

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
CENTRO REGIONAL DE CIÊNCIAS NUCLEARES DO NORDESTE

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS ENERGÉTICAS E
NUCLEARES

FERNANDA CLÁUDIA SOARES DA SILVA FRANÇA

**CONCENTRAÇÃO DE METAIS EM SOLOS E HORTALIÇAS EM FUNÇÃO DO
TRÁFEGO VEICULAR E SISTEMAS DE CULTIVO EM PERNAMBUCO**

Recife

2018

FERNANDA CLÁUDIA SOARES DA SILVA FRANÇA

**CONCENTRAÇÃO DE METAIS EM SOLOS E HORTALIÇAS EM FUNÇÃO DO
TRÁFEGO VEICULAR E SISTEMAS DE CULTIVO EM PERNAMBUCO**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito para obtenção do título de Doutor em Tecnologias Energéticas e Nucleares.

Área de Concentração: Dosimetria e instrumentação.

Orientador interno: Prof. Dr. Clovis A. Hazin

Orientador externo: Profa. Dra. Eliane V. Honorato

Recife

2018

F814c França, Fernanda Cláudia Soares da Silva.

Concentração de metais em solos e hortaliças em função do tráfego veicular e sistemas de cultivo em Pernambuco. / Fernanda Cláudia Soares da Silva França. - Recife, 2018.

140 f. : il., figs., gráfs., tabs.

Orientadores: Prof. Dr. Clovis Abrahão Hazin.

Profa. Dra. Eliane Valentim Honorato.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2018.

Inclui referências e apêndices.

1. Engenharia nuclear. 2. Solo. 3. Vegetais. 4. Tipos de cultivos. 5. Tráfego veicular. 6. Contaminação. I. Hazin, Clovis Abrahão, orientador. II. Honorato, Eliane Valentim, orientadora. III. Título.

UFPE

CDD 621.48 (22. ed.)

BDEN/2018-40

FERNANDA CLÁUDIA SOARES DA SILVA FRANÇA

CONCENTRAÇÃO DE METAIS EM SOLOS E HORTALIÇAS EM FUNÇÃO DO TRÁFEGO VEICULAR E SISTEMAS DE CULTIVO EM PERNAMBUCO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito para obtenção do título de Doutor em Tecnologias Energéticas e Nucleares.

Aprovada em: 24/09/2018

BANCA EXAMINADORA

Prof^o Dr. Clovis Abrahão Hazin (Orientador interno) - CRCN-NE/CNEN

Dr^a. Eliane Valentim Honorato (Orientador Externo) - CRCN-NE/CNEN

Prof^o. Dr. Rômulo Simões Cezar Menezes (Examinador Interno) – DEN/UFPE

Dr^a. Patrícia Brandão da Silveira (Examinador Externo) - CRCN-NE/CNEN

Prof^a. Dr^a. Maria Helena Paranhos Gazineu (Examinador Externo) – IFPE e UNICAP

Prof^o. Dr. Ebenézer Moreno de Souza (Examinador Externo) - CRCN-NE/CNEN

Visto e permitida a impressão

Coordenador (a) do PROTEN/DEN/UFPE

AGRADECIMENTOS

À Deus por estar comigo em todos os momentos, me dando forças para superar as dificuldades, mostrando os caminhos nas horas incertas e me dando suporte em todas as minhas necessidades. Porque dele e por ele, e para ele, são todas as coisas; glória, pois, a ele eternamente. Amém. (RM 11:36).

A todos da minha família, pelo carinho, apoio, amor, incentivo e alegria nas minhas conquistas, mas em especial a minha mãe, que sempre torceu e apoiou as minhas conquistas e ao meu pai que não pôde estar aqui, mas estará sempre em nossos corações.

Ao meu esposo pelo amor, dedicação, compreensão, carinho, apoio e paciência, se não o seu apoio não teria nem começado essa jornada que hoje se encerra.

Ao meu filho que apesar de ser tão pequeno já é tão amado e tão esperado, mas que já me proporciona determinação para a conclusão do trabalho.

Aos meus orientadores, Prof^a Dra Eliane Valentim Honorato e Prof. Dr. Clovis Abrahão Hazin, pela amizade, carinho, confiança e contribuição na execução deste trabalho. Por acreditarem em mim e fazerem parte da minha vida nos momentos bons e ruins, por serem exemplos de profissionais, os quais sempre levarei comigo.

A todos os professores que participaram das bancas por suas excelentes sugestões que muito contribuíram para a finalização deste trabalho, em especial ao Prof^o Dr. Rômulo Simões, que me ajudou e proporcionou instrumentos de trabalho, além das imensas contribuições. Ao Prof^o Dr. José Araújo, pelas significativas contribuições, além de estar sempre muito disposto a ajudar. À Dra. Patrícia Brandão por toda a ajuda desde a formação do projeto, a execução nas coletas e análises, além da amizade e carinho, alguém por quem tenho muito apreço.

Ao Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste (CRCN-NE), local onde me desenvolvi como pesquisadora e formei amigos para toda a vida. Em especial a todos da Divisão de Análises Ambientais (DIAMB), em especial ao Prof^o Dr. Elvis França, por ter disponibilizado o laboratório para execução de algumas análises. A Adriana Muniz, pela ajuda em todo o desenvolvimento do trabalho e pela verdadeira amizade, alguém que sei que posso contar por toda a vida. A Amanda Correia e sua família, Dona Iracema, Sr. Deco e a Daiana, que me ajudaram de forma ativa em todas as coletas, família muito amada, por quem

tenho muito apreço. A Fabiana Alves, pela atenção e amizade fornecida. Gostaria de agradecer, também ao profº Ebenézer Moreno e a profª Maria Helena Gazineu por acompanhar o desenvolvimento do trabalho desde o mestrado, além da Ana Cláudia de Pádua, Alex Nascimento, Crescêncio Andrade e Emerson Emiliano por toda ajuda.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-USP) em especial ao Profº Dr. Edson Moreira e sua esposa Suzana que me acolheram e me ajudaram ativamente no desenvolvimento do trabalho. Ao Profº Dr. Frederico Antônio Genezini, que proporcionou a minha ida ao Instituto. A Regina, que me ensinou e ajudou ativamente na execução das análises. A Profª Dra Mitiko, à Profª Dra Debora, à Dra Tata, muito querida por todos, e aos demais amigos que formei: Uanda, Bruno, Guilherme, Carol, Nicole e a todos os demais que me acolherem na sua cidade e ajudaram significativamente no desenvolvimento do presente trabalho. A vocês terei gratidão eterna.

Ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, especialmente as secretárias do programa.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

A todos os amigos que direta ou indiretamente contribuíram para execução deste trabalho.

RESUMO

As principais vias de poluição ambiental nos grandes centros urbanos são provenientes das indústrias e do tráfego veicular. Atualmente, as emissões veiculares são fontes potenciais de contaminação, contendo, dentre outros componentes, elementos metálicos que tendem a se depositar nos solos, águas e plantas, podendo alcançar toda a cadeia trófica, desencadeando uma série de efeitos nocivos à biota. Desta forma, torna-se relevante avaliar a influência de metais associados ao tráfego veicular, a partir da análise de solos agrícolas às margens de rodovias, além de verificar a qualidade de vegetais e solos sob diferentes cultivos. Neste sentido, procedeu-se a determinação de Pb, Cd, Cr, Ni, Cu, Mn, Zn e alguns ETR's (Elementos Terras Raras) La, Ce, Nd, Sm, Tb, Yb e Lu, elementos que estão associados ao tráfego veicular e ao uso de fertilizantes fosfatados. Para isso, foram coletadas amostras de solos agrícolas nas margens e a diferentes distâncias de rodovias em Recife-PE, além de solos e vegetais de diferentes cultivos nas principais regiões produtoras de Pernambuco. Essas amostras foram levadas ao CRCN-NE/CNEN (Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste / Comissão Nacional de Energia Nuclear) no Laboratório de Serviços Ambientais, onde foram processadas e analisadas pela técnica de Espectrometria de Absorção Atômica por Chama, para a determinação dos metais. Parte das amostras de vegetais e solos foi encaminhada ao IPEN-USP/SP (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares –Universidade de São Paulo / São Paulo) para serem analisadas por Ativação Neutrônica Instrumental para a quantificação dos ETR's. Os resultados revelam uma relação direta de Zn, Cu e Pb com o tráfego veicular, indicando ainda que a partir de uma distância de 40 m da rodovia a influência dos veículos torna-se mínima, ou seja, os níveis de metais nos vegetais mantêm-se dentro do intervalo de confiança aceitável para o consumo. Em relação aos solos dos diferentes tipos de sistemas de cultivos, foi verificado que Pb, Cd e Zn se encontram com os resultados acima do valor de prevenção e o Mn acima do valor de investigação da CONAMA nº 420/2009. Os níveis de ETR's, por outro lado, revelam não sofrer influência do tráfego de veículos a motor. Os vegetais, por sua vez, apresentaram valores expressivos para Cd, Pb, Cr e Zn, estando acima do especificado na Resolução ANVISA 42/2013 e no Decreto 55871/1996. As alfices foram os vegetais que se mostraram potenciais acumuladores desses elementos, apesar de não proporcionarem riscos a saúde dos consumidores, levando em consideração a estimativa de ingestão diária

Palavras-chave: Solo. Vegetais. tipos de cultivos. tráfego veicular. contaminação.

ABSTRACT

The main routes of environmental pollution in large urban centers are related to industries and vehicular traffic. Currently, vehicular pollutants are potential sources of contamination emitting among other components metal elements, which tend to settle on soils, water and plants, and can reach the entire food chain, triggering a series of harmful effects on biota. In this way, it is relevant to evaluate the influence of metals associated with vehicular traffic, through the analysis of agricultural soils along roadsides, besides verifying the quality of vegetables and soils under different crops. In this study, the determination of Pb, Cd, Cr, Ni, Cu, Mn, Zn and some REEs (Rare Earth Elements) La, Ce, Nd, Sm, Tb, Yb and Lu, elements that are associated to vehicular traffic and to the use of phosphate fertilizers were carried out. For this, samples ofⁱ agricultural soils were collected on the roadsides and at several distances from highways in Recife-PE. Soils and vegetables were also collected from different crops in the main producing regions of Pernambuco. These samples were taken to the CRCN-NE / CNEN (Nuclear Regional Center of the Northeast / Brazilian Nuclear Energy Commission) at the Environmental Services Laboratory, where they were processed and analyzed by the Flame Atomic Absorption Spectrometry technique for the determination of metals. Portions of the plant and soil samples were sent to IPEN-USP / SP (Nuclear and Energy Research Institute - University of São Paulo / São Paulo) to be analyzed by Instrumental Neutronic Activation for the quantification of REEs. The results show a direct relationship of Zn, Cu and Pb with vehicular traffic. It was also verified that at a distance of 40 m or higher from the highway the influence of the vehicles becomes minimal, that is, the levels of metals in the vegetables remain within the confidence interval for consumption. Regarding the soils of the different types of crop systems, it was verified that the levels of Pb, Cd and Zn are above the prevention values and that the Mn levels are above the investigation value set by CONAMA 420/2009. The REEs levels found reveal that they are not affected by vehicular traffic. The plants, on the other hand, presented expressive values for Cd, Pb, Cr and Zn, being above those specified by both ANVISA Resolution 42/2013 and Decree 55871/1996. Lettuces were the vegetables that showed to be a potential accumulator of these elements, although their consumption does not present a risk to consumers' health, taking into account the daily intake.

Keywords: Soil. vegetables. crop types. vehicular traffic. contamination.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Esquema de absorção radicular dos nutrientes nas plantas.	21
Figura 2 -	Distribuição do fluxo diário dos veículos automotores nas rodovias monitoradas pelo DNIT.	32
Figura 3 -	Distribuição do percentual da frota de veículos na RMR.	32
Figura 4 -	Distribuição da frota veicular nas regiões de coleta de acordo com dados fornecidos pelo DENATRAN.	33
Figura 5 -	Esquema do funcionamento do Espectrômetro de Absorção Atômica.	45
Figura 6 -	Esquema do detector de Germânio Hiper Puro (HPGe).	51
Figura 7 -	Localização dos pontos de coleta das amostras de solo e vegetais das principais regiões agrícolas de Pernambuco.	53
Figura 8 -	Locais dos pontos de amostragem do solo no cruzamento formado pelas rodovias federais BR-101 e BR-232, na cidade de Recife, Pernambuco, Brasil.	56
Figura 9 -	Procedimento de extração das amostras de solo coletadas no cruzamento formado pelas rodovias federais BR-101 e BR-232, na cidade de Recife, Pernambuco, Brasil.	57
Figura 10 -	Espectrofotômetro de absorção atômica com forno de grafite acoplado.	60
Figura 11 -	Sistema de contagem com detector de Germânio Hiper Puro (HPGe).	62
Figura 12 -	Distribuição das concentrações de Zn em diferentes distâncias da rodovia na BR- 101 km 70.	72
Figura 13 -	Distribuição das concentrações de Pb em diferentes distâncias da rodovia na BR- 101 km 70.	72
Figura 14 -	Distribuição das concentrações de Cu em diferentes distâncias da rodovia na BR- 101 km 70.	73
Figura 15 -	Distribuição das concentrações de Mn em diferentes distâncias da rodovia na BR- 101 km 70.	73
Figura 16 -	Distribuição das concentrações de Cr em diferentes distâncias da rodovia na BR- 101 km 70.	74
Figura 17 -	Distribuição das concentrações de Ni em diferentes distâncias da rodovia na BR- 101 km 70.	74

Figura 18 - Distribuição das concentrações de Cd em diferentes distâncias da rodovia na BR- 101 km 70.	75
Figura 19 - Variabilidade das concentrações de Zn, Cu e Pb nos solos estudados até a distância de 40m.	75
Figura 20 - Estimativa média do comportamento dos metais Zn, Pb e Cu da área 1.	79
Figura 21 - Concentração total e biodisponível dos metais Pb, Cd , Cr, Ni, Zn, Cu e Mn em amostras de solos de cultivos orgânicos, convencionais e sob influência do tráfego veicular em Pernambuco.	82
Figura 22 - Variabilidade das concentrações de metais Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu e Mn para as amostras de solo de diferentes cultivos de Pernambuco.	85
Figura 23 - Concentração de Mn, Cu, Zn, Cr, Cd, Pb e Ni em amostras de vegetais de cultivo orgânico nas principais regiões produtoras de Pernambuco, Brasil. (Ni < LD 0,05).	89
Figura 24 - Concentração de Mn, Cu, Zn, Cr, Cd, Pb e Ni em amostras de vegetais de cultivo convencional nas principais regiões produtoras de Pernambuco, Brasil. (Ni < LD 0,05).	90
Figura 25 - Concentração de Mn, Cu, Zn, Cr, Cd, Pb e Ni em amostras de vegetais de cultivo convencional sob influencia do tráfego veicular nas principais regiões produtoras de Pernambuco, Brasil. (Ni < LD 0,05).	91
Figura 26- Variabilidade de metais, Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu e Mn, em vegetais de cultivo orgânico, convencional e sob influência do tráfego veicular em Pernambuco.	92
Figura 27 - Fator de transferência solo-planta dos metais, Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu e Mn, sob os diferentes tipos de cultivos no estado de Pernambuco.	93
Figura 28 - Estimativa diária máxima de ingestão (EDI) dos metais Zn, Mn, Cu, Cr e Cd nos vegetais cultivados sob diferentes tipos de cultivos no estado de Pernambuco.	94
Figura 29 - Concentração dos Elementos Terras Raras, La, Ce, Nd, Sm, Tb, Yb e Lu, em solos agricultáveis de cultivos orgânicos, convencionais e sob influência do tráfego veicular em Pernambuco.	96
Figura 30 - Variabilidade dos Elementos Terras Raras, La, Ce, Nd, Sm, Tb, Yb e Lu, nos diferentes cultivos em Pernambuco.	98

Figura 31 - Comportamento médio dos Elementos Terras Raras, La, Ce, Nd, Sm, Tb, Yb e Lu, em solos de cultivo orgânico, convencional e sob influência do tráfego veicular em Pernambuco.	99
Figura 32 - Concentração dos Elementos Terras Raras (ETR's), La, Ce, Nd, Sm, Tb, Yb e Lu, nos vegetais de cultivo orgânico nas principais regiões produtoras de Pernambuco.	103
Figura 33 - Concentração dos Elementos Terras Raras (ETR's), La, Ce, Nd, Sm, Tb, Yb e Lu, nos vegetais de cultivo convencional as principais regiões produtoras de Pernambuco.	104
Figura 34 - Concentração dos Elementos Terras Raras (ETR's), La, Ce, Nd, Sm, Tb, Yb e Lu, nos vegetais de cultivo convencional sob influencia do tráfego veicular nas principais regiões produtoras de Pernambuco.	105
Figura 35 - Variabilidade dos Elementos Terras Raras, La, Ce, Nd, Sm, Tb, Yb e Lu, em vegetais de cultivo orgânico, convencional e sob influência do tráfego veicular em Pernambuco.	106
Figura 36 - Média dos fatores de transferência solo-planta para os Elementos Terras Raras, La, Ce, Nd, Sm, Yb, Tb e Lu, nos diferentes tipos de cultivos em Pernambuco.	107
Figura 37- Estimativa diária máxima de ingestão (EDI) dos Elementos Terras Raras, La, Ce, Nd, Sm, Tb, Yb e Lu, nos vegetais cultivados sob diferentes tipos de cultivos em Pernambuco.	108
Figura 38 - Distribuição dos resultados dos metais Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu e Mn para os solos em relação as distâncias da rodovia BR-101 pelo teste Kolmogorov–Smirnov (K-S)	124
Figura 39 - Distribuição dos resultados de metais Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu e Mn para os solos de diferentes cultivos pelo teste Kolmogorov–Smirnov (K-S).	126
Figura 40 - Distribuição dos metais Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu e Mn nos diferentes vegetais cultivados de forma orgânica pelo teste Kolmogorov–Smirnov (K-S).	128
Figura 41 - Distribuição dos metais Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu e Mn nos diferentes vegetais cultivados de forma convencional pelo teste Kolmogorov–Smirnov (K-S).	129

Figura 42 - Distribuição dos metais Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu e Mn nos diferentes vegetais cultivados de forma convencional sob influência do tráfego veicular pelo teste Kolmogorov–Smirnov (K-S).	130
Figura 43 - Distribuição dos metais Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu e Mn nas águas utilizadas para irrigação dos diferentes cultivados em Pernambuco pelo teste Kolmogorov–Smirnov (K-S).	132
Figura 44 - Distribuição dos resultados dos Elementos Terras Raras La, Ce, Nd, Sm, Tb, Yb e Lu para os solos de diferentes cultivos pelo teste Kolmogorov–Smirnov (K-S).	133
Figura 45 - Distribuição dos Elementos Terras Raras La, Ce, Nd, Sm, Tb, Yb e Lu nos diferentes vegetais cultivados de forma orgânica pelo teste Kolmogorov–Smirnov (K-S).	135
Figura 46 - Distribuição dos Elementos Terras Raras La, Ce, Nd, Sm, Tb, Yb e Lu nos diferentes vegetais cultivados de forma convencional pelo teste Kolmogorov–Smirnov (K-S).	136
Figura 47 - Distribuição dos Elementos Terras Raras La, Ce, Nd, Sm, Tb, Yb e Lu nos diferentes vegetais cultivados de forma convencional sob influência do tráfego veicular pelo teste Kolmogorov–Smirnov (K-S).	137

