, o LQ estabelecido foi de 0,050 mg/kg.

3.2.2.1 Safra 2016/17 - amostras CT1-CT2-CT3-CT4

As amostragens das sementes foram realizadas antes e após o tratamento (calda com inseticidas e fungicidas), depois armazenadas em sacos de papel devidamente identificados, com aproximadamente 500 g de cada, as plantas foram colhidas inteiras (cuidando para manter as raízes intactas), na segunda quinzena de maio/2016 no período de espigamento, após foram devidamente etiquetadas e identificadas, os grãos foram colhidos na segunda quinzena de junho/2016, em seguida foram beneficiados e armazenados em sacos de papel devidamente identificados, pesando aproximadamente 500 g cada.

As raízes, colmos, folhas e espigas foram lavadas primeiramente com HCl 3% (v/v), seguida de água de torneira e água deionizada, após este processo foram colocadas em sacos de papel e secas em estufa com circulação forçada de ar à 60 °C até peso constante, após cortadas com auxílio de tesoura, foram trituradas aproximadamente 20 g em moinho tipo *Wiley* (as sementes e grãos colhidos foram preparados à partir desta etapa), passadas em peneira com malha de 1,0 mm (20 mesh) e armazenadas em frascos de polietileno para posterior análise.

A extração do Al foi realizada por meio de digestão por via úmida baseado no método de Miyazawa et al. (2009), através de mistura Nitroperclórica (HNO₃ + HClO₄ (3:1)) em sistema aberto, utilizando bloco digestor com controle de temperatura, foram pesados 0,5g de material seco e moído e transferidos para tubo de digestão, após foi adicionado 6 ml de uma mistura de HNO₃ e HClO₄ na proporção de 3:1 (v/v) e então levadas para bloco digestor, no qual a temperatura foi aumentada gradativamente até atingir 160 °C, deixando nessa temperatura até o volume ser reduzido à metade (cerca de 40 minutos). Logo após, a temperatura foi aumentada para 210 °C permanecendo até se verificar fumos brancos de HClO₄ e o extrato apresentar-se incolor. Por fim, o extrato foi deixado à temperatura ambiente e depois transferido para um balão volumétrico de 50 ml, o qual foi retirado do tubo de digestão com porções de água deionizada. Os volumes dos balões volumétricos foram completados com água deionizada até atingir os 50 ml, as análises

quantitativas foram realizadas através de ICP-OES, marca Thermo Cientific, modelo iCAP 6000 Series, com configuração axial.

Com intuito de avaliar semiquantitativamente os teores (em porcentagem) de Al nas amostras dos colmos e grãos moídos das cultivares selecionadas para a Safra 2016/17, foi utilizado a ferramenta EDS (Espectrometria de raios X por energia dispersiva) equipamento Penta FET Precision da OXFORD INSTRUMENTS acoplado ao MEV- Microscópio Eletrônico de Varredura, FEI Quanta 440, esta avaliação além de verificar a capacidade de identificação de Al na planta e seu mapeamento, também permitiu avaliar a existência ou não de correlação com os resultados obtidos por ICP-OES, as amostras foram avaliadas em duplicata, e após foi considerado a média entre as mesmas.

A parte do colmo utilizada foi próximo ao último nó, no tamanho de 0,5 mm, o mesmo foi cortado ao meio com ajuda uma lâmina, para que fosse possível a realização da análise da parte interna e externa, os grãos colhidos foram moídos em moinho tipo *Wiley*, logo após foi separado uma porção de aproximadamente 0,5 g para posterior análise.

As amostras dos colmos (parte interna e parte externa) e grãos moídos foram espalhadas sobre *stub* contendo uma fita de carbono dupla face, sendo as amostras posteriormente secas e metalizadas com uma fina camada de ouro na superfície (*sputtering*). As micrografias foram obtidas em diversas ampliações em módulo SE (*scattering*) utilizando detector de elétrons retro espalhados.

3.2.2.2 Safra 2017/18 - amostras MT1-MT2-MT3 e BT1-BT2-BT3

Os grãos colhidos referentes as amostras MT1- MT2 - MT3 foram recebidos em sacos plásticos devidamente identificados, com aproximadamente 2 kg de amostra, que foram quarteadas até chegar em 500 g, os grãos colhidos referentes as amostras e BT1, BT2, BT3 foram recebidos em sacos de papel, devidamente identificados, com aproximadamente 500 g.

Para extração do Al foi seguido o mesmo método utilizado nas amostras referente a Safra 2016/17 item 3.2.2.1.

3.2.3 Preparo e análises dos insumos

As análises das amostras dos insumos, foram realizadas em duplicata, os preparos para as análises por ICP-OES, foram realizados no laboratório de Análise Instrumental da UFPR – Bloco de Química - Setor Palotina.

O limite de quantificação (LQ) estabelecido de acordo com as medições realizadas foi de 0,005 mg/kg.

3.2.3.1 Safra 2016/17 - amostras CD1-CD2-CD3-CD4-CD5

As amostras dos insumos (fungicida, herbicida, inseticida, fertilizante e calda do tratamento), referente a Safra de 2016/17, foram amostradas em frascos de 50 ml de polietileno e devidamente identificados.

A extração ácida via úmida do Al das amostras dos insumos (fungicida, herbicida, inseticida, calcário e calda do tratamento) utilizados na safra 2016/17, foi realizada baseada no método utilizado por Shomar (2006), onde foram pesadas aproximadamente 1 g de amostra (como a maioria das amostras eram líquidas, e não foram liofilizadas como no método original, foi necessário a ajuda de um conta gotas), após foram transferidas para um tubo a ser utilizado no bloco digestor, foi adicionado 10 ml de ácido nítrico 65 %, e deixado desgaseificar por 24 horas, no dia seguinte o bloco digestor foi ligado elevando a temperatura de 10 em 10°C até chegar em 50 °C, mantendo por 30 minutos, depois para 160 °C por 3 h, após o resfriamento, as soluções foram diluídas com água Milli-Q em balões volumétricos de 50 ml, depois filtradas através de filtros de membrana de tamanho de poro de 0,45 µm e transferidos frascos de polietileno de 100 ml para análise.

A extração do Al para a amostra do fertilizante inorgânico foi realizada baseada no método EPA 3050B (SW-846), (USEPA,1996), onde transferiu-se 1 g de amostra para um erlenmeyer de 125 ml acrescentou-se 10 ml de água e 10 ml de HCl concentrado para cada grama de amostra tomada, cobriu-se com vidro de relógio, levou-se a chapa de aquecimento com temperatura controlada e foi fervido até reduzir o volume a 2-3 ml (estado xaroposo), após este processo a amostra foi esfriada e adicionado 20 ml de água e 5 ml de HCl concentrado, fervida por mais 10 minutos e deixou-se esfriar e foi filtrada em papel de filtro de porosidade, transferido para balão volumétrico de 100 ml diluição.

3.2.3.1 Safra 2017/18 - amostras de fungicidas (FG1-FG2-FG3-FG4-FG5-FG6), herbicidas (HB1-HB2-HB4-HB5), inseticidas (IS1-IS2-IS3-IS4), corretivo agrícola (CR1)

Devido aos resultados positivos para a presença de Al nos insumos da Safra 2016/17, decidiu-se realizar uma maior amostragem, dos principais produtos liberados e utilizados na cultura do trigo (seis amostras de fungicidas, cinco amostras de herbicidas, quatro amostras de inseticidas, e uma amostra de calcário), as amostragens foram realizadas em frascos de 50 ml de polietileno devidamente identificados.

A extração do Al das amostras dos insumos (fungicidas, herbicidas, inseticidas e adubo) utilizados na safra 2017/18, foi realizada conforme o método utilizado na Safra 2016/17 (Item 3.2.3.1).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 RESULTADOS DAS ANÁLISES DE SOLOS

4.1.1 Safra 2016/17 - amostras CDS1 e CDS2

As amostras de solo referentes a safra 2016/17 nas profundidades de 0-10 cm e 10-20 cm e apresentaram pH abaixo de 5, a redução do pH do solo pode diminuir a disponibilidade dos micronutrientes Cl, Mo e B e dos macronutrientes, aumentando a solubilidade de Al^{3+} .

TABELA 1 – DETERMINAÇÃO DOS VALORES DE pH EM $CaCl_2$ E ALUMÍNIO TROCÁVEL Al^{3+} ($cmol_c\ dm^{-3}$) POR TITULOMETRIA (n=3), EM SOLOS DO TIPO LATOSSOLO VERMELHO DISTROFÉRRICO EM FUNÇÃO DAS PROFUNDIDADES 0-10 E 10-20 cm.

IDENTIFICAÇÃO	PROFUNDIDADE (cm)	pH ($CaCl_2$)	Al^{3+} ($cmol_c\ dm^{-3}$)
CDS1	0-10	4,34 ±0,096	0,16 ±0,009
CDS2	10-20	4,31 ±0,116	0,15 ±0,016

FONTE: o autor (2018).

Os resultados obtidos para o pH dos solos indicam que os mesmos podem ser naturalmente ácidos, o que segundo Kochian (1995) propicia a presença de Al, (mesmo que em baixos níveis) em ambas as amostras, a reação ocorre devido a atuação do H^+ sobre os minerais, liberando íons de Al^{3+} retidos pelas cargas negativas das partículas de argila do solo, Sobral et al. (2015), identificou que quando os valores são $<0,5\ cmol_c\ dm^{-3}$ podem ser considerados baixos, não causando efeitos adversos as plantas.

Zambrosi et al. (2007) avaliaram o efeito da calagem e gessagem nos teores de Al^{3+} , Al trocável + não trocável e Al não trocável em amostras de latossolo cultivado em SPD, e evidenciaram que o nível de Al não trocável predomina nos solos e que mesmo em condições de elevada acidez em todos os solos analisados os teores de Al trocável foram baixos.

4.1.2 Safra 2017/18 - amostras MT1-MT2-MT3

TABELA 2 – ATRIBUTOS DOS SOLOS, AMOSTRAS MT1 (A, B, C), MT2 (A, B, C) E MT3 (A, B, C) AMOSTRADAS NAS PROFUNDIDADES DE 0-10,10-20 E 20-40 CM – (n=1)

IDENTIFICAÇÃO	Profundidade (cm)	pH H ₂ O	Matéria Orgânica (M.O) (%)	Alumínio (Al ³⁺)	Cálcio (Ca ²⁺)	Magnésio (Mg ²⁺)	Acidez Potencial (H+Al)	Capacidade de Troca Catiônica (CTC)	Saturação		Mn	Zn	Cu	P	
									Bases	K ⁺					
									%						
									cmol _c dm ⁻³		mg/dm ³				
MT1 - A	0-10	5,35	44,33	0	9,45	1,80	4,84	17,22	71,90	0	1,13	123	4,9	7,5	18,0
MT1 - B	10-20	5,22	42,99	0	9,68	1,83	5,18	17,52	70,43	0	0,83	78,5	2,37	7,36	7,28
MT1 - C	20-40	5,82	47,69	0	5,70	2,92	3,79	12,97	70,77	0	0,55	52,9	4,35	3,6	7,02
MT2 - A	0-10	5,28	47,35	0	4,53	1,86	5,10	12,00	57,48	0	0,51	45,2	4,11	4,31	5,44
MT2 - B	10-20	5,12	36,61	0	3,80	1,20	4,92	10,10	51,28	0	0,18	29,3	1,7	5,81	1,91
MT2 - C	20-40	5,32	40,64	0	9,80	2,01	4,67	17,09	72,67	0	0,61	101	2,7	9,0	4,65
MT3 - A	0-10	4,21	29,55	1,0	1,61	0,72	9,47	12,02	21,19	28,20	0,21	18,3	1,42	6,44	7,69
MT3 - B	10-20	4,30	43,32	1,1	2,60	1,02	9,91	13,76	27,96	22,24	0,23	25,2	5,32	4,6	7,26
MT3 - C	20-40	4,57	49,70	0,3	4,68	1,50	8,41	14,97	43,83	5,06	0,39	39,5	5,43	3,56	30,1

FONTE: o autor (2018).