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Valores para o fator de transferência solo-planta de alguns metais.	24
Tabela 2 -	Diferentes fontes e vias de contaminação por metais na biota.	28
Tabela 3 -	Rodovias monitoradas pelo DNIT com suas respectivas sub-regiões.	31
Tabela 4 -	Concentrações naturais e tóxicas de alguns metais em plantas e humanos.	40
Tabela 5 -	Classificação dada pela IARC para os grupos de elementos quanto a elementos cancerígenos.	41
Tabela 6 -	Efeitos a saúde da população expostas por metais.	42
Tabela 7 -	Descrição dos pontos de coleta dos solos e vegetais dos diferentes cultivos em Pernambuco.	54
Tabela 8 -	Discriminação das amostras de solos e vegetais coletadas com suas respectivas quantidades.	58
Tabela 9 -	Caracterização dos vegetais amostrados no presente estudo.	59
Tabela 10 -	Radionuclídeos utilizados para determinação elementar por INAA com suas energias e meias vidas (IAEA, 1990).	62
Tabela 11 -	Determinação dos metais, Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu e Mn em mg.kg ⁻¹ , nos materiais de referência certificados para solo.	64
Tabela 12 -	Determinação dos metais, Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu e Mn em mg.kg ⁻¹ , nos materiais de referência certificado para vegetal.	65
Tabela 13 -	Análise da correlação de Pearson entre as concentrações médias dos metais analisados nos solos com diferentes distâncias da rodovia.	77
Tabela 14 -	Fator de enriquecimento dos solos agricultáveis da BR-101 km 70 utilizando o Al como agente normalizador.	78
Tabela 15 -	Percentual de biodisponibilidade dos elementos analisado.	84
Tabela 16 -	Fator de enriquecimento dos metais, Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu e Mn, nos diferentes cultivos de Pernambuco utilizando como agente normalizador o Al.	86
Tabela 17 -	Coeficiente de correlação de Pearson das concentrações dos Elementos Terras Raras, La, Ce, Nd, Sm, Tb, Yb e Lu, em solos nos pontos analisados, juntamente com os valores utilizados como referência.	100

Tabela 18 - Fator de enriquecimento dos Elementos Terras Raras (ETR's) em solos agricultáveis de Pernambuco, utilizando como agente normalizador o Sc.	101
Tabela 19 - Teste estatístico Friedman para avaliar a influência dos metais Pb, Cr, Ni, Zn, Cu e Mn a partir das distância da rodovia na BR-101 Km 70.	125
Tabela 20 - Comportamento dos metais Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu e Mn nas diferentes áreas analisadas, tipos de cultivo e a avaliação das distância do ponto Figueira pelo teste de Fredman.	127
Tabela 21 - Comportamento dos metais Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu e Mn nos vegetais sob diferentes cultivos pelo teste de Fredman.	131
Tabela 22 - Metais em água Kruskal-Wallis Test.	132
Tabela 23 - Comportamento dos Elementos Terras Raras La, Ce, Nd, Sm, Tb, Yb e Lu nas diferentes áreas analisadas, tipos de cultivo e a avaliação das distância do ponto Figueira pelo teste de Fredman.	134
Tabela 24 - Comportamento dos Elementos Terras Raras La, Ce, Nd, Sm, Tb, Yb e Lu nos vegetais sob diferentes cultivos pelo teste de Fredman.	138
Tabela 25 - Determinação de metais, Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu e Mn em água de poço utilizada na irrigação dos principais produtores do estado de Pernambuco.	140

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	18
2.1	Objetivo geral	18
2.2	Objetivos específicos	18
3	REVISÃO DE LITERATURA	19
3.1	Nutrientes essenciais aos vegetais	19
3.1.1	Processo de absorção dos elementos nos vegetais	21
3.2	Disponibilidade dos metais no solo	23
3.3	Vias de contaminação por metais	25
3.3.1	Fluxo veicular em Pernambuco	31
3.4	Contaminação nas culturas	34
3.5	Risco a Saúde	40
3.6	Métodos de Detecção	44
3.6.1	Espectrometria de absorção atômica por chama	44
3.6.2	Análise por Ativação Neutrônica	47
3.6.2.1	<i>Espectrometria Gama</i>	50
4.	MATERIAL E MÉTODOS	52
4.1	Área de estudo	52
4.2	Coleta e preparo das amostras de solo e vegetais	55
4.3	Análises dos metais Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu e Mn por espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS)	60
4.4	Determinação de Elementos Terras Raras (ETR's), La, Ce, Nd, Sm, Tb, Yb e Lu, pela Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (INAA)	61
4.5	Controle de qualidade analítico	63
4.5.1	Limite de detecção e quantificação	63
4.5.2	Análise dos Materiais de Referência Certificados (MRCs)	64
4.6	Análise dos resultados	65
4.6.1	Fator de enriquecimento para solo	65
4.6.2	Fator de transferência solo-planta	66
4.6.3	Estimativa diária de ingestão do contaminante (EDI)	66
4.6.4	Testes estatísticos	67

4.7	Normas utilizadas	67
4.7.1	Solo	68
4.7.2	Vegetais	68
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
5.1	Determinação de metais, Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu e Mn, em solos agricultáveis sob influência do tráfego veicular na BR-101 km-70 no estado de Pernambuco	69
5.1.1	Estimativa estatística de uma faixa segura para cultivos às margens de rodovias	78
5.2	Determinação de metais em diferentes culturas de vegetais nas principais regiões produtoras do estado de Pernambuco sob a forma de cultivo orgânico, convencional e sob influência do tráfego veicular	80
5.2.1	Determinação de metais nos solos	80
5.2.2	Determinação de metais nos vegetais	86
5.3	Avaliação dos Elementos Terras Raras (ETR's) no sistema solo-planta das principais regiões produtoras do estado de Pernambuco sob a forma de cultivo orgânico, convencional e sob influência do tráfego veicular	95
5.3.1	Avaliação de ETR's nos solos	95
5.3.2	Avaliação de ETR's nos vegetais	101
6	CONCLUSÃO	109
	REFERÊNCIAS	111
	APÊNDICE A – ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS	124
	APÊNDICE B - DETERMINAÇÃO DE METAIS NAS ÁGUAS UTILIZADAS NO SISTEMA DE IRRIGAÇÃO	139

1 INTRODUÇÃO

A ocorrência e acumulação de elementos metálicos têm impulsionado preocupações de longas datas sobre os efeitos adversos no ambiente, devido à sua elevada toxicidade para a biota, bem como a capacidade de retenção e movimentação no solo, podendo atingir lençóis freáticos, sobretudo, sendo absorvidos pelos vegetais, alcançando toda a cadeia trófica (LIU *et al.* 2013).

Esse tipo de contaminação vem crescendo em escala global, através de diversos processos industriais, com o uso indevido de pesticidas e fertilizantes químicos, além dos poluentes emitidos pelos veículos automotores, que contribuem de forma significativa para degradação do ambiente (DARWISH, 2015; CAO *et al.* 2010; MEDEIROS *et al.* 2008).

Atualmente, uma das principais fontes de poluição ambiental nos grandes centros urbanos é o tráfego veicular, devido ao elevado crescimento automobilístico, principalmente em países subdesenvolvidos (ALI *et al.* 2012). No Brasil, essa elevação representa um aumento de 100% nos últimos 10 anos e reflete-se nos níveis de contaminantes através da queima de combustíveis fósseis e pelo desgaste de peças (DENATRAN, 2015; BAIRD, 2002).

O aumento da frota veicular atrelado ao cultivo em áreas urbanas, principalmente em países subdesenvolvidos, é bastante preocupante, pois o controle dos alimentos é menos rigoroso, facilitando a inserção de contaminantes na cadeia alimentar (DARWISH, 2015; LARCHER, 2004). Vale salientar, que esse tipo de cultivo tem se tornado bastante atrativo, pois contribui para minimizar as perdas no processo e complementar a demanda por alimentos, principalmente nas culturas com curto tempo pós-colheita e que são submetidas às precárias condições de transporte, justificando a utilização da área (ARAUJO, 2016; CAO *et al.* 2010; MEDEIROS *et al.* 2008).

Desenvolver atividades agrícolas em lugares que sofrem influência do tráfego veicular é um fator de risco, principalmente devido ao ciclo desses poluentes, pois ao serem emitidos, se agregam ao material particulado suspenso no ar e por deposição, entram em contato com a biota, causando uma série de impactos (DARWISH, 2015; LARCHER, 2004).

Desta forma, estudos vêm sendo realizados para avaliar os riscos ambientais causados por metais em áreas urbanas, bem como avaliar quais elementos estão relacionados com o fluxo veicular.

De acordo com Enuneku *et al.* (2017); Huang *et al.* (2007); Wu *et al.* (2011); França *et al.* (2017) e Ravankhah *et al.* (2016) os solos agrícolas em áreas urbanas possuem

concentrações significativas de Pb, Cu, Ni e Zn. Zheng *et al.* (2016) e Huang *et al.* (2007), por sua vez, verificaram que, além desses elementos, o Fe, Mn e As também possuem concentrações expressivas em áreas de tráfego veicular intenso. Outro fator importante avaliado por alguns autores como Ali; Al-qahtani (2012); Pandey *et al.* (2012); Sharma *et al.* (2008); Wong *et al.* (2006), são os vegetais cultivados nesses ambientes, pois há um incremento de metais nessas amostras quando cultivadas em áreas urbanas.

Além desses elementos, outra fonte de contaminação para vegetais estudada atualmente (SADEGHI *et al.*, 2015) está relacionada a presença de Elementos Terras Raras (ETR's), que se tornaram conhecidos por um público maior nos últimos anos, devido ao grande fornecimento para o setor de alta tecnologia, como os catalisadores de carros e equipamentos digitais, principalmente o La e Ce, devido a sua abundância em relação aos demais (BRIOCHI *et al.*, 2013). Vale ressaltar que a utilização dos lantanídeos como catalisadores nos automóveis é uma técnica relativamente nova podendo ainda não ter uma contribuição significativa como contaminante no meio (CGEE, 2013).

Apesar dessa utilização, esses elementos se tornam preocupantes também por serem comumente encontrado em fosfatos, nitratos, óxidos e sedimentos argilosos e, portanto, estão presentes em quantidades significativas em fertilizantes como subproduto no processo, sendo indispensável a sua avaliação em diferentes cultivos (SADEGHI *et al.*, 2015).

Vale salientar que as medidas de metais em produtos hortícolas são necessárias, não apenas como referência, mas também, como uma linha de base na avaliação do impacto causado por essas atividades. Desta forma, o consumo de vegetais cultivados em áreas impactadas, seja pela adição de aditivos, praguicidas, fungicidas ou pela proximidade das indústrias ou veículos automotores, é um fator preocupante em vista dos poluentes associados a essas práticas (AHMAD, 2007).

2 OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Avaliar a influência do tráfego veicular sobre a concentração de metais e Elementos Terras Raras (ETR's) nos solos e em vegetais cultivados no entorno de rodovias em Pernambuco, além de verificar os diferentes sistemas de cultivos nas principais regiões agrícolas de Pernambuco.

2.1. Objetivos específicos

1. Avaliar a influência da distância das rodovias sobre a concentração de metais, Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu e Mn, nos solos agrícolas às margens de rodovias;
2. Investigar a influência dos tipos de sistemas de cultivos, orgânico, convencional e convencional sob influência do tráfego veicular, sobre a concentração de Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu e Mn, nos solos e vegetais das principais regiões produtoras de Pernambuco;
3. Verificar a influência do tipo de sistema de cultivo, orgânico, convencional e convencional sob influência do tráfego veicular, sobre a concentração de ETR's, La, Ce, Nd, Sm, Tb, Yb e Lu, nos solos e vegetais das principais regiões produtoras de Pernambuco;
4. Verificar o potencial de bioacumulação dos metais e ETR's nos diferentes vegetais analisados;
5. Verificar o nível antrópico, a partir do fator de enriquecimento dos metais e ETR's analisado no solo;
6. Estimar a ingestão máxima diária para cada elemento analisado, avaliando os riscos para a população.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Nutrientes essenciais aos vegetais

Na natureza, existem diversos elementos químicos estáveis e instáveis que podem ser absorvidos pelos vegetais. Contudo, quando se analisa o tecido vegetal é natural encontrar diversos elementos, mas nem todos são essenciais do ponto de vista fisiológico. Isso ocorre porque, as plantas têm a habilidade em absorver do solo ou solução nutritiva os elementos químicos disponíveis sem grandes restrições, podendo ser benéfico e/ou tóxico (KERBAUY *et al.*, 2012).

Mais de 60 elementos químicos têm sido identificados nas plantas, incluindo ouro, prata, chumbo, arsênio e urânio. Sua presença é de certo modo, um reflexo da composição do solo no qual os vegetais estão se desenvolvendo, sendo absorvidos comumente na forma de íons inorgânicos presentes na solução (RAVEN *et al.*, 2007).

O solo é de fundamental importância para a sobrevivência dos vegetais, pois, além de ser um meio de fixação, fornece uma gama de nutrientes e uma variedade de elementos essenciais ao crescimento dos vegetais. A nutrição das plantas envolve a absorção de todos os materiais brutos como a água, sais minerais e gases do ambiente, necessários a seus processos bioquímicos, bem como, a distribuição por todo o organismo e utilização dos nutrientes no metabolismo e crescimento (RAVEN *et al.*, 2007).

Desde o começo do século XIX, os cientistas analisavam os elementos químicos que eram absorvidos pelos vegetais, tentando verificar se estes eram necessários ou não às suas funções essenciais. Esses elementos foram chamados de minerais essenciais ou nutrientes inorgânicos essenciais, pois quando ausentes, provocam anomalias no crescimento ou sintomas de deficiência, como o amarelamento das folhas, o crescimento raquítico dos ramos e necroses. Os elementos apontados como essenciais são o carbono, hidrogênio, oxigênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio, nitrogênio, enxofre, ferro, manganês, zinco, cobre, cloro, boro, molibdênio e níquel (EPSTEIN; BLOOM, 2006; PRADO, 2009). Contudo, outros elementos como o selênio e alumínio, por exemplo, foram considerados essenciais para algumas espécies de vegetais, entretanto, por estarem restritos a um número menor de espécies são denominados de elementos benéficos (KERBAUY *et al.*, 2012).

Os elementos essenciais são classificados, de acordo com as concentrações que o tecido vegetal exige, como macronutrientes e micronutrientes. Eles desempenham papel fisiológico, visto que a sua ausência, compromete o ciclo vital das plantas (TAIZ; ZEIGER, 2009). Os macronutrientes e micronutrientes são absorvidos pelas plantas em sua forma iônica específica. Os micronutrientes, também denominados de elementos essenciais, são necessários em concentrações muito pequenas, menores ou iguais a 100 mg.kg⁻¹; já os macronutrientes, são assim denominados por serem requeridos em grandes quantidades, de aproximadamente 1000 mg.kg⁻¹ (PRADO, 2009).

O excesso ou a falta dos nutrientes essenciais podem acarretar sérios problemas ao desenvolvimento das plantas. Os sintomas de deficiência para qualquer elemento essencial dependem, não apenas do papel do elemento na planta, mas também, da sua mobilidade dentro dela (RAVEN *et al.*, 2007).

De acordo com a USEPA (2004) a essencialidade dos metais é classificada de acordo com os efeitos na saúde e desenvolvimento do vegetal, sendo os elementos essenciais o Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Se e Zn, os que possuem a possibilidade de benefício a saúde B, Ni, Si e V e os que não proporcionam efeitos benéficos, ou seja, não essenciais Al, Sb, Ar, Ba, Be, Ca, Cd, Pb, Hg, Sr, Ta e Ag. É importante destacar que, desses metais, os que são considerados carcinogênicos para humanos de acordo com a IARC (International Agency for Research on Cancer) são Ni, Cd, As, Al, Cr, Pb (probabilidade de risco carcinogênico), ⁹⁰Sr (IARC, 2017), o que os torna um perigo eminente para os consumidores de vegetais contaminados (USEPA, 2004).

Vale destacar que, alguns metais podem ter alguns efeitos benéficos em baixos níveis de exposição, como o silício, níquel, boro e vanádio, sendo tóxicos em níveis mais elevados. O níquel, por exemplo, demonstra ter funções biológicas em plantas e alguns animais, mas a essencialidade para humanos não foi demonstrada. No entanto, estudos em humanos são limitados. O níquel não mostrou ser um nutriente essencial para os seres humanos, mas pode servir como cofator ou componente estrutural de metaloenzimas específicas com uma variedade de funções fisiológicas em animais. Não havendo limites ou níveis rigorosamente definidos que possam ter um efeito benéfico particular sobre a saúde humana (USEPA, 2004).

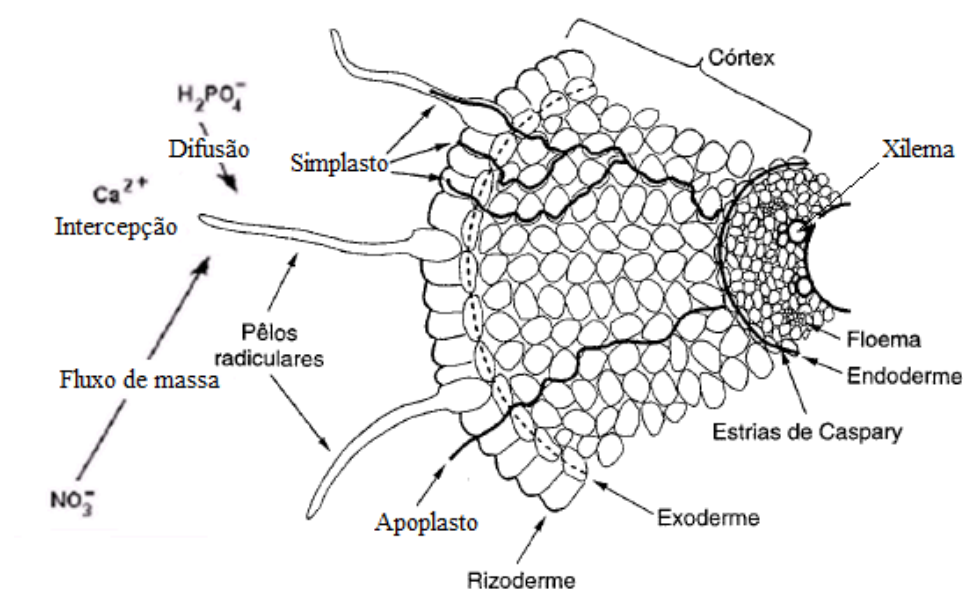
3.1.1 Processo de absorção dos elementos nos vegetais

O processo de absorção dos elementos, incluindo os metais, pelo vegetal pode ocorrer através da raiz ou pelo próprio tecido foliar, sendo direcionado por mecanismos de transferência, podendo ocorrer com ou sem gasto de energia, processo conhecido por transporte ativo e passivo, respectivamente. Contudo, a maior contribuição ocorre através da absorção radicular, por ser o solo a principal fonte de nutrientes para o desenvolvimento do vegetal (PRADO, 2009; IAEA, 2014).

Na absorção radicular é necessário que inicialmente haja o contato do íon com a raiz, seja pelo movimento do íon na solução do solo, por difusão ou fluxo de massa, ou ainda pela interceptação radicular (Figura 1). O processo por difusão ocorre quando o íon presente na solução do solo entra em contato com a raiz ao passar de um meio hipertônico para um meio hipotônico. O fluxo de massa, por sua vez, ocorre quando o elemento na solução é carregado para mais próximo da raiz, de um maior potencial de água para um menor potencial e a interceptação radicular consiste no contato do íon com a raiz, a partir do seu próprio crescimento (PRADO, 2009; TAIZ; ZEIGER, 2009).

Após o contato do íon com a raiz, os nutrientes poderão chegar ao xilema, vaso condutor de nutrientes, que os leva da raiz até as folhas, por duas vias de absorção que podem ser simplasto ou apoplasto, Figura 1 (TAIZ; ZEIGER, 2009).

Figura 1 – Esquema de absorção radicular dos nutrientes nas plantas.



Fonte: adaptada de KERBAUY *et al.*, 2012.

A via de absorção simplasto ocorre quando os nutrientes chegam ao xilema pelo conjunto de citoplasmas interligados pelos plasmodesmos, que por sua vez, possibilita o contato do citoplasma de uma célula com a sua vizinha. Na via de absorção apoplasto, os nutrientes chegam ao xilema pelos espaços intercelulares formados por macro e microporos da parede celular (KERBAUY *et al.*, 2012).

Mesmo aqueles elementos absorvidos inicialmente via apoplasto, ao atingir a endoderme, precisam entrar na célula para chegar ao xilema. Isto só é possível porque a endoderme apresenta uma barreira ao apoplasto, denominada estrias de Caspary, que consiste de paredes primárias impregnadas de suberina (estrutura hidrofóbica, que impede o movimento apoplástico de água ou soluto através da raiz) com a função de selecionar os nutrientes que serão absorvidos pela planta (TAIZ; ZEIGER, 2009; EPSTEIN; BLOOM, 2006).

Os elementos vasculares da raiz, xilema e floema, que transportam os nutrientes, estão localizados no periciclo e têm funções específicas, o floema é o vaso condutor responsável por transportar metabólitos da parte aérea para a raiz e o xilema tem a função de conduzir água e soluto para a parte aérea (TAIZ; ZEIGER, 2009).

Entretanto, esse tipo de absorção pode ser prejudicada pelas condições do solo como pH, condutividade, teor de argilas, equilíbrio de nutrientes, teor de outros elementos e as concentrações climáticas podem alterar na disponibilidade dos elementos (KABATA-PENDIAS, 2011).

Além da absorção radicular, plantas podem absorver quantidade significativa de alguns elementos através das folhas. Para ocorrer esse tipo de absorção é necessário que os elementos atravessem a cutícula foliar, a parede celular e o plasmalema (membrana plasmática) para serem absorvidos pelas folhas. Esse processo é muito restrito, devido à presença de cutícula foliar (pequenos poros que recobre toda a folha) e a camada de cera nas paredes externas das células da epiderme, restringindo a entrada de nutrientes (KERBAUY *et al.*, 2012).

Entretanto, na epiderme superior da folha, logo abaixo da cutícula, pode apresentar estruturas que favoreçam a entrada de íons como os tricomas (pelos), que aumentam a propriedade de molhamento da folha, e permite a aderência das gotículas de solução contendo os micronutrientes, além dos ectodesmas (protuberância do citoplasma), que reduz o percurso do íon da superfície externa até a membrana celular. Outros fatores que afetam a absorção foliar é a idade (folhas mais novas e recém-maduras têm maior habilidade em absorver íons), pois apresentam maior atividade

metabólica, cutículas mais finas, maior velocidade de absorção e consequentemente maior demanda por nutrientes, além do estado nutricional da planta que interfere na velocidade de absorção (KERBAUY *et al.*, 2012).

Vale salientar que apesar de muitos elementos serem essenciais do ponto de vista fisiológico, se disponíveis em concentrações elevadas podem se tornar nocivos, sendo absorvidos em proporções maiores que as requeridas para o desenvolvimento do vegetal, podendo causar consequências diretas ou indiretas toda cadeia trófica.

3.2 Disponibilidade dos metais no solo

Os elementos essenciais e não essenciais se encontram geralmente disponíveis na solução do solo para serem assimilados pelos vegetais (RAVEN *et al.*, 2007). Contudo, por ser a principal fonte de nutrientes pode se tornar uma via de contaminação direta para os organismos.

Algumas plantas revelam uma capacidade especial para acumular elementos específicos. A absorção desses elementos se dá geralmente por suas formas iônicas específicas, entretanto, esse processo é influenciado por uma série de fatores como a concentração do analito na solução, a acidez do solo, a espécie do vegetal, o estágio de crescimento, a própria forma de cultivo, além da quantidade de íons presentes. A assimilação pode ser seletiva e seu mecanismo pode variar para diferentes íons. A presença de outros cátions ou ânions tem interferência direta na assimilação de nutrientes (RAVEN *et al.*, 2007).

Outro fator importante é a solubilidade dos metais nos solos que influencia diretamente na sua disponibilidade para as plantas, por exemplo, elementos como Ag, Cr, Sn, Ti, Y, são pouco solúveis na solução do solo, não sendo facilmente absorvidos pelas plantas. Outros elementos como As, Hg, Pb, F, se encontram retidos fortemente nas partículas do solo, consequentemente, não são facilmente absorvidos. Contudo, o B, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, são elementos móveis na solução do solo e são absorvidos pelas plantas, enquanto que o Cd, Se, Zn são muito móveis, sendo facilmente bioacumulados pelos vegetais (KABATA-PENDIAS, 2011).

A absorção dos metais nas plantas é influenciada pelas características físico-químicas do solo; como o pH, potencial redox, quantidade de matéria orgânica, atividade microbiana e aplicação de fertilizantes; pela interceptação radicular; absorção do íons pela raiz; pelo transporte de íons e pela remobilização de nutrientes minerais.

Estes processos não são avaliados individualmente. No entanto, são sintetizados pelo fator de transferência solo-planta (IAEA, 2014).

A elevada capacidade de absorção é avaliada pela razão das concentrações do elemento na planta e solo conhecido como coeficiente de absorção biológica (CAB), índice de bioacumulação (IBA) ou fatores de transferência (FT). Esses valores podem ter uma variação muito significativa entre os tipos de vegetais, elementos e o próprio local de cultivo. Vale salientar que, alguns elementos são mais fitodisponíveis do que outros e que cada vegetal possui uma assimilação diferenciada para cada condição exposta (KABATA-PENDIAS, 2011).

O fator de transferência para os metais biologicamente importantes estão referenciados na Tabela 1, sendo os elementos mais facilmente absorvidos o Tl, Zn e Cd. Esses valores servem como guia e não como valores precisos, podendo variar de acordo com as interações do ambiente (ALLOWAY, 1995). Levando em consideração outros elementos avaliados por Teh *et al.* (2016) o fator de transferência decai na seguinte ordem Cd>Ni>Zn>Cu>Pb>Cr.

Tabela 1 – Valores para o fator de transferência solo-planta de alguns metais.

Elemento	Fator de transferência solo planta
Cd	1-10
Co	0,01-0,1
Cr	0,01-0,1
Cu	0,1-10
Hg	0,01-0,1
Ni	0,1-1,0
Pb	0,01-0,1
Tl	1-10
Zn	1-10
As	0,01-0,1
Be	0,01-0,1
Se	0,1-10
Sn	0,01-0,1

Fonte: ALLOWAY, 1995

As plantas desenvolveram durante a sua evolução vários mecanismos bioquímicos, através dos quais poderiam se adaptar e tolerar meios de crescimento novos ou quimicamente desequilibrados. As propriedades físicas das plantas também podem influenciar a contaminação de metais, como no caso de vegetais folhosos, que possuem uma assimilação maior em relação aos não folhosos (GAN *et al.* 2017). Os

vegetais folhosos geralmente crescem rapidamente e têm altas taxas de transpiração. Isso favorece a absorção de metais pelas raízes e a translocação resultante de metais das raízes para os tecidos acima do solo. Além disso, folhas largas tornam as plantas mais susceptíveis a contaminação física por poeira do solo e salpicos de água da chuva (TEH *et al.*, 2016).

3.3 Vias de contaminação por metais

Pourret; Bollinger (2018) Nieboer and Richardson propuseram que o termo metal pesado deveriam ser substituído por uma classificação mais biologicamente e quimicamente significativa de íons metálicos, por ser um termo impreciso sendo classificado apenas pela sua densidade ($>5 \text{ g.cm}^3$). No entanto, essa denominação é frequentemente usada como nome de grupos para metais que estão associados à contaminação e potencial toxicidade. Contudo, o pressuposto de que todos os chamados "metais pesados" e seus compostos possuem propriedades altamente tóxicas não são suportados por fatos. Além disso, a lista de "metais pesados" não está claramente definida e não tem base na química. Ao considerar isso, a melhor maneira de descrever os elementos estudados é nomeá-los ou considerá-los como um grupo de metais ou metalóides. Apesar dessa discussão, o termo é frequentemente utilizado no ramo científico, mas para não cometer imprecisão, no presente estudo foi utilizado apenas o termo metal.

A poluição de metais nos ecossistemas é um problema global generalizado devido às consequências significativas para a saúde humana, a biodiversidade e a estabilidade do ecossistema. Esses elementos são encontrados de forma ubíqua no meio ambiente devido à sua liberação em quantidades substanciais por várias fontes naturais e antropogênicas (SHAHID *et al.*, 2014).

A contaminação por metais não é um problema moderno decorrente da industrialização e iniciou quando os seres humanos começaram a processar os minerais. Desde então, o uso de metais e seus impactos no ambiente se aceleraram, com um grande aumento nos séculos XIX e XX (PAUL, 2017; TOZSÉR, 2017).

Os elementos metálicos entram em contato com a bioata através de fontes naturais por erosão e intemperismo ou por meio de atividades antrópicas. Esses elementos são encontrados naturalmente em solos resultantes de intemperismo de rochas, sendo frequentemente extraídos de minérios após processo de mineração. Nas rochas são encontrados em diferentes formas químicas. Nos minerais, o metal geralmente é encontrado na forma de sulfetos de Pb, Co, Fe, As, Pb-Zn, Ag e Ni e óxidos de Se, Al, Mn e Sb. Estes metais são, portanto, geralmente recuperados / extraídos de solos como minérios de óxido e sulfureto. Nos solos, geralmente os sulfetos de metais (como As, Hg, Pb, Cd) ocorrem naturalmente juntamente com sulfetos de Cu, (CuFeS₂) e Fe (FeS₂) (KHALID *et al.*, 2017).

Portanto, a maioria destes metais são obtidos como parte dos gases de escape em processos piro-metalúrgicos ou como subprodutos de vários processos hidro-metalúrgicos após a mineração. Por exemplo, o Cd é obtido principalmente como subproduto do processo de refinação de Zn, devido à ocorrência de Cd com a esféalerita de Zn. Todos os anos, uma quantidade significativa de metal é assim redistribuída do aquífero contaminado da crosta terrestre para diferentes compartimentos de ambiente, isto é, água, ar e solo. Portanto, os solos originários do material de origem com uma concentração elevada de metal em caminhos do solo mostram uma elevada concentração de metal naturalmente (KHALID *et al.*, 2017).

Por exemplo altas concentrações de As foram encontradas nas águas subterrâneas do Paquistão, devido à presença de rochas que contêm esse elemento no material de origem dessas áreas (SHAKOOR *et al.*, 2015).

Em vista da intensa atividade humana, as fontes naturais de metais por meio da lixiviação e intemperismo das rochas no ambiente, geralmente têm pouca importância (PAUL, 2017).

As fontes antropogênicas de contaminação do solo por metais incluem: refinação e mineração de minérios, pesticidas, baterias, indústrias de papel, indústrias de fertilizantes, tintas, pigmentos, vernizes, celulose e papel, têxteis de algodão, borracha, usina de energia térmica, planta de aço, galvanização de produtos de ferro e indústrias de mineração, descarte de resíduos sólidos, incluindo lodo de esgoto, irrigação de águas residuais e vazamento de veículos (PAUL, 2017).

Geralmente, o metal é liberado para o meio ambiente durante as atividades de processamento e mineração, sendo liberados tanto em compostos inorgânicos e orgânicos quanto nas formas elementares. Em alguns casos, os metais emitidos por

esses processos continuam a se acumular no solo e outros compartimentos ambientais, mesmo depois dessas atividades terem terminado (KHALID *et al.*, 2017).

De acordo com Peplow (1999) a mineração de rochas naturais geralmente perduram por 5 a 15 anos para o esgotamento dos minerais extraídos. Contudo, a contaminação do solo por esses elementos persiste por milhares de anos após o término dos processos de mineração.

As fontes antropogênicas de metal podem ser divididas da seguinte forma (KHALID *et al.*, 2017):

1. Agricultura (Zn, As, Pb, Cd, Cu, selênio (Se) e urânio (U))
2. Mineração e fundição de metalíferos (Cd, Pb, As e Hg)
3. Indústria (Cd, Hg, As, Cr, Cu, Co, Ni e Zn)
4. Eliminação de resíduos (As, Pb, Cu, Cd, Cr, Zn e Hg)
5. Deposição atmosférico (As, Pb, Cr, Hg, Cu, Cd e U).

Estando descrita de maneira mais detalhada na Tabela 2 as principais fontes de contaminação com as respectivas vias de exposição ao homem para alguns metais.

Tabela 2. Diferentes fontes e vias de contaminação por metais na biota.

Elemento	Fontes de contaminação	Vias de exposição
Pb	Antigo aditivo na gasolina, indústria petrolífera, acumuladores, tintas e corantes (ATSDR, 2007).	Diretamente do ar, através dos alimentos contaminados (BAIRD, 2002).
Cd	Fundições de Zn, Pb e Cu, como eletrodo na bateria níquel-cádmio, calculadoras e aparelhos similares, pigmentos na forma iônica, em dispositivos voltaicos e monitores de TV (CETESB, 2012).	Diretamente do ar pela via pulmonar e pela ingestão de alimentos e/ou água contaminados, no entanto outra via de exposição se dá pelo uso do cigarro, (BAIRD, 2002).
Cr	Metalurgia para aumentar a resistência à corrosão e acabamento brilhante (CETESB, 2012).	A população, em geral, pode estar exposta ao cromo por meio da alimentação ou contato com produtos fabricados com esse metal.
Ni	Industriais e comerciais, apesar de estar presente naturalmente no ambiente e nas várias formas de minerais (CETESB, 2013).	Ingestão de água e alimentos contaminados (CEMPEL; NIKEL, 2006).
Cu	Mineração, fundição, queima de carvão como fonte de energia e incineração de resíduos (CETESB, 2013).	Inalação, ingestão de alimentos, água e contato dérmico (CETESB, 2012; PEDROZO; LIMA, 2001).
Mn	Indústria para fabricação de diversos produtos, dentre os quais se destacam os fertilizantes, os fungicidas, as ligas de níquel e cobre, entre outras utilizações (CETESB, 2012; BAIRD, 2002).	Ingestão.
Zn	Galvanização de produtos de ferro, proporcionando uma cobertura resistente à	Ingestão.

corrosão, em baterias, fertilizantes, agrotóxicos, aros e rodas de veículos, tintas, plásticos, borrachas, em alguns cosméticos como pós e bases faciais e produtos farmacêuticos, mineração (GERBERDING, 2005; CETESB, 2013).

ETR's Equipamentos digitais, ímãs permanentes para motores miniaturizados e turbinas para energia eólica, composição e polimentos de vidros e lentes especiais, catalisadores de automóveis, refino de petróleo, luminóforos para tubos catódicos de televisores em cores e telas planas de televisores e monitores de computadores, ressonância magnética nuclear, cristais geradores de laser, supercondutores e absorvedores de hidrogênio, armas de precisão (BRIOCHI et al., 2013; DNPM, 2014). Além disso, devido a forte afinidade pelo oxigênio são encontrados comumente em fosfatos, nitratos, óxidos e sedimentos argilosos, estando presente, consequentemente, em quantidades significativas nos fertilizantes como subproduto no processo (SADEGHI et al., 2015).

Em geral, a contaminação de metais é generalizada no ambiente devido a fontes antropogênicas e delimitadas para os solos superficiais, não se limitando apenas à essa matriz, mas alcançando a vegetação e o homem (TEH *et al.*, 2016).

Desta forma, estudos vêm sendo realizados para avaliar o impacto causado por metais nessas matrizes, principalmente levando em consideração a ingestão direta desses elementos. Avaliar a qualidade dos alimentos é um dos fatores preponderantes nessa avaliação.

Sendo assim, Enuneku *et al.*, (2017); Zheng *et al.*, (2016); Ali; Al-qahtani (2012); Pandey *et al.* (2012) WU *et al.*, (2011) e Sharma *et al.* (2008); verificaram que as emissões de veículos a motor foram identificadas como a principal fonte de Zn, Mn, Cu, Pb, Cr, Ni e Cd em solos e vegetais.

Outros elementos, que também possuem influência veicular, pois são utilizados nos catalisadores dos automóveis, são os elementos terras raras (ETR's) e estão recebendo maior atenção, atualmente, devido ao seu uso na área da tecnologia.

Esses elementos possuem forte afinidade pelo oxigênio e são encontrados comumente em fosfatos, nitratos, óxidos e sedimentos argilosos, estando presente, consequentemente, em quantidades significativas nos fertilizantes como subproduto no processo (SADEGHI *et al.*, 2015).

Contudo, até o momento, há pouca informação sobre os padrões desses elementos e suas reais influências em solos urbanos (YUAN *et al.*, 2017). Mas sabe-se que as principais fontes de contaminação, Tabela 2, para esses elementos são o tráfego veicular e o uso indevido de fertilizantes químicos, sendo as principais vias de exposição a ingestão dieta e a inalação.