Os valores encontrados para o pH das amostras MT1 e MT2 foram >5 diminuindo a chance de ocorrer a presença de Al, as amostras MT3 (A, B e C) apresentaram presença de Al com concentrações de 1,0, 1,1 e 0,3 $\text{cmol}_e \text{ dm}^{-3}$ respectivamente (médio, alto e baixo), alguns resultados favorecem a presença de Al, como:

- Elevada acidez potencial que caracteriza o poder tampão de acidez do solo, dada pela soma da acidez trocável (íons H^+ e Al^{3+});

- A saturação por bases que variou de 21,19 a 43,83 o que segundo Ronquim (2010), está relacionado a solos distróficos (pouco férteis) $V\% < 50\%$, um índice $V\%$ baixo significa que há pequenas quantidades de cátions, como Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ , saturando as cargas negativas dos coloides e que a maioria delas está sendo neutralizada por H^+ e Al^{3+} , o solo nesse caso provavelmente será ácido, podendo até conter Al em nível tóxico às plantas;

- Alta saturação por Al variando de 5,06 a 28,2%;

- Baixa quantidade de Ca^{2+} que variou entre baixa (amostra A) e média da amostra média (amostra B);

Os valores apresentados nas amostras MT3 (A, B e C), de acordo com Sobral et al. (2015) indicam a necessidade de correção deste solo, fator que pode contribuir para maior disponibilidade de Al.

4.1.3 Safra 2017/18 - amostras BT1-BT2-BT3

As amostras de solo BT1, BT2, BT3, foram amostradas nas profundidades de 0-15 e 15-30 cm, na Tabela 3 abaixo pode-se verificar que as amostras BT2 - B e BT3 - B apresentaram concentrações de Al na profundidade de 15-30 cm:

TABELA 3 – ATRIBUTOS DOS SOLOS, AMOSTRAS BT1(A, B, C), BT2 (A, B, C), BT3 (A, B, C), AMOSTRADAS NAS PROFUNDIDADES DE 0-15,15-30 CM – (n=1)

IDENTIFICAÇÃO	Profundidade (cm)	pH H ₂ O	Matéria Orgânica (M.O) (%)	Alumínio (Al ³⁺)	Cálcio (Ca ²⁺)	Magnésio (Mg ²⁺)	Acidez Potencial (H+Al)	Capacidade de Troca Catiônica (CTC)	Saturação					Ind SMP*						
									S	B	Mg	Zn	Cu		P	K	Argila (%)			
				Cmolc dm ⁻³				Bases Al ³⁺ K ⁺					mg/dm ³							
								%												
BT1 -A	0-15	5,5	4,3	0	9,4	3	2,8	16	83	0	5	44	0,5	2,5	5,9	6	15	314	60,1	6,4
BT1 -B	15-30	5,9	2,8	0	10,1	3,3	3,1	17,1	82	0	3,5	44	0,5	2,3	0,9	1	6	233	68,2	6,3
BT2 -A	0-15	5	2,6	0	5	1,5	5,5	12,3	55	0	2,9	13	0,5	27	3,7	12	4	141	63,2	5,8
BT2 -B	15-30	5	1,9	0,2	4	1,2	3,5	8,9	61	4	2,9	27	0,7	28	2,4	14	4	101	78,8	6,2
BT3 -A	0-15	5,7	4,3	0	8	1,8	3,9	13,9	72	0	1,4	24	0,7	15	12	18	14	77	42	6,1
BT3 -B	15-30	4,9	2,8	1,5	2,8	1	6,2	10	39	28	0,8	18	0,3	5,2	9,7	21	4	33	50,7	5,7

*Ind SMP – Índice Shoemaker, Mac lean e Pratt (criadores do método), poder tampão do solo.

FONTE: o autor (2018).

As amostras BT2-B e BT3-B apresentaram concentração de Al, assim como na amostra MT3 (A, B e C) a presença do Al provavelmente deve-se ao baixo valor do pH e demais fatores que também influenciaram a na amostra MT3 (A, B e C).

Segundo Ronquim (2010), quando a argila se decompõe, ocorre liberação do Al^{+3} das camadas octaédricas, assim produzido pode permanecer na superfície em forma trocável (deslocando H^+ dos sítios de adsorção do solo) ou passar para a solução do solo.

Na safra 2017/18 as amostras com maior potencial de liberação de Al foram MT3(A, B e C), e BT2(B) e BT3 (B), a maior proporção e atividade na solução dos solos, provavelmente está relacionado com à presença de elevados teores desse elemento na fase sólida, falta de tratamento com calcário, a mineralogia da fração argila dos mesmos, como exemplo as esmectitas e, ou, vermiculitas com hidróxi-Al entrecamadas, a composição dos minerais da fração argila pode estar relacionada com os teores de alumínio nos solos (Cunha et al., 2014).

4.2 ANÁLISES DE PLANTAS E GRÃOS

4.2.1 Safra 2016/17 - amostras das plantas CT1-CT2-CT3-CT4

Recorrendo à espectrometria de emissão atômica ICP-OES, após digestão nitro-perclórica, foi possível determinar a presença Al nas amostras das plantas (raiz, colmo, folha e espiga) referente as quatro cultivares analisadas da Safra 2016/17, conforme Tabela 4.

TABELA 4 – CONCENTRAÇÃO DE ALUMÍNIO EM PLANTAS DE TRIGO DA ESPÉCIE *Triticum aestivum* L. (RAIZ, COLMO, FOLHA E ESPIGA) (n=2) - MÉDIA ± DESVIO PADRÃO ($mg\ kg^{-1}$)

AMOSTRA	RAIZ	COLMO	FOLHA	ESPIGA
	Alumínio ($mg\ kg^{-1}$)			
CT1	3239 ± 15,41	428 ± 1,12	473 ± 2,51	399 ± 1,40
CT2	4754 ± 24,78	354 ± 0,27	473 ± 2,87	409 ± 1,48
CT3	3495 ± 34,04	428 ± 7,67	431 ± 4,46	384 ± 1,78
CT4	3467 ± 14,70	420 ± 4,48	482 ± 3,35	415 ± 1,21

LQ: 0,050 mg/kg.

FONTE: o autor (2018).

A maior concentração evidenciada está nas raízes, variando de 3239 a 4754 mg kg⁻¹, este fator está relacionado ao contato direto com a solução dos solos e aos mecanismos de tolerância, nos colmos, folhas e espigas a quantidade translocada para a parte aérea foi baixa, evidenciando a importância dos mecanismos que atuam nas raízes.

Cruz et al. (1967) ao analisar o trigo *Triticum vulgare L.* em solução nutritiva evidenciou a presença de Al nas folhas, hastes e raízes, e mesmo nas soluções com 0,0 ppm, nas folhas obtiveram 55 ppm, nas hastes 102 ppm e nas raízes 49 ppm, e em outras concentrações de solução os valores obtidos variaram com níveis máximos de 357 a 4470 ppm.

Salvador et al. (2000) através de seu estudo com goiabeiras, também observou que o maior conteúdo de Al ficou concentrado nas raízes, o acúmulo nas folhas foi de três vezes mais ao tratamento-testemunha, já o conteúdo do caule não foi influenciado significativamente.

Masaoka et al. (2002) avaliaram a resposta à aplicação de Al entre uma planta tolerante a (*Brachiaria ruziziensis*), e duas cultivares de cevada (*Hordeum vulgare L.*), determinado pela técnica de espectrometria de massa com aceleradores (AMS), utilizando o marcador ²⁶Al, onde evidenciaram que o Al acumula nos núcleos principalmente em comparação com as mitocôndrias ou cloroplasto e a *Brachiaria* tolerante acumula cinco a três vezes mais de Al nos núcleos e mitocôndrias, respectivamente, do que as cultivares de cevada e sem afetando o crescimento da biomassa.

Fatores como estágio de desenvolvimento da planta, tempo de exposição e as diferentes espécies químicas interferem nos teores dos elementos nas diferentes partes da planta (ALLOWAY, 1995).

4.2.2 Safra 2016/17 e 2017/18 - amostras dos grãos

4.2.2.1 Safra 2016/17 - amostras CT1-CT2-CT3-CT4

Conforme detalhado na Tabela 5 abaixo todas as amostras de grãos referentes a safra 2016/17 apresentaram Al, os níveis variaram de 69 a 116 mg kg⁻¹.

TABELA 5 – CONCENTRAÇÃO DE ALUMÍNIO EM GRÃOS DE TRIGO DA ESPECIE *Triticum aestivum* L. (n=2) – SAFRA 2016/17 MÉDIA ± DESVIO PADRÃO (mg kg⁻¹)

AMOSTRA	SEM TRATAMENTO	COM TRATAMENTO	GRÃOS COLHIDOS
	Alumínio (mg kg ⁻¹)		
CT1	116 ± 1,00	103 ± 0,53	81 ± 0,88
CT2	84 ± 0,74	84 ± 0,77	91 ± 0,65
CT3	98 ± 1,22	94 ± 1,35	80 ± 1,02
CT4	96 ± 0,58	69 ± 0,71	86 ± 1,29

LQ: 0,050 mg/kg

FONTE: o autor (2018).

Öborn, Jansson e Johnsson (1995), analisaram a palha e os grãos de trigo e obtiveram os valores de 1,8 e 11,8 mg kg⁻¹, valores bem abaixo do encontrado na safra 2016/17.

Ekholm et al. (2007) avaliaram a farinha de trigo comum e orgânica que apresentou 0,5 e 0,4 mg/100 g de matéria seca, neste estudo evidenciaram que os níveis de Al aumentaram em 30 anos.

Wieteska e Drzewińska (1999) avaliaram a farinha de trigo e obtiveram resultados entre 2,0 - 9,1 mg kg⁻¹, já Mueller et al. (1998), analisaram semolina, farinha de trigo, pão branco e biscoito que apresentaram resultados de 3,8,4,1,6,7 e 22 mg kg⁻¹ respectivamente.

Scancar, Stibilj e Milacic (2004) ao avaliarem amostras de trigo e comida infantil encontraram os valores de 6 mg kg⁻¹ e 4 mg kg⁻¹ respectivamente.

Considerando o consumo anual de farinha de trigo do ano de 2017 (40,62 kg per capita, 111 gramas por dia), com a média de Al apresentado nos grãos colhidos 83,28 mg kg⁻¹, podemos estipular um consumo diário de Al através da ingestão de farinha de trigo (considerando uma extração de farinha de 75%) de aproximadamente de 0,009 mg kg⁻¹ por dia ou 0,063 mg kg⁻¹ semanal, provavelmente o valor estipulado pela JEFCA (2 mg de Al/ kg de peso corporal o valor de PTWI - Ingestão Semanal Tolerável Provisória) seja atendido.

4.2.2.2 Safra 2017/18 - amostras MT1-MT2-MT3

As amostras MT1, MT2 e MT3 referentes a Safra 2017/18 apresentaram concentrações de Al diferentes entre si, mesmo sendo de uma mesma variedade, conforme Tabela 6 abaixo:

TABELA 6 – CONCENTRAÇÃO DE ALUMÍNIO EM GRÃOS DE TRIGO DA ESPECIE (*Triticum aestivum* L.) (n=2) - SAFRA 2017/18 (MÉDIA ± DESVIO PADRÃO EM mg/kg⁻¹)

AMOSTRA	MT1	MT2	MT3
Alumínio (mg kg ⁻¹)			
	52,01 ±3,12	<LQ	112,34 ±1,56

LQ: 0,050 mg/kg.

FONTE: o autor (2018).

A amostra MT1 apresentou 52,01 mg kg⁻¹, a amostra MT2 não apresentou Al e a amostra MT3 obteve 112,34 mg kg⁻¹, os resultados acima estão de acordo com os obtidos por Sneddon et. al. (2017), que detectaram a presença de Al nas amostras de trigo, variando de 3,9 a 207 mg kg⁻¹.

4.2.2.3 Safra 2017/18 - amostras BT1-BT2-BT3

Assim como evidenciado nas demais amostras referentes a Safra 2017/18 as amostras BT1, BT2 e BT3 apresentaram concentrações de Al diferentes entre si, mesmo sendo de uma mesma variedade, conforme Tabela 7.

TABELA 7 - CONCENTRAÇÃO DE ALUMÍNIO EM GRÃOS DE TRIGO DA ESPECIE (*Triticum aestivum* L.) (n=2) - SAFRA 2017/18 (MÉDIA ± DESVIO PADRÃO EM mg/kg⁻¹)

AMOSTRA	BT1	BT2	BT3
Alumínio (mg kg ⁻¹)			
	0,56 ±0,74	184,69 ±2,10	<LQ

LQ: 0,050 mg/kg.

FONTE: o autor (2018).