Assim, o cultivo em áreas urbanas tem obtido atualmente destaque, principalmente devido ao aumento significativo dos veículos automotores. No Brasil, o aumento desses veículos representa uma elevação de 100% nos últimos 10 anos e reflete nos níveis de contaminantes através da queima de combustíveis fósseis e pelo desgaste de peças (DENATRAN, 2015; BAIRD, 2002), sendo de fundamental importância o levantamento desses dados para avaliar de forma segura e clara, as emissões por metais dessa potencial fonte de contaminação.

3.3.1 Fluxo veicular em Pernambuco

O fluxo veicular médio diário é monitorado pelo Departamento Nacional de Infraestrutura e Transporte (DNIT) em todo território nacional. As rodovias Pernambucanas monitoradas por esse órgão são a BR-408 em Recife; BR- 101 em Ribeirão; BR-423 em Cachoeirinha; BR-424 em Águas Belas; BR-232 nas cidades de Caruaru, Arcoverde e Verdejante; BR- 316 em Petrolândia e BR- 428 em Petrolina (DNIT, 2017).

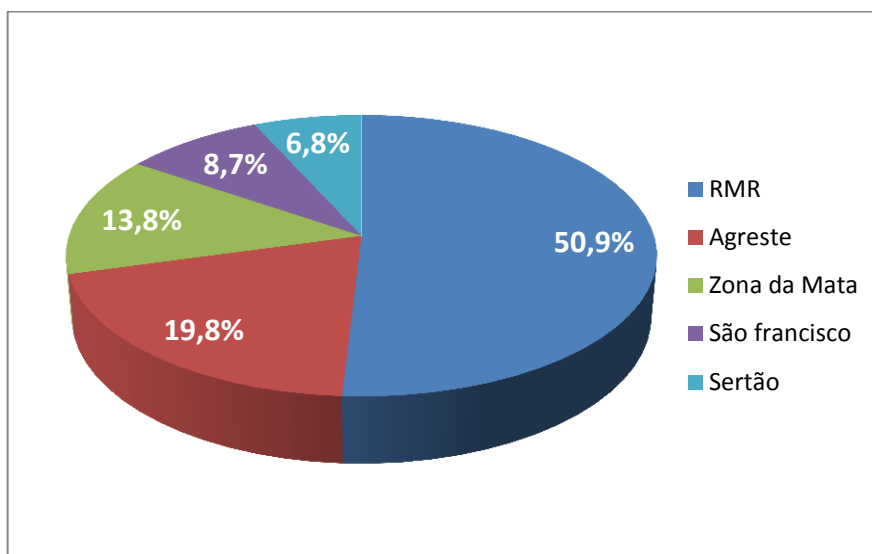
Para facilitar a visualização e comparação com as regiões estudadas no presente estudo, os dados do DNIT foram separados por sub-regiões na Tabela 3.

Tabela 3. Rodovias monitoradas pelo DNIT com suas respectivas sub-regiões.

Sub-região	Rodovia	Cidade
Região Metropolitana do Recife (RMR)	408	Recife
Zona da Mata	101	Ribeirão
Agreste	423	Cachoeirinha
	424	Águas Belas
	232	Caruaru
Sertão	232	Arcoverde
		Verdejante
São Francisco	316	Petrolândia
	428	Petrolina

Na Figura 2 o valor utilizado para fins de cálculos foram às médias das cidades monitoradas para cada sub-região é possível perceber que a Região Metropolitana do Recife (RMR) é a maior contribuinte para a poluição a partir do tráfego veicular, tendo uma média diária de 1 milhão de veículos trafegando em apenas uma rodovia, representando cerca de 51% da distribuição total em todo território Pernambucano.

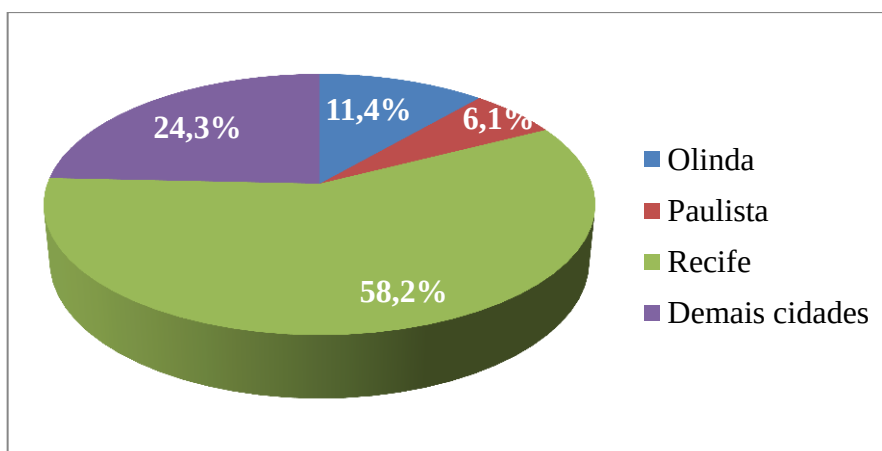
Figura 2 - Distribuição do fluxo diário dos veículos automotores nas rodovias monitoradas pelo DNIT.



Fonte: DINIT, 2017.

Entretanto, nessa região a cidade que mais contribui para a emissão de poluentes a partir do tráfego veicular é o Recife, região estudada no presente estudo, que de acordo com dados da prefeitura nas suas principais avenidas e ruas trafegam cerca de 80 mil veículos diariamente. Esse valor corrobora com a frota veicular da região que de acordo com dados do DENATRAN possui cerca de 66.914 veículos, o que representa 58% , Figura 3, do total desta sub-região (DENATRAN, 2015).

Figura 3 - Distribuição do percentual da frota de veículos na RMR.

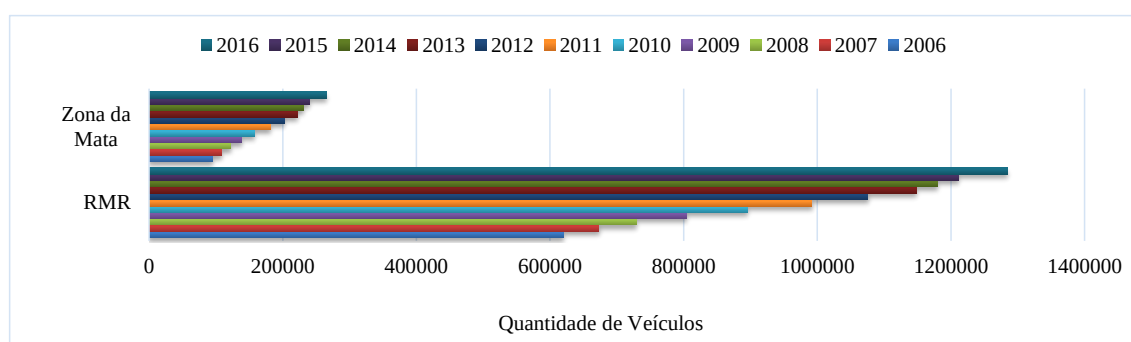


Fonte: DENATRAN, 2015.

Fazendo uma comparação entre os pontos estudados é possível perceber que a RMR contribui em 4 vezes mais para as emissões de poluentes veiculares, quando comparada com a Zona da Mata.

Na Figura 4 verifica-se que ambas as regiões tiveram um aumento significativo nos últimos 10 anos, cerca de 100%, sobretudo, na RMR, que já possuía valores significativos há 10 anos, percebe-se que há uma tendência constante na elevação do uso de veículos automotor, o que é justificado pelo desenvolvimento da região.

Figura 4- Distribuição da frota veicular nas regiões de coleta de acordo com dados fornecidos pelo DENATRAN.



DENATRAN, 2015.

Desta forma, percebe-se que a RMR é uma região com tráfego veicular intenso, principalmente no ponto de coleta formado pelas rodovias federais BR-101 e BR-232,

A BR-101 se constitui no principal corredor de tráfego do Nordeste e em uma das rodovias mais importantes do país, sendo fator de integração nacional. Na Mata Sul, atravessa os municípios de Escada, Ribeirão, Gameleira, Água Preta, Joaquim Nabuco, Palmares e Xexéu, na divisa de Pernambuco com Alagoas. É o principal meio de acesso e escoamento do território, sobretudo para grandes centros como a Região Metropolitana do Recife (RMR) (AGEITEC, 2016; DER, 2016).

A influência veicular da Zona da Mata quando comparada com a RMR é muito baixa, podendo caracterizar a RMR como alto fluxo veicular, principalmente nas principais rodovias federais, como a BR-101 e BR-232.

Desta forma, o presente estudo separou os pontos de coletas em alto, médio e baixo fluxo de veículos de acordo com as rodovias e regiões estudadas.

3.4 Contaminação nas culturas

As principais fontes de contaminação para as plantas são os meios de cultura, como a solução de nutrientes e o solo, além da deposição atmosférica que contribui para uma possível contaminação.

O consumo de vegetais contaminados é uma das principais vias de contaminação humana, mas sofrem forte influência do solo onde são cultivados, pois o mesmo fornecem ao vegetal todos os nutrientes necessários ao seu desenvolvimento, além de ser o principal reservatório de metais na atmosfera, hidrosfera, biota e participar ativamente no ciclo global desses elementos na natureza, desempenhando um papel fundamental na contaminação ambiental (Liu *et al.* 2013; CAO *et al.* 2010, HOVMAND *et al.* 2008; BAIRD, 2002).

Avaliar inicialmente a qualidade do solo é primordial para garantia de um consumo seguro de vegetais, pois o solo é uma via direta de contaminação e sofre forte influencia do meio. Principalmente em áreas urbanas, pois sofrem influencia das indústrias e do tráfego veicular, pois emitem metais ao meio que se depositam em toda a biota.

Solos agrícolas em áreas urbanas avaliados por Enuneku *et al.* (2017); Huang *et al.* (2007); Wu *et al.* (2011); França *et al.* (2017) e Ravankhah *et al.* (2016) possuem concentrações significativas de Pb, Cu, Ni e Zn, devido a deposição atmosférica, sugerindo que esses ambientes são fontes potencialmente poluidoras de metais. Zheng *et al.* (2017) e Huang *et al.* (2007), por sua vez, verificaram que, além desses elementos, Fe, Mn e As, também, possuem concentrações mais expressivas nesses ambientes.

Outro fator importante, avaliado por alguns autores, Ali; Al-qahtani (2012); Pandey *et al.* (2012); Sharma *et al.* (2008); Wong *et al.* (2006), são os vegetais cultivados nesses ambientes, pois há um incremento de metais nessa matriz.

As plantas podem acumular esses elementos, especialmente em seus tecidos devido à sua grande capacidade de adaptar às propriedades químicas variáveis do ambiente (KABATA-PENDIAS, 2011).

Os vegetais podem se tornar uma das principais vias de contaminação direta ao homem, podendo acarretar sérios problemas à saúde dos indivíduos. As doenças com origem nos alimentos têm despertado interesse na comunidade científica, não só pela contaminação a partir dos agentes patógenos, mas por outros contaminantes tóxicos, como os metais, que estão no ambiente e podem ser absorvidos pelo organismo, podendo acarretar diversos efeitos à saúde (OKEJI *et al.*, 2012; ALI; QAHTANI, 2012).

Esses contaminantes podem induzir efeitos fisiológicos distintos nos vegetais e até promover o desenvolvimento de habilidades na resistência dos organismos contaminados (EPSTEIN; BLOOM, 2006). Contudo, a assimilação desses contaminantes vai depender de vários fatores como a espécie, a forma de crescimento, a idade, as condições climáticas a que são expostos, as propriedades químicas dos contaminantes, a concentração e o tempo da contaminação (LARCHER, 2004).

Um dos mais importantes fatores que determinam a disponibilidade biológica de um elemento traço é sua ligação aos constituintes do solo. De modo geral, os vegetais absorvem os elementos que são dissolvidos na solução do solo em qualquer forma iônica e/ou complexos. Eles são introduzidos nas camadas do solo por uma série de vias, incluindo a deposição aérea, lixiviação ou decomposição da matéria orgânica; pela utilização de resíduos, pesticidas e pela aplicação de fertilizantes (KABATA-PENDIAS, 2011).

Em geral, as plantas são mais resistentes as concentrações elevadas de elementos nocivos em relação a insuficiência deles no seu metabolismo. Fato este bastante preocupante, quando se trata de contaminantes tóxicos, devido a sua tolerância em se desenvolver em ambientes impactados, gerando graves riscos à saúde dos seres vivos. Dessa forma, são estabelecidos limites máximos de contaminantes em alimentos por normas nacionais e internacionais. (KABATA-PENDIAS, 2011). As normas brasileiras que regulamentam os contaminantes inorgânicos em vegetais é a resolução RDC Nº 42 de 2013 da ANVISA e o Decreto 55871 de 1965.

Na tentativa de configurar valores definidos aos critérios necessários para proteger os solos contra os efeitos ao longo prazo da poluição nos elementos, alguns valores preliminares têm sido propostos como orientações para avaliações dos riscos de contaminação. Contudo, os níveis limite de metais são diferentes nas diversas regiões a fim de atender as condições ecológicas variáveis de cada lugar (KABATA-PENDIAS, 2011). Desta forma, a norma brasileira que dispõe sobre critérios e valores orientadores da qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas é a resolução CONAMA 420 de 2009.

Os metais incluem os elementos essenciais aos vegetais como Cu, Fe, Mn, Ni e Zn, e os não essenciais como Pb, Cd, Cr, As e Hg, que existem naturalmente no ambiente e constituem menos de 1% das rochas da crosta terrestre (EPSTEIN; BLOOM, 2006; ZEITOUNI, 2003).

Outro grupo de elementos, bastante estudados atualmente, são os ETR's, que consiste em 17 elementos, os quais integram a série dos lantanídeos, o escândio (Sc) e o ítrio

(Y), de acordo com a IUPAC (MARTINS; ISOLANI, 2005; VERMEIRE *et al.*, 2016; SAAZ *et al.*, 2015).

Todos esses metais incluindo os ETR's podem se acumular em altos níveis no solo e estão associados às atividades naturais e antrópicas, sendo a sua persistência muito maior no solo em relação a outros compartimentos da biosfera. Metais acumulados em solos são extraídos lentamente por lixiviação, absorção pelas plantas e erosão. Contudo, há um indicativo da impossibilidade de sua remoção completa, desencadeando riscos em toda biota (KABATA-PENDIAS, 2011).

Uma vez no meio, esses elementos podem causar sérios problemas ambientais ao longo prazo, não somente pelo acúmulo nos organismos, mas também por permanecerem nos ecossistemas por períodos extensos (LARCHER, 2004). Principalmente devido as crescentes atividades industriais, o aumento na frota veicular, as atividades agrícolas (fertilizantes e pesticidas) e os materiais derivados de esgoto que são adicionados ao conjunto de elementos traço nos solos. Esses elementos estão susceptíveis a aumentar em uma escala global podendo ser acumulado nos vegetais. Essa absorção vai depender da sua solubilidade que está diretamente relacionada ao pH do solo, e aos teores de carbonatos, óxidos de Fe e Mn, minerais de argila e granulometria fina que afetam a diponibilidade desses elementos (KABATA-PENDIAS, 2011).

Ao se acumularem nos vegetais, tornam-se tóxicos por várias razões, mudam a conformação de proteínas, desalojam elementos essenciais e causam deficiência de nutrientes, podendo estimular a geração de radicais livres. É difícil especificar o dano por metais, tendo em vista que eles podem causar diversos efeitos no ambiente, seja pela alta concentração ou pelo efeito tóxico causado (EPSTEIN; BLOOM, 2006).

A absorção de elementos metálicos pelas células, particularmente pelas raízes, é facilitada por mecanismos próprios de transporte e acumulação, devido à necessidade de muitos metais como micronutrientes às plantas. Quando em concentrações elevadas, exercem um efeito tóxico, devido à sua interferência no transporte eletrônico da respiração, fotossíntese e na inativação de enzimas vitais. Como consequência há um baixo nível energético no organismo vegetal, havendo diminuição na absorção dos nutrientes minerais e no crescimento (LARCHER, 2004).

Essa diminuição de absorção ocorre porque alguns cátions que são deslocados pelo fosfato tendem a imobilizá-lo no solo que, por sua vez tem dificuldade de chegar até a raiz para que ocorra a respiração da planta. Quando um metal é absorvido pela raiz há a inativação

de algumas enzimas, pois as mesmas são específicas para um determinado substrato, desta forma, a captação de elementos tóxicos pode interferir no metabolismo do vegetal, dificultando a absorção de outros elementos (RAVEN, 2007).

Em solos com elevados teores de argila, óxidos ou húmus, os metais ficam mais fortemente retidos, diminuindo a sua disponibilidade (BAIRD, 2002). Os solos contendo rochas exploráveis pela indústria de mineração ou cobertos por sucata de peças metálicas apresentam metais, especialmente Zn, Pb, Ni, Co, Cr, Cu, Mn, Cd, Se e As. As emissões atmosféricas originárias dos processos industriais contêm todos os tipos de metais; a água de rejeito de fábricas podem apresentar Cd, Zn, Fe, Pb, Cu, Cr e Hg e o efluente, Cd, Zn, Fe, Cu, Cr, Ni e Hg (LARCHER, 2004).

Outra fonte de contaminação muito estudada são os contaminantes associados ao tráfego de veículos, devido ao aumento das emissões de certos elementos através da queima de combustíveis e pelo desgaste de peças, sendo Cd, Cu, Zn, La, Ce, Pb e Ni os principais associados ao fluxo veicular. Além disso, a utilização de alguns fertilizantes pode constituir outra via de contaminação, por possuírem elementos metálicos provenientes das rochas utilizadas em sua produção, vindo como subproduto no processo, como Cu, Cd, Zn, Mn, Pb, Ni e ETR's (BAIRD, 2002).

Os ETR's possuem forte afinidade pelo oxigênio e são encontrados comumente em fosfatos, nitratos, óxidos e sedimentos argilosos, e por isso estão em quantidades significativa nos fertilizantes (SADEGHI *et al.*, 2015). Apesar disso, existem países que os enriquecem há mais de 20 anos a fim de aumentar a dessorção dos micronutrientes para melhorar o desenvolvimento dos vegetais, promovendo um aumento no crescimento, na qualidade da planta, melhorando a resistência à seca e ao estresse ácido (PANG *et al.*, 2002).

De acordo com Diatloff *et al.* (2008) existem relatórios chineses que sugerem essa melhoria em algumas espécies hortícolas. Entretanto, a sua essencialidade ainda é desconhecida e a avaliação crítica dessas afirmações tem sido difícil devido a ambiguidades dos resultados despertando interesse da comunidade para avaliar essa eficiência.

Diatloff *et al.* (2008) avaliando a absorção do La e Ce em mungbean (feijão da China) e milho desenvolvidos em condições controladas, verificaram que as concentrações desses elementos não auxiliaram no crescimento dos vegetais analisados, porém, diminuíram o crescimento, a função radicular e conseqüentemente o estado nutricional do mungbean a partir da concentração de 0,2 μM . Entretanto, em concentrações menores tiveram efeitos positivos

sobre o crescimento do mesmo vegetal. O que corrobora com os resultados de solos avaliados por Wang; Liang em 2014, pois verificaram que a baixas concentrações de ETR's tendem a aumentar a desorção de P facilitando o processo de acimilação desse micronutriente para a planta.