Martins et al. (2015) analisaram através de ICP- OES amostras de farinha de trigo branca, farinha de trigo integral e grãos de trigo moído e obtiveram os valores

de 6,2, 12,40 e 34,72 mg kg⁻¹, respectivamente, evidenciando que a concentração diminuiu em função da moagem.

4.2.2.4 Fator de translocação raiz x planta - safra 2016/17

O cálculo do Fator de Translocação (FT = teor na parte aérea / teor nas raízes) foi utilizado para conhecer a capacidade que as variedades possuem em translocar o Al da raiz à parte aérea das plantas Marchiol et al. (2004), nas amostras analisadas os valores de FT variaram de 0,26 a 0,40, conforme Tabela 8.

TABELA 8 – FT- FATOR DE TRANSLOCAÇÃO DE ALUMÍNIO NAS AMOSTRAS REFERENTE A SAFRA 2016/17

FT- FATOR DE TRANSLOCAÇÃO %			
Amostras			
CT1	CT2	CT3	CT4
0,40	0,26	0,36	0,38

FONTE: o autor (2018).

Os valores dos FT solo-planta evidenciados nas variedades de Trigo referente a safra 2016/17, indicam a transferência, absorção e translocação do Al desde o solo para as raízes e posteriormente para a parte aérea das espécies.

Esta condição indica que parte do Al do solo estava biologicamente disponível de forma específica para que estas variedades pudessem absorver, e posteriormente translocar para a parte aérea somente uma fração do conteúdo total deste elemento que estava disponível para as plantas.

O Al tem propriedade anfótera e pode atuar como cátion em meio ácido e como ânion em meio básico, sendo o pH o principal fator que controla a sua disponibilidade no solo e conseqüentemente para a planta (MALAVOLTA,1980).

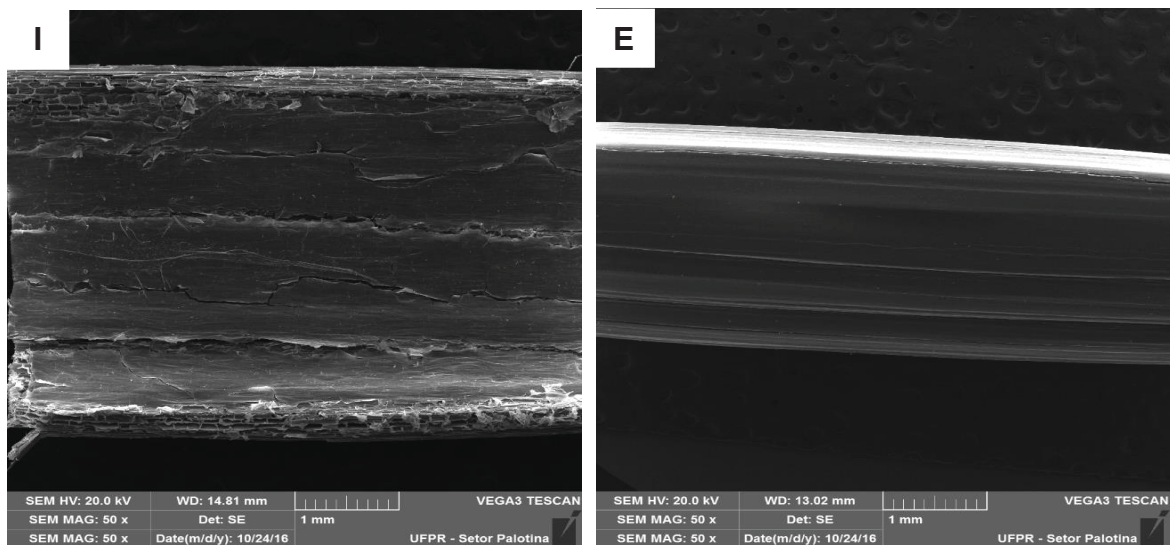
Segundo Arduini et al. (1996), o transporte radial de metais na raiz, sobretudo apoplástico (transporte por difusão, não passa pelas membranas), é controlado pela absorção de metais da rizosfera e acúmulo desses nas raízes, conservando suas funções e integridade, sendo então, vistos como artifícios dos quais o sistema radicular pode contribuir, com a baixa translocação para a parte aérea.

4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV-EDS)

4.3.1 MICROGRAFIAS E EDS DOS COLMOS – AMOSTRAS CT1-CT2-CT3-CT4

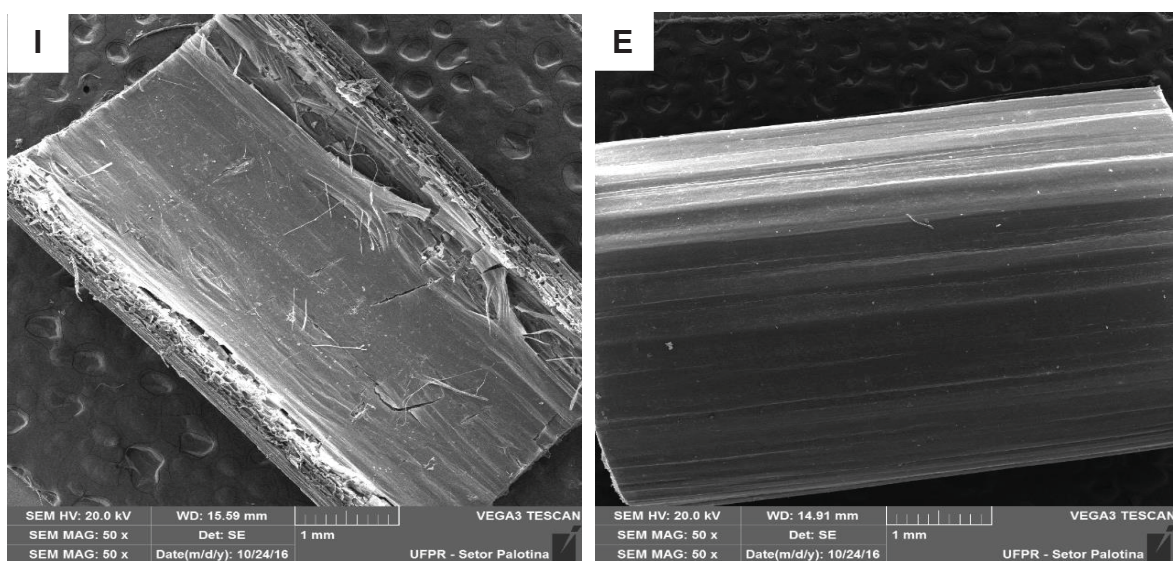
As micrografias das amostras dos colmos CT1, CT2, CT3, CT4 foram obtidas por MEV foram realizadas na parte interna e externa, conforme figuras abaixo:

FIGURA 6 – MICROGRAFIAS DOS COLMOS DA AMOSTRA CT1 OBTIDAS POR MEV.



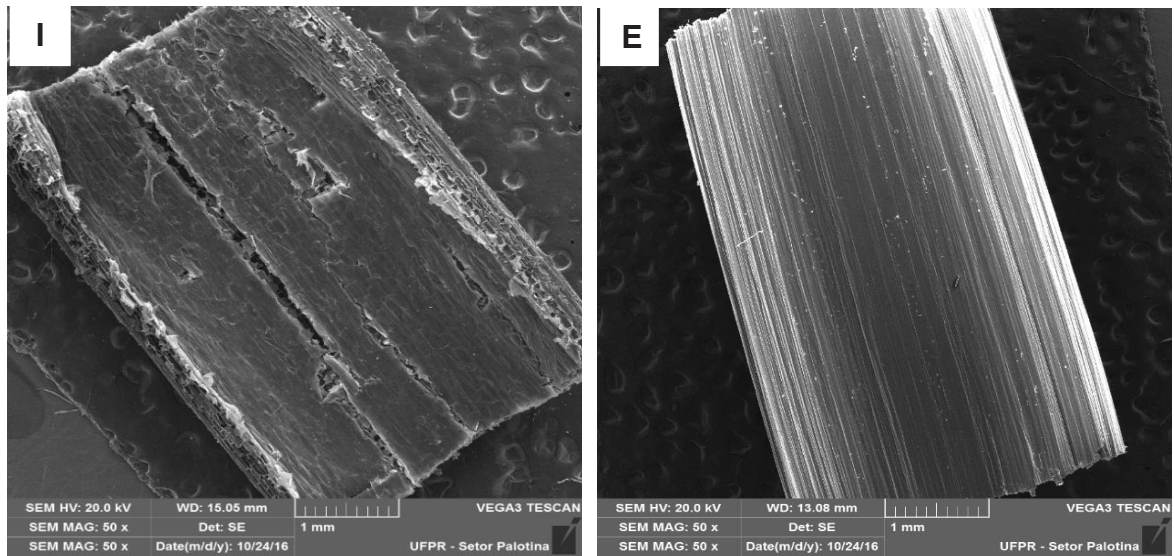
FONTE: o autor (2018).

FIGURA 7 – MICROGRAFIAS DOS COLMOS DA AMOSTRA CT2 OBTIDAS POR MEV.



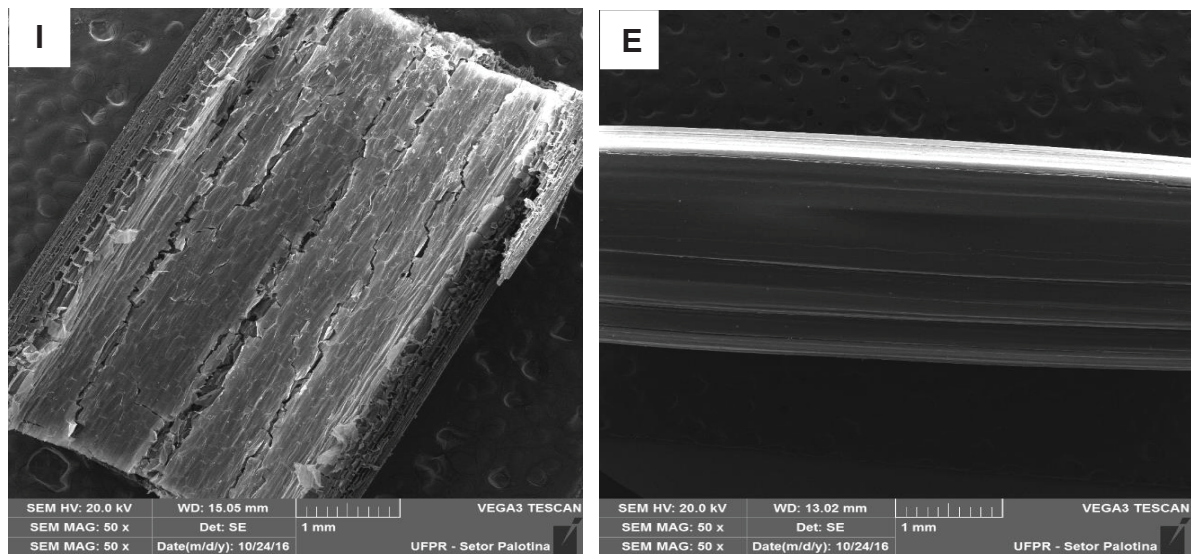
FONTE: o autor (2018).

FIGURA 8– MICROGRAFIAS DOS COLMOS DA AMOSTRA CT3 OBTIDAS POR MEV.



FONTE: o autor (2018).

FIGURA 9– MICROGRAFIAS DOS COLMOS DA AMOSTRA CT4 OBTIDAS POR MEV.



FONTE: o autor (2018).

O teor de Al nas amostras dos colmos determinado pela análise de EDS acoplado ao MEV estão dispostos na (TABELA 9).

TABELA 9: EDS DOS COLMOS PARA AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DE ALUMÍNIO REFERENTE A SAFRA 2016/17

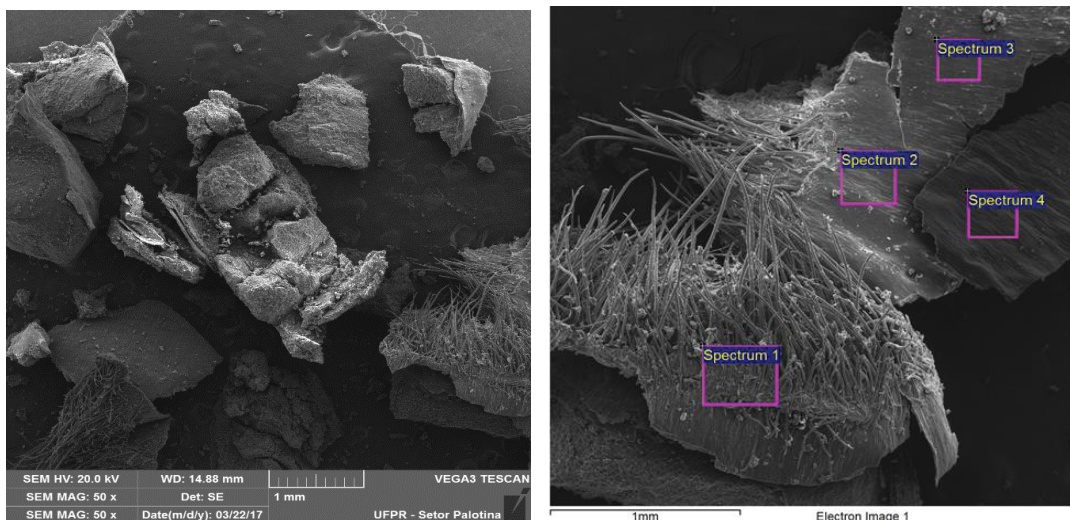
Alumínio - Massa %				
COLMO	AMOSTRA CT1	AMOSTRA CT2	AMOSTRA CT3	AMOSTRA CT4
P.INTERNA	ND	ND	ND	ND
P.EXTERNA	15,9	ND	ND	ND

FONTE: o autor (2018).

Por meio da análise de EDS foi possível verificar semi-quantitativamente a presença de Al nas amostras dos colmos referente a Safra 2016/17, os resultados foram negativos para a maioria das amostras, somente a amostra CT1 (parte interna) apresentou o resultado de 15,9% em massa, contrariando os resultados obtidos através nas análises em ICP-OES, onde os resultados foram positivos para todas as amostras variando de 354 a 427 mg kg⁻¹, a diferença entre os métodos provavelmente deve-se a amostragem, como na análise de MEV-EDS, foi analisado somente uma pequena parte de um único colmo, a amostra não se torna representativa, ao contrário das amostras analisadas em ICP-OES onde vários colmos são moídos e passam por um processo de extração via úmida.

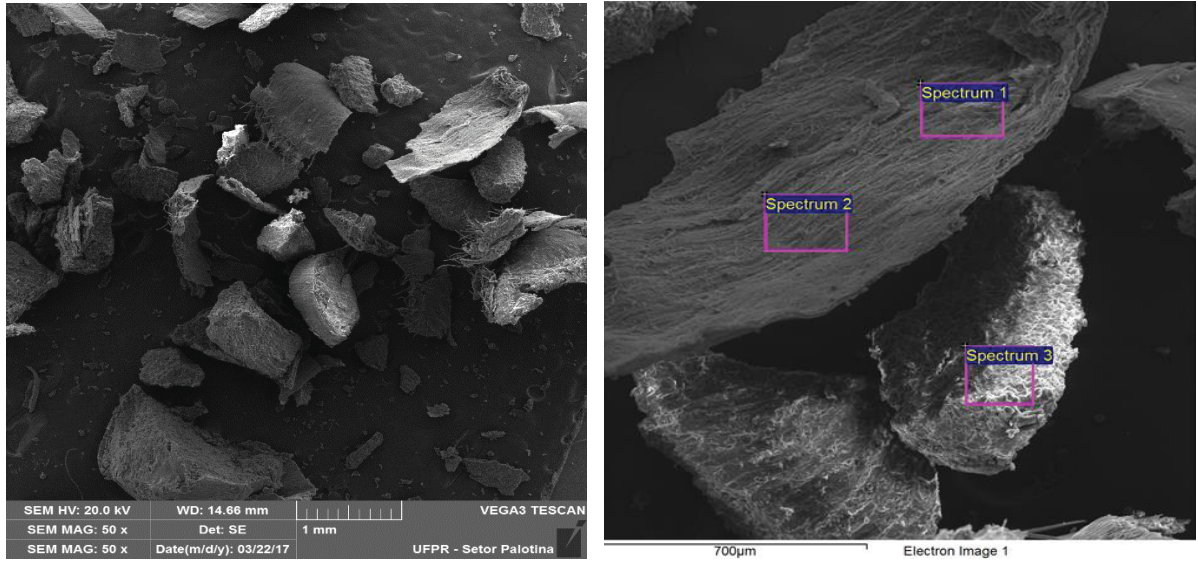
4.3.2 MICROGRAFIAS E EDS DOS GRÃOS MOÍDOS – AMOSTRAS CT1-CT2-CT3-CT4

FIGURA 10 – MICROGRAFIAS DA AMOSTRA CT1 OBTIDAS POR MEV.



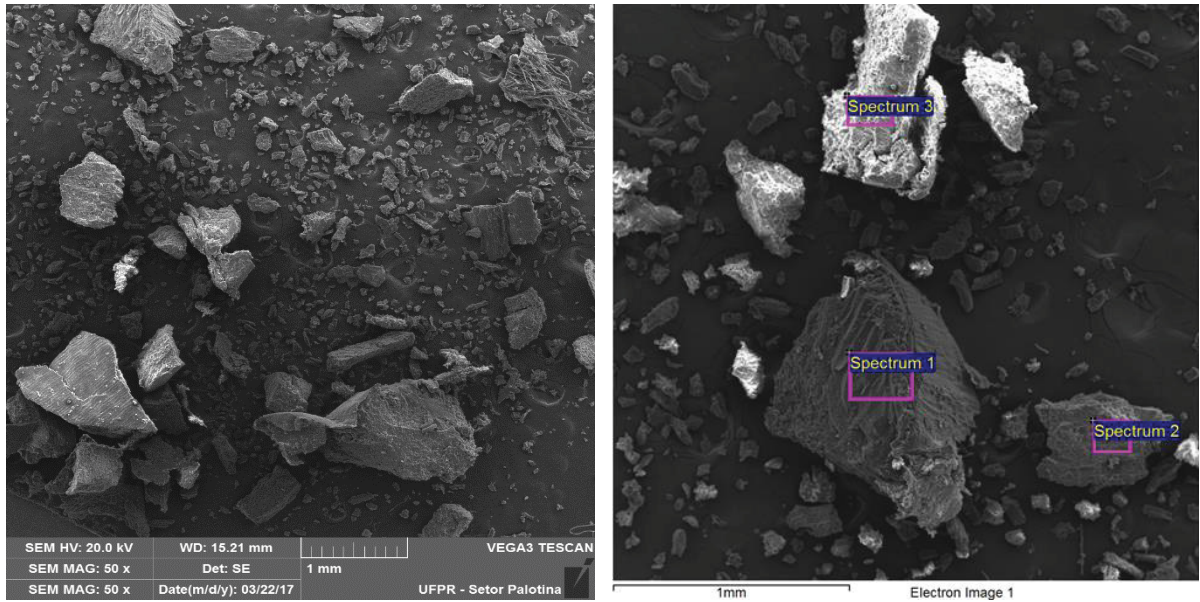
FONTE: o autor (2018).

FIGURA 11 – MICROGRAFIAS DA AMOSTRA CT2 OBTIDAS POR MEV.



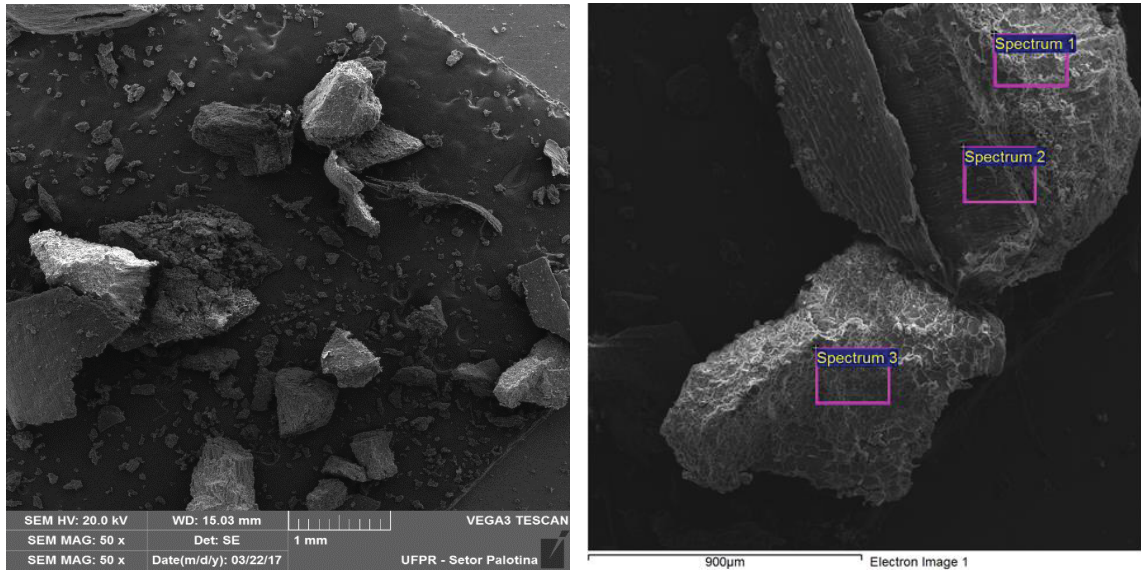
FONTE: o autor (2018).

FIGURA 12 – MICROGRAFIAS DA AMOSTRA CT3 OBTIDAS POR MEV.



FONTE: o autor (2018).

FIGURA 13 – MICROGRAFIAS DA AMOSTRA CT4 OBTIDAS POR MEV.



FONTE: o autor (2018).

O teor de Al nas amostras dos grãos moídos determinado pela análise de EDS acoplado ao MEV estão dispostos na Tabela 10.

TABELA 10: EDS DOS GRÃOS MOÍDOS PARA AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DE ALUMÍNIO REFERENTE A SAFRA 2016/17

Alumínio - Massa %				
GRÃOS MOÍDOS	AMOSTRA CT1	AMOSTRA CT2	AMOSTRA CT3	AMOSTRA CT4
AM.1	ND	0,23	1,44	ND
AM.2	0,08	ND	0,07	0,21

FONTE: o autor (2018).

De acordo com os dados obtidos, os valores médios de Al encontrados nas amostras dos grãos de trigo moídos referente a Safra 2016/17 variaram de 0,08 a 1,44% em massa, na técnica de ICP-OES, foi possível evidenciar a presença de Al em todas as amostras onde os resultados variaram de 80 a 91 mg kg⁻¹, diferente das amostras dos colmos onde apenas uma parte foi analisada, as amostras dos grãos de trigo moído tiveram uma maior representatividade, da amostra total.