Os organismos vegetais podem absorver todos esses elementos metálicos em níveis baixos, a partir do solo e estocar grandes quantidades em seus tecidos. Devido a esta característica, podem ser utilizados para limpar áreas contaminadas diminuindo o impacto ambiental (EPSTEIN; BLOOM, 2006).

Atualmente, há uma grande preocupação em relação a contaminação por metais em alimentos, devido a suas implicações na saúde. Desta forma, muitos pesquisadores tiveram o interesse em estudar metais em diversas amostras de vegetais a fim de avaliar o impacto gerado no cultivo em áreas contaminadas, seja pela deposição da poluição atmosférica ou pelo próprio cultivo em solos contaminados. Alguns trabalhos encontram-se descritos abaixo.

Li *et al.* (2015) avaliando as concentrações de Cr, Ni, Cu, Pb e Cd em cinco tipos de vegetais na China, verificaram que esses insumos analisados possuíram uma absorção foliar mais significativa em relação a radicular, sugerindo que a absorção foliar pode ser uma importante via de contaminação por metais para o Cr e Cd. As maiores concentrações encontradas foram nos vegetais folhosos, variando de 71 a 125,520 mg.g⁻¹ em média (peso seco), principalmente nas alfaces, possivelmente devido a área foliar do vegetal, facilitando na assimilação dos elementos por essa via.

De acordo com os resultados de Gebrekidan *et al.* (2013) analisando as concentrações de alguns metais em vegetais que são irrigados com água contaminada e em solos com elevados teores desses metais (Cu, Zn, Fe, Mn, Cr, Cd, Ni, Co e Pb) encontraram concentrações mais expressivas para os vegetais folhosos, sendo a ordem dos fatores de transferências para a alface Fe > Cu > Cd > Mn > Pb > Zn > Ni > Co > Cr.

Khillare *et al.* (2012) quando analisou as concentrações de metais (Cu, Cd, Cr, Ni, Zn, Fe e Mn) em diferentes vegetais, nas proximidades de três usinas termoeletricas e em uma área livre de contaminantes verificaram que as concentrações foram bem mais significativas nas áreas de cultivo e que há influência na absorção pelas condições sazonais, além de verificar que os vegetais com partes consideráveis de folhas, tais como espinafre e rabanete expressaram concentrações significativas de metais, sugerindo que a absorção foliar é uma via importante de contaminação.

Ali e Qahtani, (2012) avaliaram a concentração de Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Cd e Hg em amostras de vegetais cultivados em quatro cidades da Arábia Saudita e encontraram valores superiores aos níveis máximos recomendados pela World Health Organization para elementos com elevada toxicidade (Hg ($0,03 \text{ mg.kg}^{-1}$), Cd ($0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$) e Pb (2 mg.kg^{-1})). Os maiores valores foram obtidos na análise da salsa ($0,048 \text{ mg.kg}^{-1}$ de Hg), do espinafre ($4,13 \text{ mg.kg}^{-1}$ de Cd) e do pepino ($6,98 \text{ mg.kg}^{-1}$ de Pb). Esses resultados foram relacionados à poluição do ar pelas indústrias e liberação pelo tráfego veicular intenso.

Pandey *et al.* (2012) avaliaram a concentração de metais em vegetais cultivados sob a influência da deposição atmosférica e água de irrigação e encontraram valores elevados para o Cd ($0,052$ a $4,91 \text{ mg.kg}^{-1}$), Ni ($0,059$ a $5,10 \text{ mg.kg}^{-1}$) e Pb ($10,2$ a $18,2 \text{ mg.kg}^{-1}$), em amostras de espinafre e tomate.

Yang *et al.* (2011) avaliaram a concentração de Pb, Zn, Mn Cu, Cd e Cr em amostras de vegetais cultivadas na China e obtiveram valores elevados para o Pb, Cd e Zn, encontrando valores para a alface de $11,4 \pm 4,1 \text{ mg.kg}^{-1}$ para o Pb, $91,1 \pm 3,4 \text{ mg.kg}^{-1}$ para o Zn e $2,4 \pm 0,4 \text{ mg.kg}^{-1}$ para o Cd, todos acima dos valores recomendados pela World Health Organization (Pb (2 mg.kg^{-1}); Cd ($0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$)) e Zn (50 mg.kg^{-1})).

Sharma *et al.* (2008) concluíram que as atividades urbanas tem elevado os níveis de Cu, Zn, Cd e Pb em amostras de vegetais, associando esses elementos a deposição atmosférica.

Apesar dos estudos acima, existem poucos trabalhos com foco na bioacumulação de metais em vegetais e o seus possíveis efeitos devido a exposição humana (LI *et al.*, 2015).

De acordo Gebrekidan *et al.* (2013), os metais de maior preocupação na comunidade científica por apresenar elevada toxicidade à saúde são o Pb, Cd, Cr, Co e Ni. Outros metais como Cu, Fe, Mn e Zn são necessários para o corpo, mas em caso de superexposição pode causar sintomas de toxicidade, sendo relevante analisá-los.

Na Tabela 4 encontram-se descritos os níveis de toxicidade desses elementos discutidos acima. Sendo possível verificar que os elementos de maior toxicidade são o Cd seguindo do Cr e Pb. Ambos considerados carcinogênicos pela IARC (2017).

Tabela 4. Concentrações naturais e tóxicas de alguns metais em plantas e humanos.

Metal	Concentração nas plantas		Homem (mg.dia⁻¹)
	Normal (mg.kg⁻¹)	Fitotóxica (mg.kg⁻¹)	
Cd	0,1 - 1	5 – 700	30
Cr	0,1 - 1	20	5
Pb	2 - 5	-	1
Ni	0,1 – 5	50 – 100	20
Zn	15 – 150	500 – 1500	600
Cu	3 - 20	25 – 40	200
ETR's		-	-

Fonte: GAIVISO, 2001.

3.5 Risco a saúde

Arsênio, cádmio, chumbo e mercúrio, e seus compostos inorgânicos, são provavelmente os metais potencialmente tóxicos na biota. Não têm efeitos nutricionais ou benéficos conhecidos sobre a saúde humana, mas estão presentes na natureza; no ar, na água e no solo. Outros metais de interesse incluem alumínio, antimônio, bário, berílio, prata, estrôncio e tálio. Estes metais têm muitos usos industriais, o que aumenta a probabilidade de exposição humana. As atividades industriais também podem converter as formas metálicas desses elementos em compostos que podem ser mais solúveis em vários meios, com um aumento resultante no risco de exposição e toxicidade. Como esses metais não têm nenhum efeito essencial ou benéfico conhecido, as diretrizes para a atividade reguladora podem limitar a exposição humana ao nível mais baixo conhecido por ter um efeito adverso a saúde (USEPA, 2004).

A exposição humana a esses elementos podem causar uma série de implicações a saúde. O ar contaminado com elementos metálicos pode potencialmente ameaçar a saúde pela inalação de partículas atmosféricas e pela ingestão dessas partículas causadas por sua deposição, além do consumo de elementos contaminado (HUANG *et al.*, 2018).

Os metais essenciais e aqueles sem qualquer função metabólica, podem causar uma grave ameaça ao homem através dos alimentos, sendo considerados os mais perigosos pela Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças (ATSDR) o Pb, Cd, Hg e As, com base na frequência de ocorrência, toxicidade e potencial de exposição humana. Estes quatro elementos também estão na lista de poluentes prioritários da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) (SHAHID, *et al.*, 2014).

Apesar de alguns elementos serem caracterizados como carcinogênicos segundo a Agência Internacional de Pesquisa sobre Câncer (IARC), como Cd, Cr e Pb, os mecanismos responsáveis pela carcinogênese não são bem estabelecidos, em parte, devido à natureza complexa das interações dos metais em sistemas biológicos, além de não existir um espaço amostral seguro com uma única exposição do metal, dificultando essa caracterização (IARC, 2017; EPA, 2004).

Muitos metais, incluindo os cancerígenos, seguem as mesmas vias metabólicas de metais essenciais. Normalmente, os metais não exigem bioativação, pelo menos não no sentido de que uma molécula orgânica sofre modificação enzimática que produza uma espécie química reativa. No entanto, os metais utilizam outros mecanismos de desintoxicação, tais como armazenamento a longo prazo (por exemplo, cádmio) e excreção biliar e/ou urinária (USEPA, 2004).

Há diversos efeitos causados por metais com a ingestão ou exposição afetando a saúde humana, na Tabela 6 são descritos alguns efeitos dos metais que serão analisados nesse trabalho, bem como a sua classificação, Tabela 5, de acordo com a IARC. Sendo possível perceber que os metais mais preocupantes são Pb, Cd, Cr e Ni.

Tabela 5. Classificação dada pela IARC para os grupos de elementos quanto a elementos cancerígenos.

Grupos	Classificação
Grupo 1	Carcinogênico
Grupo 2A	Provavelmente cancerígeno para os seres humanos
Grupo 2B	Provavelmente cancerígeno para os seres humanos
Grupo 3	Não classificável quanto à sua carcinogenicidade para os seres humanos
Grupo 4	Provavelmente não é cancerígeno para os seres humanos

Tabela 6. Efeitos a saúde da população expostas por metais.

Elemento	Efeitos a saúde	Classificação (IARC, 2017)
Pb	Causam problemas indesejados no sistema nervoso central, cardiovascular, renal, reprodutor e gastrointestinal, além de afetar várias reações enzimáticas, dependendo de cada organismo e da concentração ingerida (PAOLIELLO; CHAZIN, 2001).	2B
Cd	Nos animais o Cd^{2+} pode substituir o Ca^{2+} nos ossos debilitando-os e causando a osteoporose. O seu excesso pode afetar o fígado, o sistema respiratório, cardiovascular e renal, além de causar anemia, devido à redução de absorção de ferro (CARDOSO, 2001). Este elemento apresenta uma alta toxicidade, além de poder permanecer no organismo por décadas (BAIRD, 2002).	1
Cr	Os compostos de cromo produzem efeitos cutâneos, nasais, bronco-pulmonares, renais, gastrointestinais e carcinogênicos. Em níveis bronco pulmonar e gastrointestinal produzem irritação bronquial, alteração da função respiratória e úlceras gastroduodenais (RUPPENTHAL, 2013).	1
Ni	Os primeiros órgãos afetados por este elemento são os pulmões, os rins, os sistema cardiovascular e imunológico e o sangue. Quando em contato com a pele pode desencadear alergias, além de fibrose pulmonar e câncer no aparelho respiratório (CETESB, 2012).	Compostos do Ni (1) Níquel metal e liga (2B)
Cu	O excesso deste metal no homem pode causar o aumento da pressão sanguínea e frequência respiratória, anemia hemolítica aguda, dano renal e hepático, bem como diarreia, letargia, irritação nos olhos, nariz e garganta, podendo provocar o esverdeamento da pele, dentes e cabelo (PEDROZO; LIMA, 2001).	3
Mn	O manganês em concentrações elevadas no organismo humano pode acarretar sérios problemas á saúde, sendo os órgãos mais afetados os pulmões e o cérebro (MARTINS; LIMA, 2001).	-

Zn	O excesso de Zn pode acarretar alguns males à saúde, mesmo em um curto espaço de tempo, ocasionando cólicas estomacais, náuseas e vômitos. A ingestão de altos níveis de zinco pelo homem por vários meses pode causar anemia, danos ao pâncreas e diminuição dos níveis de lipoproteína de alta densidade (HDL) (GERBERDING, 2005).	-
ETR's	-	-
- Sem classificação		

O uso prolongado de vegetais e/ou culturas contaminadas com metais pode causar acumulação contínua de metais tóxicos no rim e fígado de seres humanos causando distúrbios nos processos físico-bioquímicos. Devido à sua alta persistência e natureza não degradável, esse elemento tem o potencial poder de bioacumulação, induzindo mais exposição a alguns organismos. Esses elementos são capazes de induzir efeitos tóxicos para os organismos vivos, incluindo os seres humanos em níveis muito baixos devido à ausência de um mecanismo de defesa apropriado para mitigar os efeitos tóxicos desses metais e para removê-los do corpo (KHALID *et al.*, 2017).

O consumo de vegetais contaminados com metais pode causar o esgotamento de nutrientes no corpo humano que causam muitos problemas à saúde, como o retardo de crescimento intra-uterino, deficiência com desnutrição, deficiência de faculdades psicossociais, câncer gastrointestinal e diminuição nas defesas imunológicas. Os metais podem destruir o sistema de defesa das células causando danos celulares ou a até a morte. Além disso, pode substituir metais essenciais, interrompendo no seu funcionamento enzimático (KHALID *et al.*, 2017).

Metais como Pb, Cd e Cr são capazes de induzir carcinogênese, teratogênese e mutagênese; as concentrações elevadas de Pb e Cd em partes de plantas comestíveis foram atribuídas à ocorrência de câncer gastrointestinal (KHALID *et al.*, 2017). Além disso, o Pb também é relatado como causador da síntese inadequada de hemoglobina, infecção renal e tumoral, pressão arterial elevada e disfunção do sistema reprodutivo, mesmo assim é considerado pelo IARC como potencialmente carcinogênico (POURRUT *et al.*, 2011; PAOLIELLO; CHAZIN, 2001). Portanto, muita atenção é dada em todo o mundo à segurança alimentar e à avaliação de riscos.

A avaliação dos riscos para a saúde pela toxicidade dos metais envolve a determinação da probabilidade de um evento adverso em um determinado nível de exposição. Os riscos geralmente são avaliados quanto a exposições crônicas da exposição ambiental no local de trabalho, mas também podem ser expressas para exposições agudas ou de curto prazo (USEPA, 2004).

A avaliação de risco foi definida como "a caracterização dos potenciais efeitos adversos para a saúde das exposições humanas a riscos ambientais". Em uma avaliação de risco, a extensão em que um grupo de pessoas foi ou pode ser exposta a um determinado produto químico é determinada e a extensão da exposição é então considerada em relação ao tipo e grau de perigo representado pelo produto químico, permitindo assim uma estimativa do risco atual ou potencial para a saúde do grupo de pessoas envolvidas. A avaliação dos riscos geralmente envolve quatro etapas: avaliação da exposição, avaliação da toxicidade, caracterização do risco e análise de incerteza (USEPA, 2004).

O risco associado à ingestão de metais pode ser determinado, de maneira simples, a partir da estimativa de ingestão diária em relação ao consumo de alimentos contendo pelo referido metal e o resultado é comparado a valores padrões de permissividade que não causam dano ao indivíduo (SHAHEEN *et al.*, 2016; BRILHANTE; CALDAS, 1999).

3.6 Métodos de Detecção

Nesse tópico estão descritos as teorias associadas aos métodos de análises utilizadas no presente estudo.

3.6.1 Espectrometria de absorção atômica por chama

A espectrometria de absorção atômica (AAS – Atomic Absorption Spectrometry) é uma técnica de análise utilizada para determinações quantitativas dos metais, semimetais e outros elementos, utilizada em diversos tipos de amostras como solos, água e materiais biológicos. Para que uma amostra seja analisada é necessário que a mesma seja solubilizada, para que o elemento de interesse permaneça em solução e possa ser identificado (KRUG *et al.*, 2004).

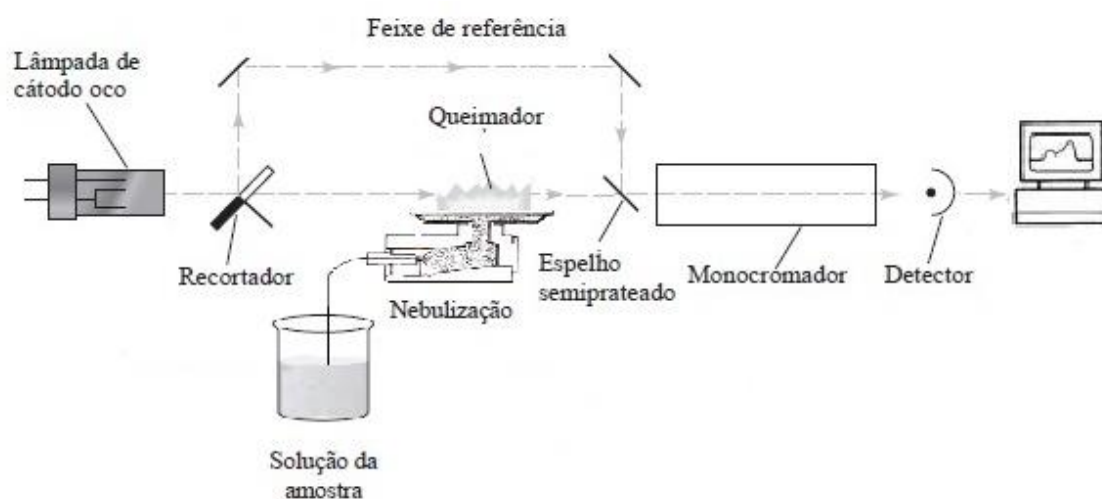
Os dois tipos de atomizadores mais utilizados são de chama e de forno de grafite. A espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS – Flame Atomic Absorption

Spectrometry) é a técnica mais indicada para análise de elementos que se encontram em uma concentração a níveis de mg.kg^{-1} ; já a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite (GFAAS – Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry) é utilizado para amostras que se encontram em uma concentração a nível de $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (KRUG *et al.*, 2004).

O espectrômetro de absorção atômica identifica um elemento a partir da medida do comprimento de onda da radiação característica emitida pelas amostras atomizadas. Quando o átomo absorve um quantum de energia radiante, ele passa para o estado excitado e, ao sofrer relaxação, o elétron volta ao nível de energia mais estável, liberando a energia adquirida na forma de luz, com comprimento de onda específico (KRUG *et al.*, 2004).

Este equipamento é composto basicamente por: fonte de radiação, que emite fótons no espectro do elemento de interesse; sistema de atomização, no qual os átomos da amostra são produzidos; conjunto de monocromador, para a dispersão da luz e seleção do comprimento de onda a ser utilizado; detector, que mede a intensidade de luz, transforma este sinal luminoso em um sinal elétrico e o amplifica; registrador, que mostra a leitura depois do sinal ser processado. Um diagrama esquemático representando o funcionamento de um espectrômetro de absorção atômica é representado na Figura 5 (SILVA JUNIOR *et al.*, 2011).

Figura 5- Esquema do funcionamento do Espectrômetro de Absorção Atômica.



Fonte: Adaptado de Skoog, 2009.

As fontes de radiação mais utilizadas em espectrometria de absorção atômica são as lâmpadas de cátodo oco. Esse tipo de lâmpada é composto por ânodo de tungstênio e cátodo

cilíndrico selado em um tubo de vidro preenchido com neônio ou argônio. Essas lâmpadas possuem o metal que será analisado na constituição do cátodo, o que garante linhas de emissão estreitas e a radiação no comprimento de onda que o analito irá absorver (KRUG *et al.*, 2004; SKOOG, 2009).