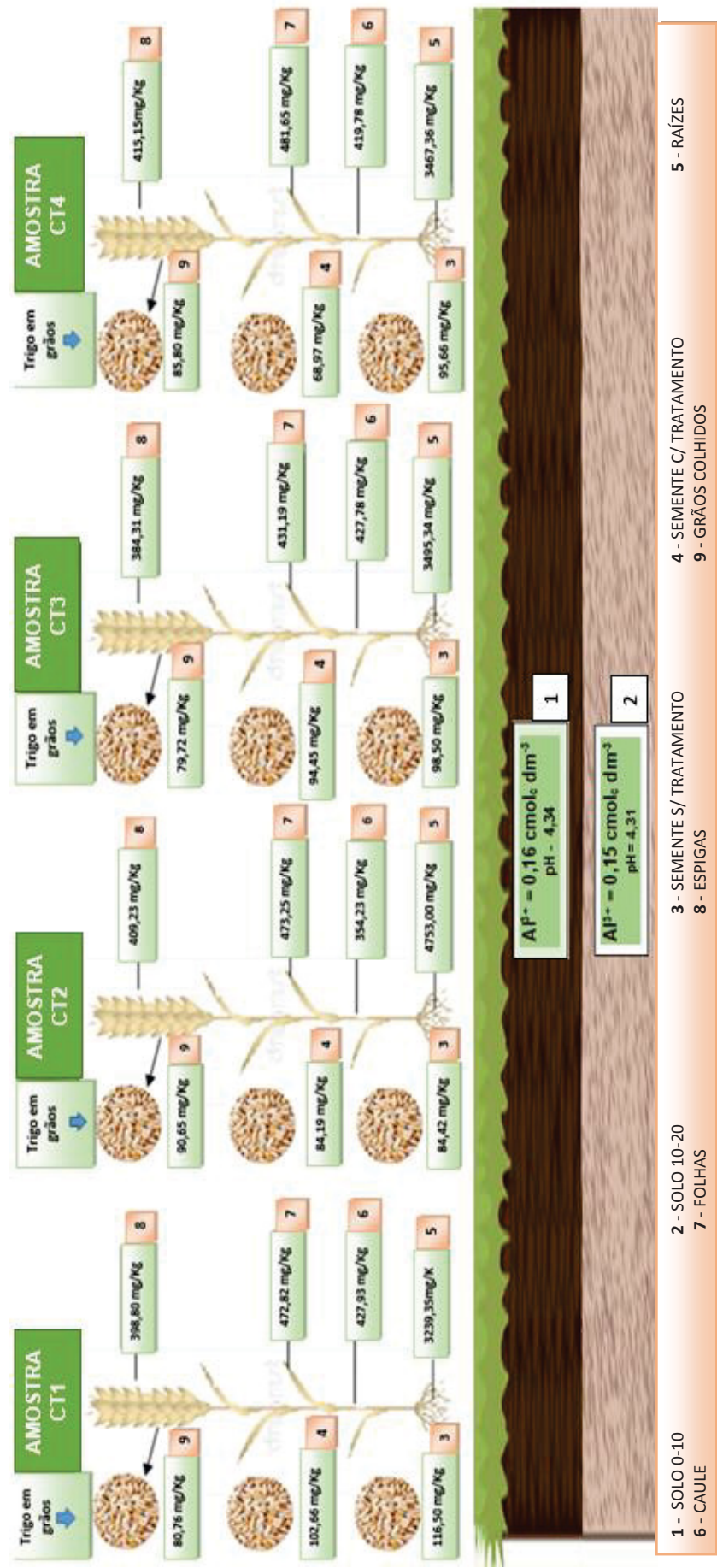
Andrade et al. (2012), ao realizar avaliação através de MEV-EDS da presença de sílica em folha bandeira de trigo, evidenciou traços de Al, o mesmo atribui a presença deste elemento à contaminação ambiental.

Na análise de MEV-EDS por mais que houve êxito em alguns casos e foi possível identificar a presença de Al, por ser uma análise semiquantitativa e de uma pequena fração das amostras, não foi possível estabelecer uma correlação com os resultados de ICP-OES.

4.4 DISTRIBUIÇÃO DO ALUMÍNIO NOS SOLOS, PLANTAS E GRÃOS

4.4.1 Relação solo x planta safra 2016/17 - amostras CT1-CT2-CT3-CT4

FIGURA 14: CONCENTRAÇÕES DE ALUMÍNIO NAS AMOSTRAS CT1, CT2, CT3, CT4 REFERENTES A SAFRA 2016/17.



FONTE: o autor (2018).

Na figura 14 acima é possível verificar a presença de Al em toda a cadeia desde o solo até os grãos colhidos, os maiores volumes encontram-se nas raízes, onde os valores variaram de 3239,35 a 4753 mg kg⁻¹, uma hipótese para maior concentração de Al nas raízes, é que as mesmas são capazes de reter quantidades significativas de elementos, e simultaneamente restringir a translocação para a parte aérea (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE ,2007).

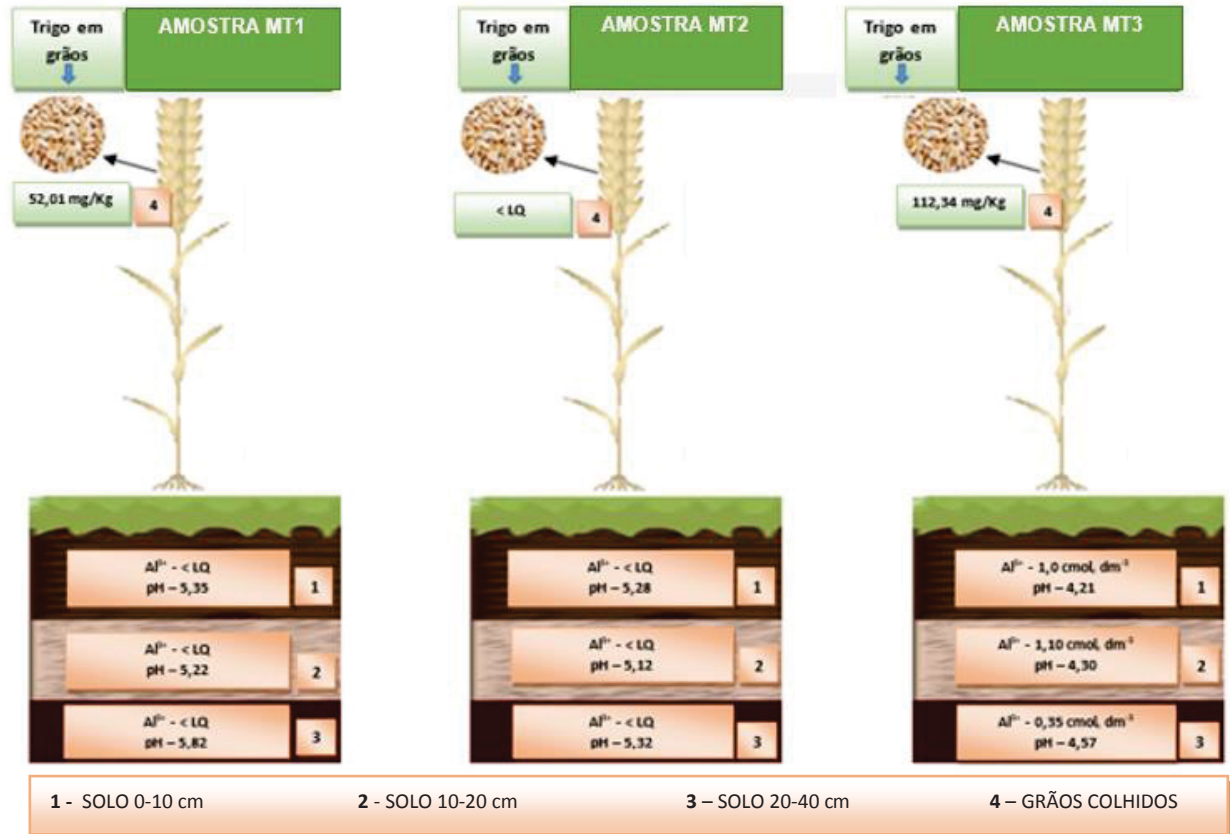
As quatro amostras analisadas são de cultivares distintas, porém foram produzidas em campo experimental nas mesmas condições, o que pode contribuir para os níveis de Al não apresentarem diferença significativa entre si, devido ao solo e o manejo em geral ser o mesmo (sistema de plantio, época de semeadura, colheita, utilização de insumos e aplicações), ao comparar o valor de Al no solo com os valores obtidos nas plantas, evidenciamos uma diferença de concentração considerável.

As amostras CT1 e CT4 não tiveram a relação com o Al definida, já a cultivar CT3 é definida como moderadamente resistente e a cultivar CT2 como moderadamente susceptível ao Al, fatores que podem interferir nas quantidades armazenadas de Al nos grãos, visto que o comportamento é diferente entre elas.

Entre as quatro amostras avaliadas a CT2 demonstrou maior acumulação de Al em suas raízes e nos grãos colhidos em relação à semente, fator este que pode estar vinculado com o comportamento susceptível desta cultivar ao Al.

4.4.2 Relação solo x planta safra 2017/18 - amostras MT1-MT2-MT3

FIGURA 15: CONCENTRAÇÕES DE ALUMÍNIO NAS AMOSTRAS MT1, MT2, MT3 REFERENTE A SAFRA 2016/17.

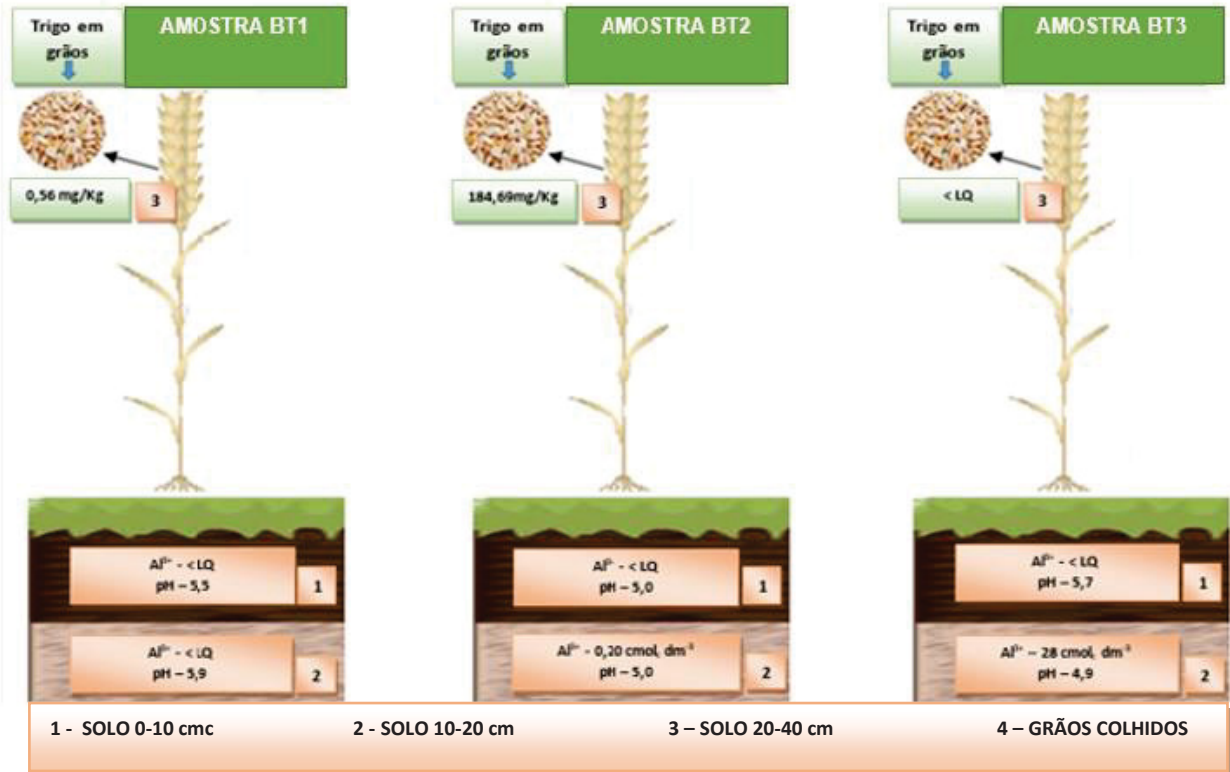


FONTE: o autor (2018)

As amostras MT1, MT2, MT3 referem-se a uma mesma cultivar, porém foram amostradas em diferentes localidades, é possível observar que o comportamento do Al é diferente em cada uma delas, a amostra MT1 não apresentou Al nos solos, porém foi obtido o valor de 52,01 mg kg⁻¹ nos grãos colhidos, a amostra MT2 (solos e grãos colhidos) não apresentou Al, já a amostra MT3 apresentou Al no solo (0,35 a 1,1 cmol_c dm⁻³), provavelmente devido ao pH que variou de 4,21 a 4,57 e também nos grãos colhidos onde a concentração foi de 112,34 mg kg⁻¹.

4.4.3 Relação solo x planta safra 2017/18 - amostras BT1-BT2-BT3

FIGURA 16: CONCENTRAÇÕES DE ALUMÍNIO NAS AMOSTRAS 1 W, 2 A E 3 SL REFERENTE A SAFRA 2016/17.



FONTE: o autor (2018)

Assim como evidenciado nas amostras MT1, MT2, MT3 o comportamento do Al nas amostras BT1, BT2, BT3 apresentou variações, a amostra BT1 não apresentou Al nos solos, porém foi obtido o valor de $0,56 \text{ mg kg}^{-1}$ nos grãos colhidos, a amostra BT2 apresentou $0,20 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ na profundidade de 10-20 cm, e $184,69 \text{ mg kg}^{-1}$ nos grãos colhidos, já a amostra BT3 apresentou um valor alto de Al ($28 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$) na profundidade de 10-20, porém nos grãos colhidos não foi detectado.

Wahsha et al. (2014), evidenciou a presença de Al nas sementes do trigo $67,06 \text{ mg kg}^{-1}$, nos brotos $113,9 \text{ mg kg}^{-1}$ e nas raízes 4383 mg kg^{-1} , assim como evidenciado neste trabalho as quantidades foram bem menores nos grãos em relação as outras partes da planta, principalmente as raízes.