O atomizador é constituído de três partes principais, o nebulizador, a câmara de nebulização e o queimador. A primeira parte, nebulizador, é responsável pela conversão da amostra em aerossol (gotículas extremamente pequenas). Essa nebulização ocorre por meio de um fluxo do oxidante gasoso misturado com um combustível gasoso passando por uma série de placas defletoras, que remove quase todas as gotículas. Esse aerossol, com o oxidante e o combustível é levado à chama onde ocorre a atomização (SKOOG, 2009).

O queimador é alimentado pelos gases onde ocorrerão alguns processos, como a evaporação do solvente e dissociação da molécula em seus átomos constituintes. Quanto menor a gotícula, maior a velocidade com que esses processos ocorrem e assim é possível garantir a presença do átomo no caminho da radiação (KRUG *et al.*, 2004).

A quantidade de elétrons livres presentes na chama obedece à Lei de Lambert- Beer, conforme descrito na Eq. 1 (VOGEL, 1986):

$$\text{ABSORBÂNCIA} = \log I_0 / I_t = K.C.L \quad (1)$$

Onde:

I_0 = intensidade da radiação incidente emitida pela fonte de luz;

I_t = intensidade da radiação transmitida (quantidade não absorvida)

C = concentração da amostra (átomos livres)

K = constante de proporcionalidade.

L = caminho óptico

O monocromador serve para separar a linha espectral de interesse das outras linhas emitidas pela fonte de radiação, por meio da utilização de um prisma ou rede de difração, que fará com que o feixe de radiação seja decomposto em comprimentos de onda discretos, com diferentes ângulos, sendo possível selecionar apenas a linha de comprimento de onda desejada (KRUG *et al.*, 2004).

Os detectores encontrados nos espectrômetro de absorção atômica são tubos fotomultiplicadores ou detectores de estado sólido. O detector transforma o sinal recebido em sinal elétrico e a unidade de leitura registra os dados obtidos (KRUG *et al.*, 2004).

3.6.2 Análise por Ativação Neutrônica

A análise por ativação é um método para a determinação de elementos com base na conversão de núcleos estáveis em núcleos radioativos através de reações nucleares e medição de produtos de reação. Na análise da ativação de neutrões (NAA), as reações nucleares ocorrem através do bombardeamento do material a ser analisado com nêutrons, em um reator. Essa ativação resultará em uma mistura de radionuclídeos, que pode ser analisado pela separação radioquímica ou por meio da determinação dos raios gama emitidos em diferentes intervalos de decaimento (BODE *et al.*, 2017).

Análise de ativação de neutrões não destrutivos ou instrumentais (INAA) é a forma mais comum da técnica. Os produtos de reação são medidos a partir da radiação liberada após a captura de neutrões se os novos núcleos resultantes forem radioativos. Cada radionuclídeo é caracterizado por sua constante de decaimento, a probabilidade de decomposição nuclear na unidade de tempo, e o tipo de energia da radiação emitida.

Entre os vários tipos de radiação que podem ser emitidos, a radiação gama oferece as melhores características para a detecção seletiva e simultânea de radionuclídeos e, portanto, de elementos. Por ser uma técnica considerada não destrutiva, torna-se mais interessante seu uso devido a facilidade na análise, além de não haver perdas no processo garantindo a qualidade nos resultados (BODE *et al.*, 2017; KORNIENKO; AVTONOMOV, 2015).

Cada núcleo atômico pode capturar um nêutron durante a irradiação, resultando em uma reação nuclear, que muitas vezes a massa nuclear altera imediatamente (geralmente entre 10-14 s) após o excesso de captura, emitem energia sob a forma de fótons e/ou partículas. O núcleo recém formado pode ser instável e após a ativação, ele começa a decompôr para um estado estável pela emissão de radiação através de um ou mais dos seguintes processos: decaimento α , β , captura de elétrons, β^+ ou decaimento interno da transição, geralmente com radiação γ associada (GREENBERG *et al.*, 2011; SÁNCHEZ *et al.*, 2010).

A quantidade de radiação é diretamente proporcional ao número de núcleos radioativos produzidos (e em decomposição), portanto, com o número de núcleos do isótopo estável submetidos à reação nuclear. A quantidade destinada a ser medida é a massa total de um determinado elemento em uma porção de teste de uma amostra de uma dada matriz em todos os estados físico-químicos. A quantidade "sujeita a medição" é o número de núcleos desintegrantes de um radionuclídeo. A medida resulta no número de contagens em um

determinado período de tempo, a partir do qual, é calculada a taxa de desintegração e o número de núcleos desintegrantes, que é diretamente proporcional ao número de núcleos do isótopo estável sujeito à reação nuclear e, portanto, ao número de núcleos do elemento, que finalmente fornece informações sobre a massa e a quantidade de substância desse elemento (BODE *et al*, 2017).

Na prática, um procedimento NAA consiste na irradiação simultânea de porções de teste da amostra desconhecida e uma quantidade conhecida de um comparador do mesmo elemento servindo como um calibrador e as medidas sequenciais das radioatividades induzidas. Um procedimento INAA tem as seguintes etapas (GREENBERG *et al.*, 2011):

- Preparação (por exemplo, secagem) e pesagem das porções de teste da amostra e do comparador;
- Encapsulamento das porções de teste, p.ex. folha de plástico, cápsulas de plástico ou ampolas de quartzo;
- Ativação por irradiação simultânea de porções de teste e comparadores com nêutrons, sem separações químicas, o material permanece intacto
- Medições sequenciais das radioatividades induzidas em cada porção de teste e comparador, por espectrometria de raios gama, após um ou mais períodos de decaimento.
- Interpretação dos espectros de raios gama em direção a elementos e suas massas.

A amostra desconhecida é irradiada juntamente com um calibrador contendo uma quantidade conhecida do (s) elemento (s) de interesse. O padrão é medido nas mesmas condições que a amostra (distância amostra-amostra, tamanho equivalente da amostra e, se possível, equivalente na composição). A partir da comparação das áreas de pico líquidas nos dois espectros medidos, a massa do elemento de interesse pode ser calculada pela Equação 2.

$$\frac{A_{0,a}}{A_{0,p}} = \frac{m_a}{m_p} \quad (2)$$

Onde,

$A_{0,a}$ - atividades em taxas de contagens da amostra

$A_{0,p}$ - atividades em taxas de contagens do padrão

m_a - massa do elemento na amostra

m_p - massa do elemento no padrão

Vale salientar que na prática, a amostra e o padrão são medidos em diferentes tempos de decaimento, sendo necessário aplicar a relação da lei de decaimento radioativo, Equação 3, para a correção do tempo de decaimento.

$$A_a = A_{0a} \cdot e^{-\lambda \cdot T_a} \quad (3)$$

$$A_p = A_{0p} \cdot e^{-\lambda \cdot T_p} \quad (4)$$

Substituindo as equações 3 e 4 na 2, tem-se a Equação 5.

$$\frac{\frac{A_a}{e^{-\lambda T_a}}}{\frac{A_p}{e^{-\lambda T_p}}} = \frac{m_a}{m_p} \quad (5)$$

Sendo a concentração do elemento na amostra e no padrão dada por $C_a = m_a/M_a$, $C_p = m_p/M_p$

Onde,

M_a = massa total de amostra;

m_a = massa do elemento na amostra

M_p = massa total do padrão;

m_p = massa do elemento no padrão

Substituindo essa relação na equação 5, tem-se a Equação 6.

$$\frac{\frac{A_a}{e^{-\lambda T_a}}}{\frac{A_p}{e^{-\lambda T_p}}} = \frac{\frac{C_a}{M_a}}{\frac{C_p}{M_p}} \quad (6)$$

Reformulando a equação 6, obtem-se a Equação 7:

$$C_a = \frac{A_a M_a C_p e^{-\lambda(T_a - T_p)}}{A_p M_p} \quad (7)$$

Onde,

A_a = Atividade da amostra

A_p = Atividade do padrão

M_a = massa total de amostra;

M_p = massa total do padrão

C_a = concentração do elemento na amostra

C_p = concentração do elemento no padrão

λ = constante de decaimento

T = Variação da hora da contagem da amostra e do padrão. O termo $e^{-\lambda \cdot (T_a - T_p)}$ da relação permite o cálculo das taxas de contagens da amostra e do padrão para o mesmo tempo de decaimento.

O limite de detecção em NAA é baseado na relação sinal-ruído, seletividade de determinação, com certo grau de confiança, um pico em um espectro de raios gama. O fotopico no espectro da emissão de raios gama pelo radionuclídeo de interesse é o "sinal". O "ruído" resulta da detecção de fótons do ambiente, do Compton contínuo devido à interação de raios γ de maior energia, bem como, a partir de espectros de raios γ por exemplo, o vazio do tratamento pré-irradiado, dos materiais de embalagem e dos picos (parcialmente) sobrepostos. O limite de detecção depende da irradiação, a decadência e as condições de contagem. É bastante comum estimar o limite de detecção usando a fórmula de Currie, Equação 8 (GREENBERG *et al.*, 2011).

$$LD = 2,71 + 465\sqrt{B}\pi \quad (8)$$

Onde LD é o limite de detecção e B é o segundo plano sob um pico de raios γ

3.6.2.1 Espectrometria Gama

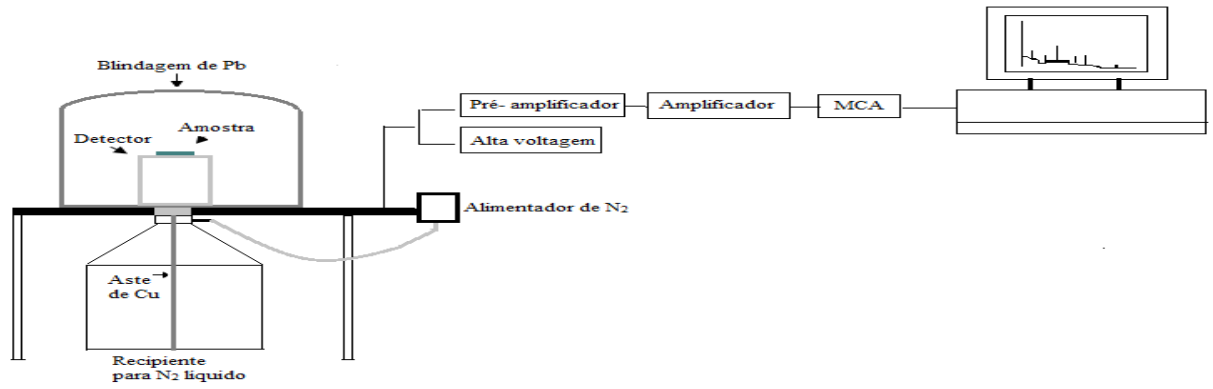
A aplicação da técnica por espectrometria gama consiste na determinação da atividade gama dos radionuclídeos presentes nas amostras. A escolha do método se dá principalmente por ser uma técnica multielementar, sendo preferível o uso de detectores de germânio hiper puro (HPGe) (KNOLL, 1989).

O analisador multicanal permite a transformação dos pulsos lineares em sinais digitais, realizando o processamento de separação por intervalos de energia. O resultado é apresentado no monitor do computador na forma de um histograma que correlaciona o número de contagens e a amplitude de pulso, que é proporcional à energia depositada no cristal, Figura 6.

A curva de calibração em eficiência foi feita utilizando-se um padrão com concentrações conhecidas de ^{60}Co , que emite dois fótons com energias de 1173,24 a 1332,50 keV e ^{152}Eu , que emite em uma faixa de energia entre 121 a 1408 keV.

A contagem foi obtida pela área sob cada fotopico e a instrumentação se encontra descrita na Figura 6.

Figura 6 - Esquema do detector de Germânio Hiper Puro (HPGe).



Fonte: Autor.

4. MATERIAL E MÉTODOS

O presente estudo foi dividido em três avaliações. A primeira consistiu na determinação das concentrações de alguns metais como Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu e Mn em áreas que sofrem forte influência do tráfego veicular correlacionando as distâncias dos solos agricultáveis às rodovias. A segunda, foi um levantamento de Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu e Mn, nas matrizes solo e vegetais das principais regiões produtoras de hortaliças em Pernambuco com sistemas de cultivos orgânico, convencional e convencional sob influência do tráfego veicular. A terceira, uma avaliação dos Elementos Terras Raras La, Ce, Nd, Sm, Tb, Yb e Lu nas matrizes solo e vegetal da mesma região em Pernambuco.

O tratamento das amostras foi feito no Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste (CRCN-NE/CNEN) e as análises dos elementos Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu e Mn foram realizadas pela técnica da espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS). Para a determinação dos elementos terras raras, as amostras, após tratamento, foram encaminhadas ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN para serem analisadas por Ativação Neutrônica Instrumental (INAA).

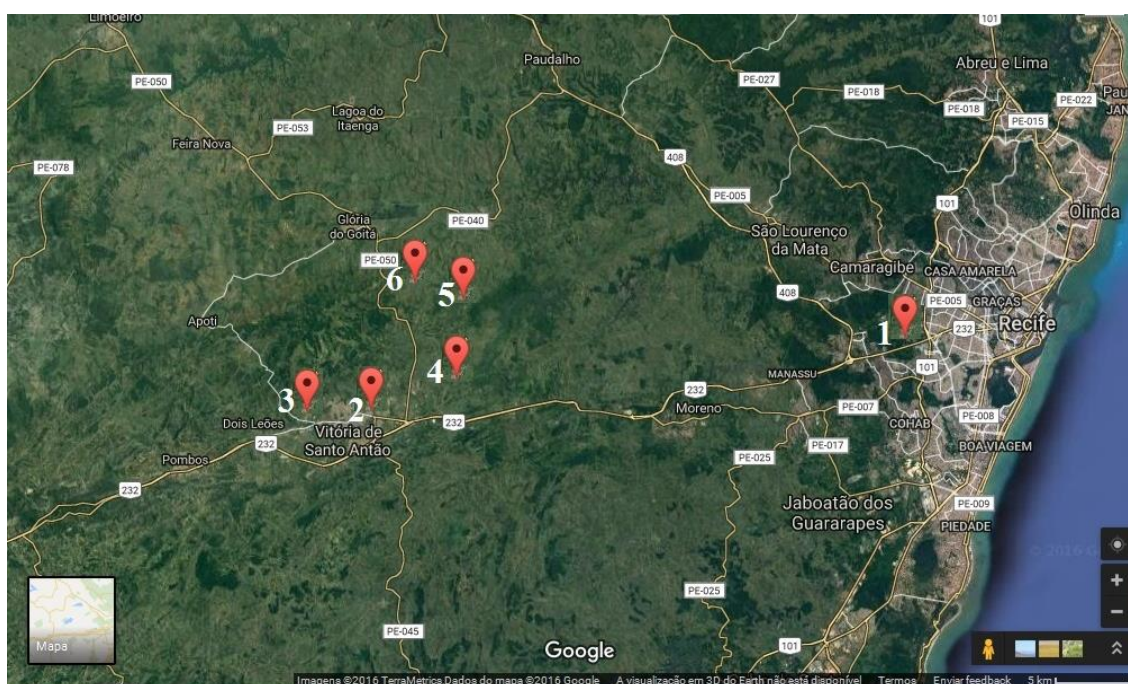
4.1 Área de estudo

Os cultivares de hortaliças consumidos em Pernambuco são produzidas principalmente na Zona da Mata de Pernambuco, nos municípios de Vitória de Santo Antão, Glória do Goitá, Pombos e Chã Grande. Além da complementação de hortaliças fornecidas pelos cultivos da BR-101 na Região Metropolitana do Recife - RMR (Figura 7), segundo um levantamento feito no Centro de Abastecimento Alimentar de Pernambuco - CEASA-PE, que recebe os alimentos de todas as localidades do país e redistribuem para a população da RMR (SANTOS, 2002).

Os vegetais cultivados nesses municípios são comercializados nos grandes centros de abastecimento alimentar de Pernambuco (CEASA-PE, supermercados e restaurantes) e em sua maioria são cultivados diretamente no solo de forma manual (CUNHA FILHO, 2013). Como exceção, tem-se os municípios de Pombos e Chã Grande, os quais possuem uma predominância do cultivo hidropônico, que não foram analisados no presente estudo, por não se enquadrarem aos objetivos do trabalho. Desta forma, foram selecionadas áreas de cultivos nos municípios de Vitória de Santo Antão, localizado na Zona da Mata Sul, Glória do Goitá,

na Zona da Mata Norte, e Recife (EMBRAPA, 2011). Vale destacar que, nessas regiões há uma grande utilização de agrotóxicos e fertilizantes químicos que podem estar contaminando todo cultivo (CUNHA FILHO, 2013).

Figura 7- Localização dos pontos de coleta das amostras de solo e vegetais das principais regiões agrícolas de Pernambuco.



Fonte: Adaptado de Google maps, 2017.

Na Tabela 7, se encontram descritos os pontos de coleta, com suas localidades, coordenadas, intensidade do tráfego veicular, área cultivada e quantidades de amostras coletadas para cada matriz analisada.

A região de cultivo que fica na BR-101 está localizada no km 70, no cruzamento formado pelas rodovias federais BR-101 e BR-232 em Pernambuco, Brasil, com coordenadas e área territorial de cultivo descrita na Tabela 7.

Essa região apresenta um clima litorâneo úmido, influenciado por massas tropicais marítimas, apresentando altas temperaturas, com média anual das máximas de 29,1°C e média anual das mínimas de 21,9°C. O período mais quente abrange os meses de dezembro a março, enquanto o menos quente ocorre entre os meses de junho e setembro (CPRM, 2003).

Tabela 7. Descrição dos pontos de coleta dos solos e vegetais dos diferentes cultivos em Pernambuco.

Tipos de sistemas de cultivos	Pontos	Cidades	Local	Discriminação dos pontos	Coordenadas	Intensidade de tráfego (DINIT, 2017)	Área cultivada
Convencional sob influência do tráfego veicular	1	Recife	Br- 101	BR- A1 BR- A2	8°04'00,1"S e 34°56'40,7"W	Alto (BR101 e 232)	7 ha
	2	Vitória de Santo Antão	Figueira	Figueira 50 m Figueira 100 m Figueira 150 m	8°08'26,6"S e 35°18'14,9"W	Médio (BR 232)	20 ha
	3	Vitória de Santo Antão	Natuba	Natuba 1 Natuba 2	8°08'23,5"S e 35°18'37,0"W	Baixo (BR-232 distante 1km)	40 ha
Convencional	4	Vitória de Santo Antão	Oiteiro	Oiteiro	8°04'12,4"S e 35°17'41,8"W	Sem influência	50 ha
	5	Glória do Goitá	Palmeira	Palmeira	8°03'32,3"S e 35°17'55,3"W	Sem influência	7 ha
	6	Glória do Goitá	Serta (Serviço de Tecnologia Alternativa)	Serta	8°00'53,0"S e 35°16'24,6"W	Sem influência	1 há

A característica do solo nessa região tem uma predominância de área urbana, sendo composto por materiais de origem heterogênea, resultantes de aterros durante a construção de rodovias e viadutos (FRANÇA et al., 2017, FREIRE, 2005).

A Zona da Mata de Pernambuco, por sua vez, apresenta um clima tropical quente e úmido, com temperaturas anuais em torno de 24°C e altos índices pluviométricos (APAC, 2017), o que facilita o cultivo dos vegetais.

Essa região apresenta um regime de chuvas de inverno, sendo os meses de maio, junho e julho os de maior precipitação (EMBRAPA, 2005). A oscilação anual da temperatura é muito pequena, decorrente da baixa latitude, podendo-se afirmar que não existe uma caracterização sazonal por efeito da mesma. A parte mais próxima ao litoral apresenta temperatura média anual em torno de 25°C. Os solos predonimantes na Zona Mata Sul são Argissolos Vermelho-Amarelos e na Zona da Mata Norte Argissolos Amarelos e Latossolos Amarelos (EMBRAPA, 2005; CUNHA FILHO, 2013),

Os ventos nas regiões de estudo possuem influência predominante dos ventos alísios do sudeste (INMET, 2017).

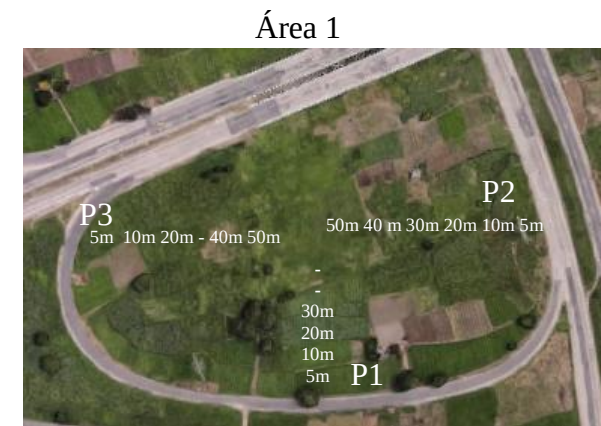
4.2 Coleta e preparo das amostras de solo e vegetais

As coletas das amostras de solo para avaliar a influência de metais em relação a diferentes distâncias da rodovia, foram realizadas em uma área com forte influência do tráfego veicular, localizada na BR-101 km 70, identificadas no presente estudo como áreas 1 e 2, onde foram coletadas cerca de 34 amostras esquematizadas na Figura 8.

Essas amostras foram coletadas no mês de março, estação seca de acordo com dados fornecidos pela Agência Pernambucana de Águas e Climas APAC (APAC, 2017). No entanto, é importante ressaltar que uma semana antecedente a amostragem houve precipitação pluviométrica por um período de 3 dias, tendo uma variação de 0,3 a 5,7 mm de chuva na RMR.

Quanto as amostras de solo e vegetal dos diferentes tipos de sistemas de cultivos foram coletadas nas principais regiões produtoras do estado de Pernambuco, no período de maio à junho, descrito pela APAC como estação chuvosa. No entanto, houve baixos índices pluviométricos nessa região, o que facilitou a coleta e o acesso às áreas de plantio.

Figura 8- Locais dos pontos de amostragem do solo no cruzamento formado pelas rodovias federais BR-101 e BR-232, na cidade de Recife, Pernambuco, Brasil.

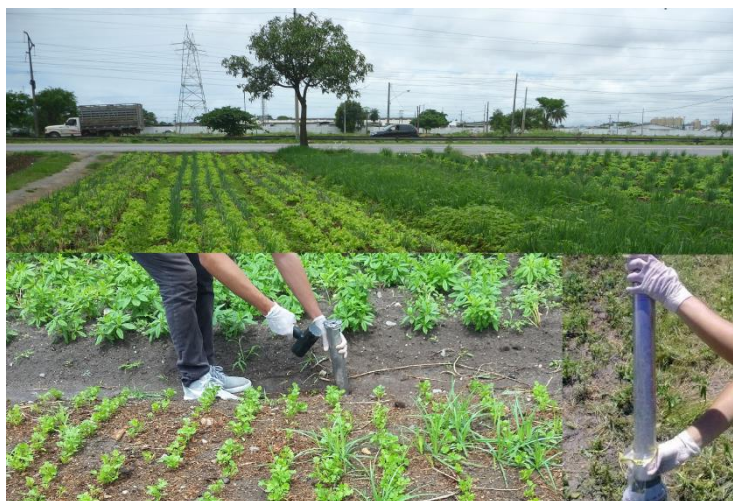


Fonte: Adaptado de Google maps, 2016.

A coleta e a quantidade das amostras de solo e vegetal, descrita na Tabela 8, foram amostradas de forma a representar toda a área de cultivo, totalizando 160 amostras simples de solo que compuseram 10 amostras compostas distribuídos nos diferentes pontos de amostragem e 13 tipos de vegetais que foram coletados de acordo com o tipo de cultivo no período da coleta, além de serem os vegetais mais produzidos nas regiões estudadas.

Todas as amostras de solo foram coletadas com auxílio de um amostrador de aço inoxidável do tipo trado calador, com 7cm de diâmetro e 50 cm de comprimento, a uma profundidade de 20 cm, correspondente a camada superficial do solo, demonstrado na Figura 9.

Figura 9- Procedimento de extração das amostras de solo coletadas no cruzamento formado pelas rodovias federais BR-101 e BR-232, na cidade de Recife, Pernambuco, Brasil.



Fonte: Autor.

Tabela 8. Discriminação das amostras de solos e vegetais coletadas com suas respectivas quantidades.

Tipos de Cultivos	Pontos	Discriminação dos Pontos	Quantidade total de solo (camada de 0 - 20 cm)	Amostras compostas	Tipos de vegetais
Cultivo Convencional sob influência do tráfego veicular	1	BR- 1	15	1	Alface lisa, Alface roxa, Alface crespa, coentro e quiabo.
	1	BR- 2	18	1	Alface lisa, Alface americana, Alface crespa, coentro e cebolinha.
	2	Figueira 50 m	9	3	Alface lisa, Alface roxa, Alface crespa, coentro, cebolinha, espinafre rúcula e salsa.
	2	Figueira 100 m	9		
	2	Figueira 150 m	9		
Cultivo Convencional	3			2	Alface lisa, Alface americana, Alface crespa, coentro, cebolinha, hortelã, rúcula e salsa.
		Natuba 1	16		
	3	Natuba 2	16		
	4	Oiteiro	32	1	Alface lisa, Alface americana, Alface crespa, Alface roxa, cebolinha, hortelã, rúcula e salsa
Cultivo orgânico	5	Palmeira	24	1	Alface lisa, Alface americana, Alface crespa, Alface roxa, cebolinha, coentro, folhas de couve-flor e folhas de brócolis.
	6	Serta	12	1	Alface lisa, Alface crespa, cebolinha e coentro.

Nota. Foram coletados de cada vegetal para cada ponto 5 pés de alface de cada tipo, 20 unidades de quiabo, cerca de 20 pés de coentro, 60 folhas de couve-flor, aproximadamente 60 galhos de hortelã, aproximadamente 60 pés de salsa, aproximadamente 60 galhos de espinafre, 5 pés de rúcula, 5 pés de cebolinha e aproximadamente 60 folhas de brócolis.

Foram coletadas 11 tipos de vegetais folhosos e 2 não folhosos com seus respectivos nomes científicos descritos na Tabela 9.

Tabela 9. Caracterização dos vegetais amostrados no presente estudo.

Vegetal	Nome científico	Caracterização
Alface lisa	<i>Lactuca sativa</i> var. <i>capitata</i>	Folhosa
Alface crespa	<i>Lactuca sativa</i> var. <i>crispa</i>	Folhosa
Alface americana	<i>Lactuca sativa</i> var. <i>longifolia</i>	Folhosa
Alface roxa	<i>Lactuca sativa</i> var. <i>crispa</i>	Folhosa
Cebolinha	<i>Allium schoenoprasum</i>	Não folhosa
Hortelã	<i>Mentha spicata</i>	Folhosa
Rúcula	<i>Eruca sativa</i>	Folhosa
Salsa	<i>Petroselinum</i>	Folhosa
Folhas de couve-flor	<i>Brassica oleracea</i> var. <i>botrytis</i>	Folhosa
Folhas de brócolis	<i>Brassica oleracea</i> var. <i>itálica</i>	Folhosa
Coentro	<i>Coriandrum sativum</i>	Folhosa
Espinafre	<i>Spinacia oleracea</i>	Folhosa
Quiabo	<i>Abelmoschus esculentus</i>	Não folhosa

As amostras de solos e vegetais foram acondicionadas em sacos plásticos e encaminhadas ao Serviço de Análise Ambiental do Centro Regional de Ciências Nucleares / Comissão Nacional de Energia Nuclear do Nordeste (SEAMB / CRCN-NE / CNEN) para processamento.

As amostras de solo foram secas em estufa a 60 °C, até peso constante, destorroadas, homogeneizadas e pulverizadas para obtenção de uma granulometria de 200 mesh, e posterior análise (EMBRAPA, 2000).

Os vegetais, por sua vez, foram submetidos a higienização com água potável e posteriormente com água ultra pura (Mili-Q), a fim de retirar as impurezas superficiais.

Após esses processos, os vegetais foram secos em estufa de circulação forçada da Tecnal modelo TE-394/3, até peso constante, a uma temperatura de 60 °C sendo, posteriormente, pulverizados até granulometria de 200 mesh e acondicionados em recipientes plásticos para análises (KRUG, 2010).

4.3 Análises dos metais Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu e Mn por espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS)

Os metais foram analisados por espectrometria de absorção atômica por chama (Flame Atomic Absorption Spectrometry-FAAS), utilizando equipamento da marca Varian/Agilent, SpectrAA 220 Fost Sequential (Figura 10).

Figura 10 - Espectrofotômetro de absorção atômica com forno de grafite acoplado.



Fonte: do autor.

As amostras de solo e vegetais foram analisadas segundo o método da Environmental Protection Agency - EPA METHOD 3051a, que consiste em digerir cerca de 0,5 g da amostra em 10 mL de ácido nítrico concentrado em recipiente polimérico inerte, adequado para micro-ondas. Este recipiente foi aquecido no sistema de micro-ondas a uma temperatura de 180 ± 5 °C por aproximadamente 15 minutos. Após o arrefecimento, o conteúdo do recipiente foi filtrado, diluído e avolumado até 30 mL em ácido nítrico a 2% para posterior leitura (EPA, 2007).

Para assegurar uma maior confiabilidade nos resultados, todas as análises foram realizadas em triplicatas, utilizando os materiais de referência SRM 2709, SRM 2710 e SRM 2711 para as amostras de solo e 1570a, *Spinach Leaves*, e o 1573a, *Tomato leaves*, para as amostras de vegetais. Todos os materiais de referência utilizados são da National Institute of Standard and Technology – NIST.

4.4 Determinação de Elementos Terras Raras (ETR's), La, Ce, Nd, Sm, Tb, Yb e Lu, pela Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (INAA)

Os ETR's foram analisados pelo método comparativo da Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (INAA), para a determinação de La, Ce, Nd, Sm, Tb, Yb e Lu. Para isso, sub-amostras das matrizes a serem analisadas foram irradiadas juntamente com materiais de referência certificados (MRC) dos elementos de interesse. Os MRC's utilizados foram o granite (GS-N) da Association Nationale de la Recherche Technique (ANRT) e o Mixed Polish Herbs (MPH-2) do Institute of Nuclear Chemistry and Technology (INCT).

Esse método consistiu em submeter cerca de 150 mg das amostras de vegetais e 100 mg das amostras de solos juntamente com a mesma massa dos materiais de referência em invólucros de polietileno, previamente higienizados com HNO₃ diluído e água ultra pura (Milli-Q). As amostras foram levadas ao reator nuclear e irradiados simultaneamente por 8 horas a fluxo de nêutrons térmicos, de cerca de 10^{12} n.cm⁻².s⁻¹ no reator IEA-R1 do IPEN - USP/SP (MOREIRA, 2010).

Após o período de decaimento apropriado para cada elemento, foi realizada a determinação da concentração dos elementos por meio da comparação da área dos picos das amostras com a área dos picos dos padrões de concentração conhecida, obtidos por espectrometria gama utilizando um detector de germânio hiperpuro Canberra GC2018 HPGe, acoplado a um analisador multicanal Canberra DSA-1000, Figura 11. Os espectros de raios gama foram coletados e processados utilizando-se o programa Genie 2000 versão 3.1 (Canberra), utilizando as energias dos fotopicos recomendadas.

Figura 11- Sistema de contagem com detector de Germânio Hiper Puro (HPGe).

Fonte: do autor.

Na Tabela 10 são apresentados todos os radionuclídeos utilizados para as determinações quantitativas dos elementos analisados, bem como, as energias recomendadas para análises dos fotopicos utilizados e suas respectivas meias-vidas.

Tabela 10. Radionuclídeos utilizados para determinação elemental por INAA com suas energias e meias vidas (IAEA, 1990).

Elemento	Radionuclídeo	Energia (keV)	Meia vida
La	^{140}La	328,77 1596,19	40,27 h
Sm	^{153}Sm	103,18	46,27 h
Lu	^{177}Lu	208,36	6,71 d
Ce	^{141}Ce	145,44	32,50 d
Yb	^{169}Yb	177,21 197,95 63,12	32,02 d
Nd	^{147}Nd	91,1 531,01	10,98 d
Tb	^{160}Tb	879,38	72,3 d

As atividades gama induzidas dos radionuclídeos, ^{140}La e ^{153}Sm foram medidas por 1h para o solo e 1,5 h para os vegetais, após um período de decaimento de sete dias, enquanto que as atividades de ^{177}Lu , ^{147}Nd , ^{169}Yb , ^{141}Ce e ^{160}Tb foram medidas por 8 h, após período de decaimento de 15 a 20 dias.

4.5 Controle de qualidade analítico

Segundo o INMETRO (2010), os laboratórios que empregam métodos normalizados, não necessitam realizar os parâmetros de validação como a seletividade, linearidade, faixa de trabalho e faixa linear, comparação de métodos, avaliação da aceitabilidade e robustez e comparação da precisão entre os métodos, desde que, os parâmetros de validação estejam declarados nos métodos em questão. Contudo, para garantir uma maior confiabilidade dos resultados, foram feitas análises em triplicatas, para a espectrometria de absorção atômica por chama, além da utilização de Materiais de Referência Certificados (MRCs) e dos brancos analíticos.

Os MRCs utilizados para a matriz solo foram SRM 2709 San Joaquin soil, SRM 2710 Montana I Soil, SRM 2711 Montana II Soil e para a matriz vegetal foram utilizados o SRM 1570a *Spinash leaves* e o SRM 1573a *Tomato leaves*, todos materiais foram certificados pela NIST (National Institute of Standards and Technology).

4.5.1 Limite de detecção e quantificação

Os limites de detecção e quantificação são amplamente utilizados quando se fazem determinações com concentrações a níveis de traços, a fim de verificar qual o menor valor de concentração do analito que pode ser detectado pelo método. O limite de detecção é definido como a concentração do analito que produz um sinal de três a cinco vezes a razão sinal / ruído do equipamento e o limite de quantificação, é a menor concentração do analito que pode ser determinada com um nível aceitável de precisão e exatidão.

O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) foram obtidos a partir dos brancos, para cada método avaliado. Ambos os limites são calculados com base nos desvios padrões (equação 9 e 10), onde, $\bar{X}$ é a média dos valores dos brancos, “s” é o desvio padrão dos brancos da amostra e “t” é a distribuição de Student, sendo o valor de t unilateral, para 7 replicatas, 3,143 para 99% de confiança para o LD.

$$LD = \bar{X} + ts \quad (9)$$

$$LQ = X + 10.s \quad (10)$$

4.5.2 Análise dos Materiais de Referência Certificados (MRCs)

A recuperação do material certificado foi feita a partir da variação do valor encontrado com o branco sobre o valor certificado, sendo a recuperação calculada pela equação 11:

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{(X - X_b).100}{X_r} \quad (11)$$

onde, X é a média das amostras, X_b é a média dos brancos e X_r representa o valor real de referência do MRC.

Os resultados são descritos na Tabela 11 para a matriz solo e na Tabela 12 para o vegetal. Os resultados obtidos apresentaram valores quantitativos para cada metal em cada MRC e as recuperações variaram de 56% a 103% nos materiais de solo e de 64% a 111% nos vegetais.

Tabela 11. Determinação dos metais, Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu e Mn em mg.kg⁻¹, nos materiais de referência certificados para solo.

		Certificado	Medida	Recuperado (%)
SRM 2709	Mn	538 ± 17	449,457 ± 3,10	83,54
	Ni	88.00 ± 5.00	49,88 ± 0,56	56,82
	Zn	106.00 ± 3.00	98,46 ± 0,32	92,89
SRM 2710	Cr	39	45,44 ± 9,36	116,51
	Pb	5532 ± 80	4671,39 ± 240,11	84,44
	Cu	2950 ± 130	2748,99 ± 94,46	93,19
	Cd	21.8 ± 0.2	25,7 ± 3,1	113,63
SRM 2711	Cr	52.3 ± 2.9	39,19 ± 3,14	74,93
	Pb	1162 ± 31	1219,38 ± 181,41	104,94
	Zn	350.4 ± 4.8	297,83 ± 21,59	84,99
	Cd	41.70 ± 0.25	45,1 ± 1,2	107,91

Tabela 12. Determinação dos metais, Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu e Mn em mg.kg⁻¹, nos materiais de referência certificado para vegetal.

		Certificado	Medida	Recuperado (%)
SRM 1570a	Mn	75,9 ± 1,9	67,75 ± 0,08	89,59
	Ni	2.14 ± 0.10	LD (0,05)	-
	Cu	12,20 ± 0.60	9,12 ± 0,01	76,00
	Zn	82 ± 3	89,39 ± 5,16	108,54
	Cd	2,89 ± 0.07	2,29 ± 0,003	79,23
SRM 1573a	Cr	1,99 ± 0,06	1,60 ± 0,02	80,40
	Mn	246 ± 08	204,84 ± 4,80	83,33
	Ni	1,59 ± 0.07	LD (0,05)	-
	Cd	1,52 ± 0,04	1,7 ± 0,4	111,00

4.6 Análise dos resultados

4.6.1 Fator de enriquecimento para solo

O fator de enriquecimento é definido como a dupla razão normalizada para um elemento de referência. É um índice usado como ferramenta para avaliar o grau de contaminação por metais. Os metais mais utilizados como normalizadores são o Fe, Al e Sc (AMORIM, 2012; ENUNeko *et al.*, 2017).