A relação entre a ausência de Al nos grãos colhidos, e presença nos solos, ou mesmo ao contrário, deve-se a questões de disponibilidade e especiação química do Al.

4.5 ALUMINIO EM INSUMOS AGRÍCOLAS

4.5.1 Safra 2016/17 - amostras CD1-CD2-CD3-CD4-CD5.

TABELA 11 - PRESENÇA DE Al (mg Kg⁻¹) EM INSUMOS UTILIZADOS NO ESTUDO DE CASO DA SAFRA 2016/17.

AMOSTRA	CLASSE	RESULTADO (mg kg ⁻¹) ± Desvio Padrão
CD1	Fungicida sistêmico do grupo triazol	131 ±0,287
CD2	Inseticida sistêmico do grupo neonicotinoide (Imidacloprido) + inseticida de contato e ingestão do grupo metilcarbamato de oxima (Tiodicarbe).	106 ±0,981
CD3	Herbicida não seletivo, de ação sistêmica do grupo químico glicina substituída.	59 ±4,793
CD4	Fertilizante Inorgânico	1833 ±12,848
CD5	Calda do tratamento de sementes	60 ±1,763

LQ: 0,005 mg kg⁻¹

FONTE: o autor (2018)

Todas as amostras analisadas referentes aos insumos utilizados na Safra 2016/17, apresentaram Al em sua composição, a média entre as amostras foi de 431 mg kg⁻¹, sendo que a maior concentração foi encontrada na amostra do fertilizante 1833 mg kg⁻¹.

Elisha J. (2014), avaliou a concentração de metais em fertilizantes inorgânicos e a média de Al nas amostras foi de 44 mg kg⁻¹, sendo que uma das amostras registrou a maior concentração de Al de 110 mg kg⁻¹.

Segundo a Associação Internacional de Fertilizantes – IPA, (2018), no Brasil é aplicado em média 175,2 kg ha⁻¹ de fertilizantes e até 2022/23 a demanda global será de aproximadamente 200 milhões de toneladas (FAO,2018). Considerando a média de fertilizante aplicado (175 kg/ha), teremos depositado anualmente aproximadamente 160 g de Al por hectare.

No Paraná, de 2014 a 2017, a média de consumo de agrotóxicos foi de 239,8 toneladas/ano e o consumo médio de 6,4 kg ha⁻¹, já na cultura do trigo 10 kg ha⁻¹ (IBGE,2017).

Segundo Larcher (2004), nos solos, o teor de Al em média, é de 70 g kg⁻¹ de matéria seca, comparado aos valores encontrados nos insumos, a quantidade de Al depositada é mínima, porém cumulativa, podendo contribuir com a contaminação a longo prazo.

4.5.2 Safra 2017/18 - amostras de fungicidas (FG1-FG2-FG3-FG4-FG5-FG6), herbicidas (HB1-HB2-HB4-HB5), inseticidas (IS1-IS2-IS3-IS4), corretivo agrícola (CR1)

TABELA 12 – PRESENÇA DE AI (mg kg⁻¹) EM INSUMOS UTILIZADOS NA SAFRA 2017/18.

AMOSTRA	CLASSE-DESCRIÇÃO	RESULTADOS (mg kg ⁻¹) ± Desvio Padrão
FUNGICIDAS		
FG1	Fungicida sistêmico do grupo triazol	19 ±1,53
FG2	Fungicida mesostêmico e sistêmico dos grupos químicos Estrobilurina e Triazol	<LQ
FG3	Fungicida sistêmico	40 ±0,79
FG4	Fungicida sistêmico do grupo químico Triazol	<LQ
FG5	Fungicida sistêmico	82 ±2,01
FG6	Fungicida de ação sistêmica dos grupos químicos estrobilurina (piraclostrobina) e triazol (epoxiconazol)	35 ±0,46
HERBICIDAS		
HB1	Herbicida seletivo e sistêmico do grupo químico das Sulfonilurêias.	0,5 ±0,80
HB2	Herbicida não seletivo de ação sistêmica do grupo químico glicina substituída.	6,0 ±0,61
HB3	Herbicida seletivo, de ação sistêmica do grupo do Ácido Ariloxialcanoico.	3,95 ±0,47
HB4	Herbicida não seletivo, de ação sistêmica do grupo químico glicina substituída.	0,9 ±0,48
HB5	Herbicida não seletivo de ação total do grupo químico da homoalanina substituída. Glufosinato - Sal de Amônio.	10,0 ±0,62
INSETICIDAS		
IS1	Inseticida Fisiológico do Grupo Químico Benzoilurêia.	22,9 ±0,81
IS2	Inseticida sistêmico do grupo neonicotinoide (Imidacloprido) + inseticida de contato e ingestão do grupo metilcarbamato de oxima (Tiodicarbe).	10,7 ±1,51
IS3	Inseticida sistêmico de contato e ingestão dos grupos químicos neonicotinóide e piretróide.	145,8 ± 1,94
IS4	Inseticida de Contato e Ingestão.	<LQ
CALCÁRIO		
CR1	Corretivo Agrícola	62,0 ±1,61

LQ: 0,005 mg kg⁻¹

FONTE: o autor (2018).

A maioria dos insumos analisados na safra 2017/18 apresentaram presença de AI, os resultados das amostras de fungicidas variaram entre 19 a 82 mg kg⁻¹,

exceto as amostras FG2 e FG4 que não demonstraram presença de Al, as amostras de herbicidas apresentaram entre 0,5 a 10 mg kg⁻¹, a amostra de herbicida HB5 é hoje o único dessecante autorizado para a cultura do trigo e apresentou 10 mg kg⁻¹ de Al, este produto é utilizado antes da colheita, a orientação do fabricante quanto a carência é de 10 dias, porém dependendo das condições climáticas nem sempre o agricultor cumpri este prazo, os inseticidas apresentaram o valor de 11 a 146 mg kg⁻¹, a amostra IS4 não apresentou Al, já na amostra do corretivo a concentração foi de 62 mg kg⁻¹.

Em relação aos resultados obtidos nas Tabelas 11 e 12, a maioria dos resultados estão de acordo com os valores encontrados por Shomar (2006), onde os fungicidas analisados apresentaram resultados que variavam de 1 a 74 mg kg⁻¹, os herbicidas entre 60 a 37 mg kg⁻¹ e para o inseticida avaliado o resultado foi de 47 mg kg⁻¹, o fato é que com o crescente aumento do uso destes produtos, pode aumentar também a quantidade de Al depositada nos solos.

Após avaliar a Ficha de Inspeção e Segurança de Produto Químico (FISPQ) dos insumos analisados, é possível verificar que somente o princípio ativo é citado, onde na maioria dos casos corresponde de 20% à 40 % da composição total e que os tratados como “Outros ingredientes ou Ingredientes Inertes” que equivalem a cerca de 40 à 90% do produto não são especificados, este fato deixa em dúvida a verdadeira composição dos insumos, que a longo prazo pode contribuir para o aumento do Al nos solos e plantas.

Como ainda não está totalmente elucidada a questão dos efeitos do Al na saúde, a legislação brasileira vigente não contempla limites para o Al no trigo, ou nos insumos utilizados, no controle de fertilizantes os limites para metais tóxicos (arsênio, cádmio, chumbo, cromo e mercúrio) são estabelecidos através na Instrução Normativa SDA Nº 27, 05 de junho de 2006, que foi alterada pela IN SDA nº 7, de 12/04/2016, republicada em 02/05/2016, porém também não contempla o Al, dificultando controlar a contaminação que possa vir dos insumos agrícolas.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Na literatura consultada a presença de Al, em trigos ainda é pouco estudada, a maioria dos trabalhos visa entender quais os mecanismos de tolerância para o Al, não focando no acúmulo deste nos grãos, conseqüentemente nas farinhas que chegarão a mesa dos consumidores através de pães, massas, bolos e biscoitos.

Referente a safra 2016/17 foi possível evidenciar que as amostras de solos, plantas e grãos das quatro cultivares distintas apresentaram concentrações de Al aproximadas, visto que o manejo foi o mesmo para todas as amostras (solo, local, período, aplicações de insumos, precipitação pluviométrica, entre outros fatores).

Referente a safra 2017/18, observa-se que a presença de Al na cultura do trigo tem um comportamento irregular, e a quantidade absorvida pode variar em função do meio onde está inserido, do comportamento da cultivar em relação ao Al (capacidade de tolerar, absorver e translocar), tipo do solo (acidez, composição, localização) entre outros atributos detalhados acima, as informações sobre como ocorre o transporte do Al na planta, as inter-relações entre quelatização do Al pelos exsudatos das raízes, exclusão, absorção, acumulação nos vacúolos das raízes e folhas, ainda não estão totalmente elucidadas.

Os teores de Al encontrados nas plantas de trigo, nos grãos e nos insumos, demonstra a necessidade de estipular limites para a presença de Al em trigos e alimentos em geral, visto que vários estudos relacionam este contaminante com doenças neurodegenerativas, hepáticas, esqueléticas, risco de contaminação de lactentes entre outras, apesar de alguns autores relatarem controvérsias sobre seus riscos, é necessário um melhor entendimento por parte dos órgãos responsáveis sobre os efeitos deletérios à saúde, e quais as conseqüências do excesso de Al pode causar, visto que não é considerado um elemento essencial a saúde.

A ausência de legislação vigente para controlar os níveis de Al nos insumos, pode contribuir para a acumulação de Al nos solos e nas plantas a cada safra, com essa carga extra vem a necessidade de correção dos solos, bem como a aplicação de fertilizantes tende a aumentar, aumentando os custos de produção e trabalho.

Conforme evidenciado o Al está intrínseco na cultura do trigo, tanto nos solos, como nas plantas, sua fonte pode ser atribuída as atividades antropogênicas e as fontes geoquímicas, os processos de absorção, acúmulo, translocação, entre outros é complexo, sendo necessário um envolvimento multidisciplinar de

profissionais para elucidar como o Al se comporta em relação aos diferentes ambientes, cultivares e contaminações.

O trabalho realizado pode ser considerado pioneiro no assunto, a abordagem incluindo o acompanhamento desde os solos, passando pelas sementes, plantas, insumos e grãos colhidos, contribui para uma maior compreensão sobre a presença de Al no trigo, bem como, sobre seu mapeamento na planta e possíveis fontes de contaminação.

5.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Recomenda-se aperfeiçoar e oficializar o método de extração e análises dos insumos agrícolas para o Al, que segundo levantamento realizado, no Brasil não foram encontrados laboratórios credenciados que realizem este tipo de análise.

Para avaliar melhor a parcela de contribuição dos insumos na contaminação dos trigos por Al, recomenda-se realizar estudo em casa de vegetação, individualizado com cada grupo de insumos.

REFERÊNCIAS

ABAL. **Produção mensal**. Disponível em: <<http://abal.org.br/estatisticas/>>. Acesso em: 10 outubro 2018.

ABICHEQUER, A. D.; BOHNEN, H. **Eficiência de absorção, translocação e utilização de fósforo por variedades de trigo**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 22, n. 1, p. 21-26, 1998.

ABITRIGO. **Associação Brasileira de Indústria de Trigo**. Disponível em: <http://www.abitrigo.com.br/index.php?mpg=02.00.00> D. Acesso em 07/11/2018.

ADRIANO, D. C. **Trace elements in the terrestrial environment: biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals**. New York: Springer, 867 p., 2001.

ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. New York: Blackie Academic & Professional, 2 ed., p.368, 1995.

ALLOWAY, B.J. **Understanding our Environment: An Introduction to Environmental Chemistry and Pollution**, second ed. In: Harrison, R.M. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, p. 144–145, 1994.

AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; COSTA, L.M.; OLIVEIRA, C. & VELLOSO, A.C.X. **Metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v.16, n.2, p.271-276,1992.

AMARAL, A. S.; ANGHINONI, I.; HINRICHS, R.; BERTOL, I. **Movimentação de partículas de calcário no perfil de um cambissolo em plantio direto**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, v. 28, p. 359-367, 2004.

ANDRADE, F. A. de; ANDRADE, C. G. T. J.; MIGLIORANZA, E. **Detecção de sílica em folha bandeira de trigo**. Semina: Ciências, Londrina, v. 33, suplemento 1, p. 2555-2562, 2012.

ARDUINI, I., GODBOLD, D.L., ONNIS, A. **Cadmium and copper uptake and distribution in Mediterranean tree seedlings**. Physiologia Plantarum, v. 97, p. 111–117, 1996.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Department of Health and Human Services. **Toxicological profile for aluminium**. Set.2008, Atlanta, Georgia. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=191&tid=34>>. Acesso em: 07 novembro, 2016.

BATAGLIA, O. C.; CAMARGO, C. E. O.; OLIVEIRA, O. F.; NAGAI, V.; RAMOS, V. J. **Resposta da calagem de três cultivares de trigo com tolerância diferencial ao alumínio**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, v. 9, p. 129-147, 1985.

BHERING, S. B. **Mapa de solos do Estado do Paraná**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2007.

BOHNEN, H. Acidez e calagem. In: GIANELLO, C., BISSANI, C.A., TEDESCO, M.J. (eds.) **Princípios de fertilidade de solo**. Porto Alegre: Dep. de Solos. Fac. de Agronomia. UFRGS, p.51-76, 1995.

BRASIL. **Instrução Normativa SDA Nº 27, 05 de junho de 2006, alterada pela IN SDA nº 7, de 12/04/2016, republicada em 02/05/2016**. Disponível em: <www.agricultura.gov.br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/legislacao/in-sda-27-de-05-06-2006-alterada-pela-in-sda-07-de-12-4-16-republic>. Acesso em: 10 Setembro 2018.

CAMBRI, M.A. **Calagem e formas de alumínio em três localidades sob sistema de plantio direto**. Tese (Doutorado em Agronomia) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

CARR, H.P.; LOMBLB, E. ; KÜPPER, H.; MCGRATH, S.P.; WONG, M.H. **Accumulation and distribution of aluminium and other elements in tea (*Camellia sinensis*) leaves**, *Agronomie* v.23, p. 705-710, 2003.

CLARKSON, D.T. **Effect of aluminum on the uptake and on metabolism of phosphorus by barley seedlings**. *Plant Physiol.*, v.41, p.165-172, 1966.

CONAB. **A cultura do trigo**. Brasília. 218 p. Disponível também em: <<http://www.conab.gov.br>>. Acesso em: 09 novembro 2017.

CONAB. **Análise mensal do Trigo**. Brasília. Fevereiro, 2018. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/analises-do-mercado-agropecuario-e-extrativista/analises-do-mercado/historico-mensal-de-trigo>. Acesso em: 02 fevereiro 2018.

CUNHA, G. O.M.; ALMEIDA, J. A.; BARBOZA, B. B. **Relação entre o alumínio extraível com KCl e oxalato de amônio e a mineralogia da fração argila, em solos ácidos brasileiros**. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.38, n.5, p.1387-1401, 2014.

CRUZ, A.D., H.P. HAAG, J.R. SARRUGE & E. MALAVOLTA. **Efeitos do alumínio no trigo (*Triticum vulgare L. var. Piratini*) cultivado em solução nutritiva**. *Anais da ESALQ*, v. 24, p.107-11, 1967.

DACH, J.; STARMANS, .D. **Heavy metals balance in Polish and Dutch agronomy: Actual state and previsions for the future**. *Agriculture, Ecosystems & Environment* v.107, p.309-316, 2005.

DELHAIZE, E.; RYAN, P.R. **Aluminum toxicity and tolerance in plants**. *Plant Physiology*, Lancaster, v.107, p.315-321, 1995.

DELHAIZE, E.; RYAN, P.R., RANDALL, P.J. **Aluminum tolerance in wheat (*Triticum aestivum* L.). II. Aluminum-stimulated excretion of malic acid from root apices.** Plant Physiology. v. 103, p. 695–702, 1993.

EKHOLM,P.;REINIVUO,H.;MATTILA,P.;PAKKALA,H.;KOPONEN,J.HAPPONEN,A.;HELLSTROM,M.;OVASKAINEN, M.L. **Changes in the mineral and trace element contents of cereals: fruits and vegetables in Finland** J. Food Compos. Anal., 20, p. 487-495, 2007.

ELISHA, J. **Elemental Composition of Selected Inorganic Fertilizers in Zaria by XRF Method: A Source of Possible Environmental Contamination.** IOSR Journal of Applied Chemistry.v.7, 2014.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **A Agricultura e o Desafio do Desenvolvimento Sustentável.** Comunicado técnico v. 102, Minas Gerais, 2005.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro, RJ). **Acumulação de metais pesados pelo uso de insumos agrícolas na microbacia de Caetés, Paty do Alferes.** Rio de Janeiro, p.22,1998.

EMBRAPA. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes.** 2. ed. rev. ampl. - Brasília, DF, p.627, 2009.

FAO. **Food Balance Sheet, boletim da Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação.** Rome, 2001 Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/003/x9892e/x9892e00.htm>>. Acesso em: 14 novembro 2016.

FAO. **Food Outlook Biannual Report on Global Food Market. FAO/GIEWS** No.2, April, p. 3, 2001.

FAO. **Food Outlook Biannual Report on Global Food Market.** <<http://www.fao.org/3/CA0239EN/ca0239en.pdf>>. Acesso em: 22 setembro 2018.

FAO/WHO. **82 nd Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA) meeting – Food additives Summary and conclusions, 7–16 June, Geneva, 2016.**

FAQUIN, V. **Nutrição mineral de plantas.** Lavras: FAEPE, p. 227, 1994.

FEKETE, V.; VANDEVIJVERE, S.; BOLLE, F.; VAN LOCO, J. **Estimation of dietary aluminum exposure of the Belgian adult population: Evaluation of contribution of food and kitchenware.** Food and Chemical Toxicology, v.55, p.602-608,2013.

FERNANDES, N.J. **Efeito das impurezas de Ferro, Alumínio e Magnésio na cadeia de processamento químico do fosfato.** Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, Minas Gerais, 2011.

FERREIRA, P.C; PIAI, K.A; TAKAYANAGUI, A M.M.; SEGURA-MUNOZ, S. I. **Alumínio como Fator de Risco para a Doença de Alzheimer**. Revista Latino-Americana de Enfermagem. v.16, 2008.

FLANDRIN, J. L.; MONTANARI, M. **História da Alimentação**, tradução de Luciano Vieira Machado e Guilherme J. F. Teixeira, São Paulo, Estação Liberdade, 1998.

FONTES, M.R.; WEED, S.B.; BOWEN, L.H. **Association of microcrystalline goethite and humic acid in some Oxisols from Brazil**. Soil Science Society of America Journal, v.56, p.982-990. 1992.

FOY, C. D. **Effects of aluminum on plant growth**. In: CARSON, E. W. Ed. The plant root and its environment. Charlottesville: University Press of Virginia, p. 601-642, 1974.

FOY, C.D, LEE, E.H. **Differential aluminum tolerances of two barley cultivars related to organic acids in their roots**. J. Plant Nutr. v.10, p.1089–1101, 1987.

FOY, C.D.; CHANEY R.L.; WHITE, M.C. **The physiology of metal toxicity in plant**. Annual Review of Plant Biology, v. 29, p. 511–566, 1978.

FRANK, R.; ISHIDA, K.; SUDA, P. **Metals in agricultural soils of Ontario**. Canadian Journal of Soil Science, Ottawa, v.56, p.181-196, 1976.

GREGORY, P.J. **Plant Roots: Their Growth, Activity and Interactions with Soil**. Blackwell Scientific Publications, Oxford, UK, p. 318, 2006.

GUO, W.J.; MEETAM, M.; GOLDSBROUGH, P.B. **Examining the specific contributions of individual Arabidopsis metallothioneins to copper distribution and metal tolerance**. Plant Physiology, v. 146, p. 1697–1706, 2008.

MARTIN, R.B. **Bioinorganic chemistry of aluminum**. In: SIGEL, H., SIGEL, A. (eds.). Metal ions in biological systems, v.24, Aluminum and its role in biology. New York: Marcel Dekker, p.1-57, 1988.

HEINZE, K. **From Grain to Granule: The Biomechanics of Wheat Grain Fractionation with a Focus on the Role of Starch Granules**, 2017.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Produção Agrícola Municipal**. Brasília, 2017.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Censo Agropecuário. 2012.** Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pesquisa/24/76693>>. Acesso em: 20 outubro de 2018.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Panorama do Brasil. 2018.** Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/panorama>>. Acesso em: 20 outubro de 2018.

INTERNATIONAL FERTILIZER ASSOCIATION (IFA). **Perspectivas de Médio Prazo para a Agricultura Mundial e a Demanda de Fertilizantes: 2017 / 18-2022 / 23 e Perspectivas de Médio Prazo para o Fornecimento Global de Fertilizantes e Matérias Primas: 2018-2022.** 86ª Conferência Anual da IFA, Berlim, 2018.

JALBANI, N.; KAZI, T.; JAMALI, M.K.; ARAIN, M.B; SHERAZI, S. T.H.; AFRIDI, H.I.; ANSARI, R. **Application of fractional factorial design and Doehlert matrix in the optimization of experimental variables associated with the ultrasonic-assisted acid digestion of chocolate samples for aluminum determination by atomic absorption spectrometry.** Journal of AOAC International. v. 90. P.1682-8, 2007.

JANSES, S.; BROADLEY, M.R.; ROBBRECHT, E. SMETS, E. **Aluminum Hyperaccumulation in Angiosperms: A Review of Its Phylogenetic Significance.** The New York Botanical Garden, Rev. 68: p.235-269, 2002.

JONES, D.L. **Organic acids in the rhizosphere – A critical review.** Plant and Soil, Ed. 205, p. 25-44, 1998.

KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, AB. **Trace Elements from Soil to Human.** Puyawy, Polônia. ed.Springer, p.331-332, 2007.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace Elements in Soils and Plants.** CRC Press, Inc., Florida, 1984.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants.** USA. 3 ed. Boca Raton, Florida: CRC Press cap.8, 2001.

KAWAHARA, M. **“Aluminum and human health: possible link with neurodegenerative disorders,”** in **Metals and Neurodegeneration**, S. Huang, Research Signpost, p. 15–56, 2010.

KAWAHARA, M.; KATO-NEGISHI, M. **Link between aluminum and the pathogenesis of Alzheimer’s disease: the integration of the aluminum and amyloid cascade hypotheses.** Int J Alzheimers Dis, 2011.

KIRBY, E.J.M. **Botany of the wheat plant.** Rome. In: BC Curtis, S Rajaram, H Gomez Macpherson, eds. Bread wheat. Improvement and Production. Food and Agriculture Organization, 2002.

KITAGAWA, T., MORISHITA, T., TACHIBANA, Y., NAMAI, H. and OHTA, Y. **Jpn. J. Differential aluminum tolerance in wheat and secretion of organic acids.** Soil Sci. Plant Nutr. v.57, p. 352-35, 1986.

KLUG, B., HORST, W.J. **Spatial characteristics of aluminium uptake and translocation in roots of buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench).** *Physiologia Plantarum* v.139, p.181–191, 2010.

KOCHIAN, L.V. **Cellular Mechanisms of Aluminum Toxicity and Resistance in Plants.** *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology.* v.46, p.237-260, 1995.

KOCHIAN, L.V.; PINEROS, M.A.; HOEKENGA, O.A.; **The physiology, genetics and molecular biology of plant aluminum resistance and toxicity.** Ithaca, NY 14853, USA. Plant, Soil and Nutrition Laboratory, 2005.

KOCHIAN, L.V.; PINEROS, M.A.; LIU, J.; MAGALHÃES, J.V. **Plant adaptation to acid soils: the molecular basis for crop aluminum resistance.** *Annual Review of Plant Biology.* v. 66, p.571-598, 2015.

KOCHIAN, L.V.; HOEKENGA, O.A.; PIÑEROS, M.A. **How do crop plants tolerate acid soils? Mechanisms of aluminum tolerance and phosphorous efficiency.** *Annual Review of Plant Biology,* v.55, p.459-493, 2004.

KREWSKI D.; YOKEL,R.A; NIEBOER,E; BORCHELT,D.;COHEN,J.;HARRY,J; RONDEAU,V. **Human health risk assessment for aluminium, aluminium oxide, and aluminium hydroxide.** *JJ Toxicol. Environ. Health B Crit. Rev.* 10(Suppl.1), p.1–269, 2007.

KUMPIENE, J.; LAGERKVIST, A.; MAURICE, C. **Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – A review.** *Waste Management,* v.28, p.215–225, 2008.

LARCHER, W. **Ecofisiologia vegetal.** São Carlos: RIMA,531p., 2004.

LOPES, A. S.; SILVA, M. de C.; Guilherme, L.R.G. **Acidez do solo e calagem.** *Boletim Técnico,* 1. ANDA. p.22, 1990.

MA, J. F. **Role of organic acids in detoxification of aluminum in higher plants.** *Plant and Cell Physiology,* v. 41, p. 383–390, 2001.

MA, J. F.; FURUKAWA, J. **Recent progress in the research of external Al detoxification in higher plants: a minireview.** *Journal of Inorganic Biochemistry,* New York, v.97, n.1, p.46-51, 2003.

MA, J. F.; HIRADATE, S.; NOMOTO, K.; IWASHITA, T.; MATSUMOTO, H. **Internal detoxification mechanism of Al in hydrangea (Identification of Al form in the leaves).** *Plant Physiology,* Rockville, v.113, n.4, p.1033-1039, 1997.

MA, J.F.; RYAN, P.R. & DELHAIZE, E. **Aluminium tolerance in plants and complexing role of organic acids.** *Trends in Plant Science* v. 6, p.273-278, 2001.

MA, J.F; HIRADATE, S.; MATSUMOTO, H. **High aluminium resistance in buckwheat II. Oxalic acid detoxifies aluminium internally.** *Plant Physiology*, v.117, p. 753–759, 1998.

MAGISTAD O. C. **The aluminium content of the soil solution and its relation to soil reaction and plant growth.** *Soil Sci.* v. 20, p.181–226, 1925.

MALAVOLTA, E. **Elementos de nutrição mineira de plantas.** São Paulo: Agronômica Ceres, 252p, 1980.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C.; OLIVEIRA, S.A. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações.** 2.ed. Piracicaba: Potafos, 319p.,1997.

MANZATTO, C. V.; FREITAS, Junior E.; PERES, J. R. **Uso agrícola dos solos brasileiros.** Rio de Janeiro: Embrapa, 2002.

MARCHIOL, L. ASSOLARI, S. SACCO, P. ZERBI, G. **Phytoextraction of heavy metals by canola (*Brassica napus*) and radish (*Raphanus sativus*) grown on multicontaminated soil.** *Environmental Pollution*, v. 132, p. 21–27, 2004.

MARCHIORO, V. S., **Selection mechanisms in oat segregant populations to optimize genetic gains based on quantitative and molecular studies.** Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal de Pelotas, Rio Grande do Sul,2003.

MARINI, N.; TUNES, L. M.; SILVA, J. I. et al. **Efeito do fungicida Carboxim Tiram na qualidade fisiológica de sementes de trigo (*Triticum aestivum* L.).** *Revista Brasileira de Ciências Agrárias*, v. 6, p. 17-22, 2011.

MARTINS,C. A.;CERVEIRA,C.; SCHEFFER, G. L.;POZEBON,D. **Metal Determination in Tea, Wheat, and Wheat Flour Using Diluted Nitric Acid, High-Efficiency Nebulizer, and Axially Viewed ICP OES.** *Food Anal. Methods* Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, v. 8, p. 1652–1660, 2015.

MASAOKA, Y.; SAITO, A.; ARAKAWA, Y.; MATSUZAKI, H.; MIYZAKI, C.; KOBAYASHI, K. **²⁶Al Microanalysis in The Leaf Cell Organelles of Ruzigrass and Barley by Accelerator Mass Apectrometry (AMS).** *Journal of Plant Nutrition*, v. 25(2), p. 343–354, 2002.

MASCHNER H.; **Mineral nutrition of higher plants.** 2. ed. San Diego: Academic,p. 902, 1995.

MATSUMOTO,H.;HIRASAWA,E.;TORIKAI,H.;TAKAHOSHI,E. **Localization of absorbed aluminium in pea root and its binding to nucleic acids.** *Plant Cell Physiol.* v. 17, p.127–137, 1976.

MEHRA, A.; BAKER, C. L. (2007). **Leaching and bioavailability of aluminium, copper and manganese from tea (*Camellia sinensis*).** *Food Chem.* v. 100, p. 1456–1463, 2007.

MIYASAKA, S.C; WEBSTER, C.M; HUE, N.V. **Differential response of two taro cultivars to aluminium**. I. Plant growth. *Commun Soil Sci Plant Anal* v. 24 p.1197–1211, 1998.

MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A.; MURAOKA, T.; CARMO, C. A. F. S.; MELLO, W. J. Análises químicas de tecido vegetal. In: SILVA, F. C. (Ed). **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. Brasília: Embrapa Solos, p. 171-223, 1999.

MOLD, M.; CHMIELECKA, A.; RODRIGUEZ, M.R.R.; THOM, F.; LINHART, C.; KING, A.; EXLEY, C. **Aluminium in Brain Tissue in Multiple Sclerosis** *Int. J. Environ. Res. Public Health*. v.15, p. 1777, 2018.

NODARI, R.O. **Bases genéticas da herança do caráter, tolerância ao crestamento em genótipos de trigo (*Triticum aestivum* L.)**. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1980.

NOLLA, A. et al. **Crescimento, morfologia radicular e liberação de compostos orgânicos por plântulas de soja em função da atividade de alumínio na solução do solo de campo natural**. *Ciência Rural*, Santa Maria, v.37, n.1, p.97-101, jan./fev. 2007.

ÖBORN, I.; JANSSON, G.; JOHNSON, L. **A field study on the influence of soil pH on trace element levels in spring wheat (*Triticum aestivum*), potatoes (*Solanum tuberosum*) and carrots (*Daucus carota*)**. *Water, Air, & Soil Pollution, An International Journal of Environmental Pollution* Dep. of Soil Sciences, Swedish Univ, of Agric. v. 85, p. 835–840, December, 1995.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. (ONU). **World population prospects: the 2017 revision**. Disponível em: <<https://www.compassion.com/multimedia/world-population-prospects.pdf>>. Acesso em: 12 dezembro 2017.

RAIJ, B.V. **Fertilidade do solo e adubação**. Ceres/Potafos, Piracicaba.1994

RYAN, P.R; DELHAIZE, E.; RANDALL, P.J. **Malate efflux from root apices and tolerance to aluminum are highly correlated in wheat**. *Aust J Plant Physiol*. v.22, p. 531–536, 1995.

RONQUIM, C. C. **Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais**. Campinas: Embrapa Monitoramento por Satélite. (Boletim de Pesquisa).26 p, 2010.

SALVADOR, J.O; MOREIRA, A.; MALAVOLTA, E.; CABRAL, C.P. **Influência do alumínio no crescimento e na acumulação de nutrientes em mudas de goiabeira**. *R. Bras. Ci. Solo*, v. 24, p.787-796, 2000.

SANTOS, E.E. LAURIA, D.C.; PORTO DA SILVEIRA, C.L. **Assessment of daily intake of trace elements due to consumption of foodstuffs by adult inhabitants of Rio de Janeiro city**. Science of the Total Environment. v.327, p.69–79, 2004.

SARKUNAN, V.; BIDDAPPA, C. C. **Effect of aluminium on the growth, yield and chemical composition of rice**. Oryza. Journal of Plant Nutrition, v.19, p.188-190, 1982.

SCANCAR, J.; STIBILJ, V.; MILACIC, R. **Determination of aluminium in Slovenian foodstuffs and its leachability from aluminium-cookware**. Food Chemistry, v. 85, p. 151–157, 2004.

SCHEEREN, P. L. **Componente da estrutura da planta e herança do caráter comprimento do pedúnculo em trigo (*Triticum aestivum* L.)**. Dissertação (Mestrado-Fitotecnia) - Faculdade de Agronomia, Porto Alegre, 1980.

SCHEEREN, P. L. **Informações sobre o trigo (*Triticum* spp.)**. Série Documentos, 2. Passo Fundo, RS, EMBRAPA-CNPT, 34 p., 1986.

SCHEEREN, P. L.; CASTRO, R. L.; CAIRÃO, E. **Botânica, morfologia e descrição fenotípica**. In: BORÉM, A, SCHEEREN, P. L. Trigo: do plantio à colheita. Viçosa, MG. Ed. UFV, Cap.2, p.35 – 55, 2015.

SHEN, R.; MA, J.; KYO, M.; IWASHITA, T. **Compartmentation of aluminium in leaves of an Al accumulator, *Fagopyrum esculentum* Moench**. Planta, Heidelberg. v.215, p.394-398, 2002.

SHOMAR, B.H. **Trace elements in major solid-pesticides used in the Gaza Strip**. Chemosphere, v.65, p. 898-905, 2006

SIMONSON, R.W. **Outline of a generalized theory of soil genesis**. Soil Sci. Soc. Am. Proc., v. 23, p: 152-156, 1959.

SNEDDON, E.J. HARDAWAY, C. J.; SNEDDON, J.; BOGGAVARAPU, K.; TATE, A. S.; TIDWELL, S. L.; GARY, D. P.; DOUVRIS, C. **Determination of selected metals in rice and cereal by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES)**. Microchemical Journal, v.134, p.9-12, 2017.

SOBRAL, L. F.; BARRETO, M. C. de V.; SILVA, A. J.; ANJOS, J. L. dos. **Guia prático para interpretação de resultados de análises de solo**. Embrapa Tabuleiros Costeiros: Aracaju, 13 p. (Documentos, 206), 2015.

SPERA, S. T. **Atributos físicos e químicos de um latossolo e produtividade de culturas, em função de manejo de solo e de rotação de culturas**. Tese (Doutorado em Agronomia) – Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, 2009.

STAHL, T.; TASCHAN, H.; BRUNN, H. **Aluminium content of selected foods and food products**. Environmental Sciences Europe, v. 23, 2011.

SURGET, A. BARRON, C. **Histologie du grain de blé. Industrie des Céréales.** v.145. p. 3-7. 2005.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia vegetal.** 5.ed. Porto Alegre: Artemed, p. 954, 2013.

TEIXEIRA, P. C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G. (Ed.). **Manual de métodos de análise de solo.** cap. 4, p. 233-237, 2017.

URRUTIA, M.; MACÍAS, F. & GARCÍA-RODEJA, E. **Evaluación del CuCl₂ y del LaCl₃ como extractantes de aluminio en suelos ácidos de Galicia.** Nova Acta Ci.; Biología, v.5, p.173-182, 1995.

USDA. **Foreign Agricultural Service, Production, Supply, and Distribution Database,** Disponível em: https://www.fas.usda.gov/data/search?search_api_views_fulltext=wheat+world. Acesso em: 07 outubro 2018.

USEPA. **Method EPA 3050B (SW846).** Disponível em: <<http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/3050b.pdf>>. Acesso em: fevereiro 2016.

VON UEXKÜLL, H. R.; MUTERT, E. **Global extent, development and economic impact of acid soils.** Plant Soil v. 171, p. 1–15, 1995.

WAHSHA, M.; FONTANA, S.; NADIMI-GOKI, M.; BINI, C. **Potentially toxic elements in food crops (*Triticum aestivum* L., *Zea mays* L.) grown on contaminated soils.** Journal of Geochemical Exploration. v.147, p.189-199, 2014.

WIETESKA, E.; DRZEWINSKA, A. **The Role of Sample Pre-Treatment in Analysis of Aluminium Traces in Food by GFAAS.** Polish Journal of Environmental Studies v. 8, p.189-196, 1999.

YANG, J. L.; Li, Y. Y.; ZHANG, Y. J.; ZHANG, S. S.; WU, Y. R.; WU, P. and ZHENG, S. J. **Cell wall polysaccharides are specifically involved in the exclusion of aluminum from the rice root apex.** Plant Physiology, v.146, p. 602-611, 2008.

ZAMBROSI, F. C. B.; ALLEONI, L. R. F.; CAIRES, E. F. **Teores de alumínio trocável e não trocável após calagem e gessagem em Latossolo sob sistema plantio direto.** Bragantia, v. 66, p. 487- 495, 2007.

ZHENG, S. J.; MA, J. F.; MATSUMOTO, H. **Continuous secretion of organic acids in related to aluminum resistance during relatively long-term exposure to aluminum stress.** Physiologia Plantarum, Oxford, v.103, n.2, p.209-214, 1998.

ZHENG, S.J.; **A de novo synthesis citrate transporter, *Vigna umbellata* multidrug and toxic compound extrusion, implicates in Al-activated citrate efflux in rice bean (*Vigna umbellata*) root apex.** Plant Cell & Environment v.34, p. 2138–2148, 2011.