O fator de enriquecimento foi calculado pela Equação 12:

$$FE = \frac{\frac{C_{elemento}(solo)}{C_x}}{\frac{C_{elemento}(Bg)}{C_x}} \quad (12)$$

onde,

$C_{elemento}$ – Concentração do elemento de interesse;

C_x – Concentração do elemento normalizador;

Por convenção, o valor para o fator de enriquecimento, de acordo com Enuneko *et al.* (2017) não é significativo abaixo de 2, entre 2 e 5 há um enriquecimento moderado, entre 5 e 20 há um enriquecimento significativo e acima de 20 há um

enriquecimento muito elevado. Existem autores que consideram faixas menores para indicar uma possível ação antrópica, como Amorim (2012), que especifica valores acima de 1,5 como sendo um indicativo de ação antrópica. Contudo, no presente estudo foram considerados os valores estipulados por Enuneku *et al.* (2017).

4.6.2 Fator de transferência solo-planta

A fim de estimar a transferência dos contaminantes nas subespécies estudadas foi calculado o fator de transferência solo-planta (FT), que permite relacionar o conteúdo de um elemento químico presente no vegetal com o conteúdo total presente no substrato, permitindo avaliar a biodisponibilidade e transferência do solo para a planta, bem como o potencial risco que pode significar no consumo alimentar. O FT foi expresso pela razão da concentração total do contaminante presente na espécie pelo conteúdo total do mesmo no solo, Equação 13 (SHEN *et al.*, 2017).

$$FT = \frac{C_{\text{planta}}}{C_{\text{solo}}} \quad (13)$$

Onde,

FT: fator de transferência solo-planta;

C_{planta} : concentração do contaminante no vegetal (mg.kg^{-1});

C_{solo} : concentração total do contaminante no solo (mg.kg^{-1}).

4.6.3 Estimativa diária de ingestão do contaminante (EDI)

Os dados médios de ingestão diária de cada vegetal foram obtidos a partir da pesquisa de orçamento familiar de 2008 e 2009 (IBGE, 2011). Quanto à massa corpórea utilizada, foi considerado um adulto de 70 kg para obtenção do cálculo da estimativa de ingestão diária de metais a partir do consumo de vegetais contaminados (SHAHEEN *et al.*, 2016). Foi utilizada para esse cálculo a Equação 14.

$$EDI = \frac{(C*W)}{B_W} \quad (14)$$

Onde,

EDI – Estimativa diária de ingestão do contaminante (mg.kg^{-1})

C – Concentração do metal no vegetal (mg.kg^{-1})

W – Massa diária ingerida do vegetal em um dia (kg)

B_W – Massa corpórea de um indivíduo (kg)

Para facilitar a interpretação dos resultados no presente estudo, foram utilizados apenas os valores máximos de ingestão para cada vegetal e solo analisados.

4.6.4 Testes estatísticos

Para avaliar a distribuição dos resultados em relação à sua normalidade foi aplicado o teste Kolmogorov Smirnov (K-S), onde foi verificado que os dados do presente estudo não fazem parte de uma distribuição normal. Esses resultados se encontram no APÊNDICE A.

O teste utilizado para análise dos resultados foi o Fredman, por ser um teste multivariável, que analisa a variância em um conjunto de dados com um e dois fatores, respectivamente, sendo utilizado o Software Minitab versão 15.

Esses testes foram utilizados para garantir a confiabilidade das conclusões obtidas no presente estudo, sendo avaliada a diferença na assimilação dos elementos analisados para os distintos vegetais dentro de cada cultivo, assim como a diferença estatística para os distintos pontos avaliados em cada matriz estudada e a diferença entre os tipos de cultivos analisados.

4.7 Normas utilizadas

Nesse tópico são descritas todas as normas utilizadas para avaliação da qualidade das matrizes analisadas.

4.7.1 Solo

Para avaliar os níveis dos metais no solo foi utilizada como referência a Resolução do CONAMA 420/2009, a qual estabelece critérios e valores orientadores de qualidade do solo, quanto à presença de substâncias químicas (CONAMA, 2009).

Foram utilizados como níveis de referência o Valor de Investigação (VI) e o Valor de Prevenção (VP) estipulados pela Resolução CONAMA 420/2009, que determina os níveis máximos para solos de áreas agrícolas, residenciais e industriais.

Segundo o CONAMA (2009) o Valor de Investigação (VI), representa a concentração de determinada substância no solo ou em águas subterrâneas, acima do qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos à saúde humana, considerando um cenário de exposição agrícola, residencial e industrial. Quanto ao Valor de Prevenção (VP), esse indica a qualidade de um solo capaz de sustentar as suas funções primárias, protegendo os receptores ecológicos e a qualidade das águas subterrâneas.

4.7.2 Vegetais

Para avaliar os níveis dos metais nos vegetais, foram utilizados como referência os limites estabelecidos pela Resolução da ANVISA de número 42 de 2013 e pelo Decreto de Nº 55871/65, que dispõem sobre os limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Determinação de metais, Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu e Mn, em solos agricultáveis sob influência do tráfego veicular na BR-101 km-70 no estado de Pernambuco

Os resultados dos metais Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu e Mn em solos agricultáveis sob influência do tráfego veicular estão descritos nas Figuras de 12 a 18, onde se verifica que, na área 1 há uma diminuição dos metais na medida que se afasta da rodovia até uma distância de 30 m. Esse mesmo comportamento não é visto na área 2, o que pode ser explicado pela presença de um viaduto de alto tráfego que cruzam as duas áreas, sendo, também, impactada pela direção dos ventos na região, Figura 8, por possuir maior predominância dos alísios de sudeste (INMETRO, 2017). A combinação dessas variações acarreta uma oscilação dos resultados na área 2 e na área 1 após uma distância de 40 m (Figuras 12, 13 e 14).

Os elementos que se comportaram de maneira a expor a relação da influência do tráfego veicular nos solos agrícolas foram Pb, Zn e Cu, Figuras 12, 13 e 14, na área 1, principalmente nos pontos P1 e P2, levando em consideração os valores médios dos pontos (P1, P2 e P3) é observada a diminuição da concentração desses elementos até uma distância de 30 m. Esses resultados estão em conformidade com o descrito por Wu *et al.* (2011), que observou que o aumento da distância cultivo-rodovia acarreta a diminuição da intensidade de influência desses metais. Neste estudo, contudo, acima desse intervalo, os valores tendem a aumentar, provavelmente pela influência das variações descritas no parágrafo anterior.

Associação semelhante foi encontrada por Enuneku *et al.* (2017) que relacionaram as concentrações de Zn, Pb, Cu e Cd com o tráfego veicular e por Huang *et al.* (2007) que associaram os seus resultados de Pb, Cu, As e Zn à deposição do material particulado atmosférico em áreas urbanas, tendo como uma fonte potencial, os veículos automotores.

Nas Figuras 12, 13 e 14, da área 1, ponto P1, os resultados para Pb se encontram no limite do valor de investigação estipulado pelo CONAMA 420 de 2009 e o elemento Zn, no mesmo ponto, se encontra acima do valor de investigação e no limite do valor de intervenção da mesma norma, podendo acarretar problemas à flora e danos à saúde dos indivíduos expostos. Resultados expressivos de Pb também foram avaliados por Wu *et al.* (2011) em solos agrícolas na China e que sofrem influência de veículos. De acordo

com esses autores, apesar do uso do Pb na gasolina ter sido proibido desde 1990, ele é um dos poluentes mais perigosos em solos nas estradas devido a sua alta capacidade de retenção na maioria dos solos.

Na Figura 15 o comportamento do elemento Mn não proporciona resultados claros em relação ao tráfego veicular, visto que esse elemento apresentou valores, na área 1, ponto P1, proporcionalmente similares, diminuindo a concentração na medida que se afasta da pista de rolamento até a distância de 20 m. Entretanto, levando em consideração o valor médio dos pontos (P1, P2 e P3) não há correlação. Além de ser um nutriente essencial ao desenvolvimento dos vegetais, o Mn é extremamente necessário em cultivos, podendo estar associado a outras vias de contaminação, como o uso excessivo de fertilizantes. Vale ressaltar que, as concentrações de Mn se encontram, para algumas distâncias, acima do valor de investigação da Resolução Brasileira vigente, o que pode acarretar sérios riscos à saúde dos agricultores e consumidores.

Nas Figuras 16 e 17 os elementos Cr e Ni não se relacionaram de forma direta com o tráfego veicular, em ambas as áreas. Zheng *et al.* (2016), também, não encontraram relação desses elementos, avaliando solos a margens de rodovias. Vale destacar que, os valores obtidos no presente estudo para Ni se encontram enquadrados com o exigido na norma. No entanto, os resultados para Cr se encontram no limite do valor de prevenção do CONAMA 420/2009. Ravankhah *et al.* (2016), por sua vez, avaliando amostras de solo verificaram que há um aumento significativo de Cr em ambientes que sofrem influência do tráfego veicular, o que pode justificar os elevados teores desse elemento no presente estudo.

Para o elemento Cd, Figura 18, a técnica analítica utilizada não permitiu apresentar dados para a área 1, pois esses resultados se encontram abaixo do limite de detecção da técnica, não sendo possível apresentar informações conclusivas quanto ao comportamento deste elemento. Apesar de se encontrar de acordo com o exigido na norma, o seu grau de toxicidade é muito elevado, podendo, mesmo em baixas concentrações, gerar vários danos à saúde.

É importante destacar que a região de estudo foi também avaliada por França *et al.* (2017), que encontraram concentrações nocivas para Pb e Zn. Inclusive, os resultados médios obtidos no presente trabalho quando comparados com os valores médios encontrados por França *et al.* (2017) foram inferiores cerca de 57% para o Zn, 68% para o Cu e 78% para o Pb. Essa diferença pode ter ocorrido devido à elevada precipitação pluviométrica ocorrida na semana que antecedeu a coleta, o que pode ter

diluído os elementos analisados e consequentemente carregado para os corpos d'água diminuindo a concentração desses elementos no solo.

A fim de se apresentar uma informação geral dos metais analisados na região de estudo, foi feito um boxplot dos elementos associados ao tráfego veicular até uma distância de 40 m (Figura 19). Observa-se que o elemento Zn, possui uma maior variabilidade em relação às distâncias, principalmente para o ponto área 1 P2, seguida do Pb e Cu, que também apresentaram uma alta variabilidade, principalmente nos pontos área 1 P1 e área 1 P2, indicando uma significativa variação das concentrações desses elementos com o aumento da distância da pista de rolamento.

Aplicando o teste Friedman para os metais Pb, Zn e Cu verificou-se que na área 1 há diferença estatística no decorrer das distâncias e que o ponto mais poluído é a 5 m decrescendo até 40 m, ficando clara a relação direta desses elementos no decorrer das distâncias da rodovia. Em relação a área 2, como já discutido anteriormente, não houve associação com o tráfego veicular, podendo ser comprovado a partir do mesmo teste que, apesar de ser estatisticamente diferente, a distância mais poluída é a de 20 m levando em consideração todos os metais analisados.

Levando-se em consideração os elementos que tiveram uma maior relação com a proximidade da rodovia, Pb, Zn e Cu, área 1, foi avaliado o impacto sofrido nesses cultivos à medida que se aproximam da pista de rolamento, sendo verificada a diferença percentual entre as concentrações encontradas nos solos a distância de 5 m, ponto mais próximo à rodovia, com o menor valor encontrado mais distante da rodovia, considerando a diminuição das concentrações no decorrer das distâncias. Os valores a 5 m apresentaram um aumento de aproximadamente 50% no valor das concentrações obtidas em relação à distância de 30 m, detectando um aumento significativo nas concentrações dos elementos na medida em que se aproxima da rodovia.

Os elementos Zn e Cu no ponto P1 a 30 m apresentaram uma diminuição da concentração de aproximadamente 73% e 62%, respectivamente. No ponto P2 o decréscimo para os mesmos elementos foram de 95% e 67%, respectivamente. No ponto P3 foi avaliado à distância a 40 m, os quais obtiveram valores de 53% e 52%, respectivamente. Em relação ao Pb os valores foram comparados a 40 m de distância em todos os pontos da área 1, obtendo valores de 67%, 62% e 46%, nos pontos P1, P2 e P3, respectivamente.

Figura 12- Distribuição das concentrações de Zn em diferentes distâncias da rodovia na BR- 101 km 70.

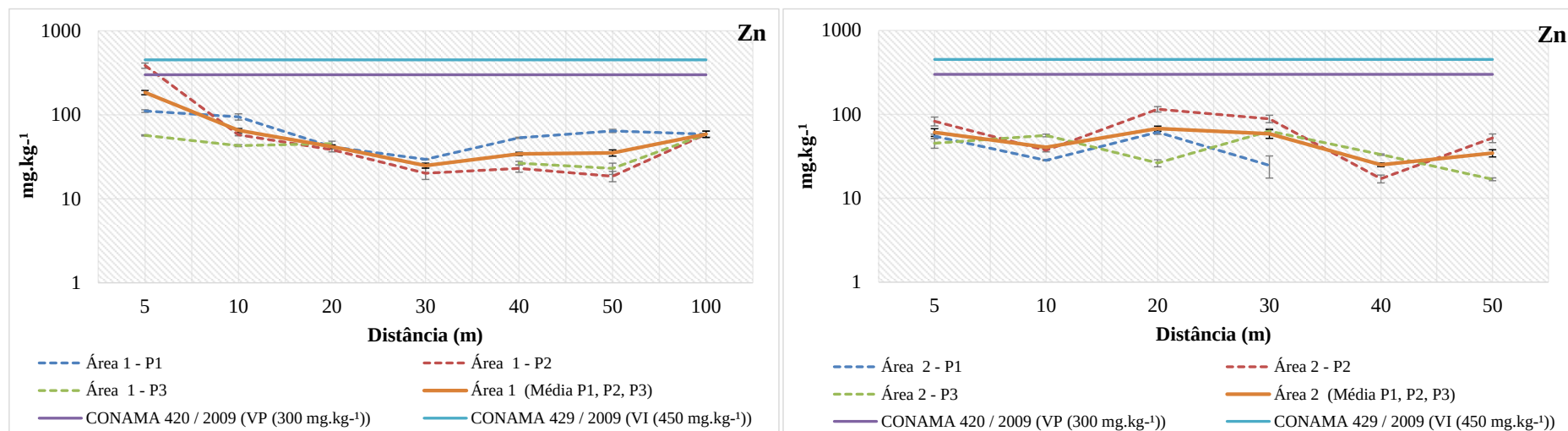


Figura 13- Distribuição das concentrações de Pb em diferentes distâncias da rodovia na BR- 101 km 70.

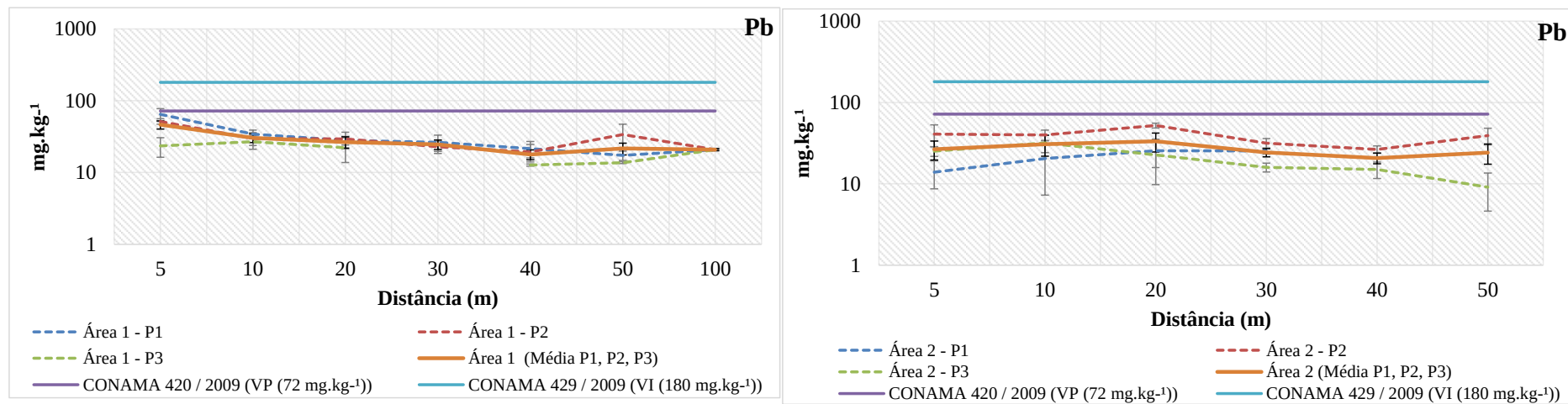


Figura 14- Distribuição das concentrações de Cu em diferentes distâncias da rodovia na BR- 101 km 70.

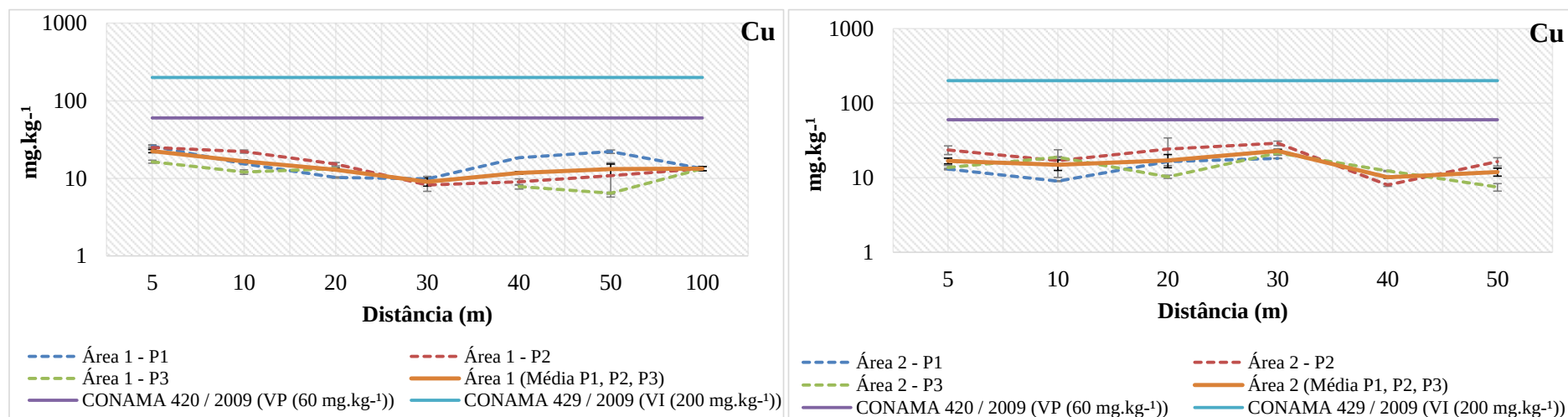


Figura 16- Distribuição das concentrações de Cr em diferentes distâncias da rodovia na BR- 101 km 70.

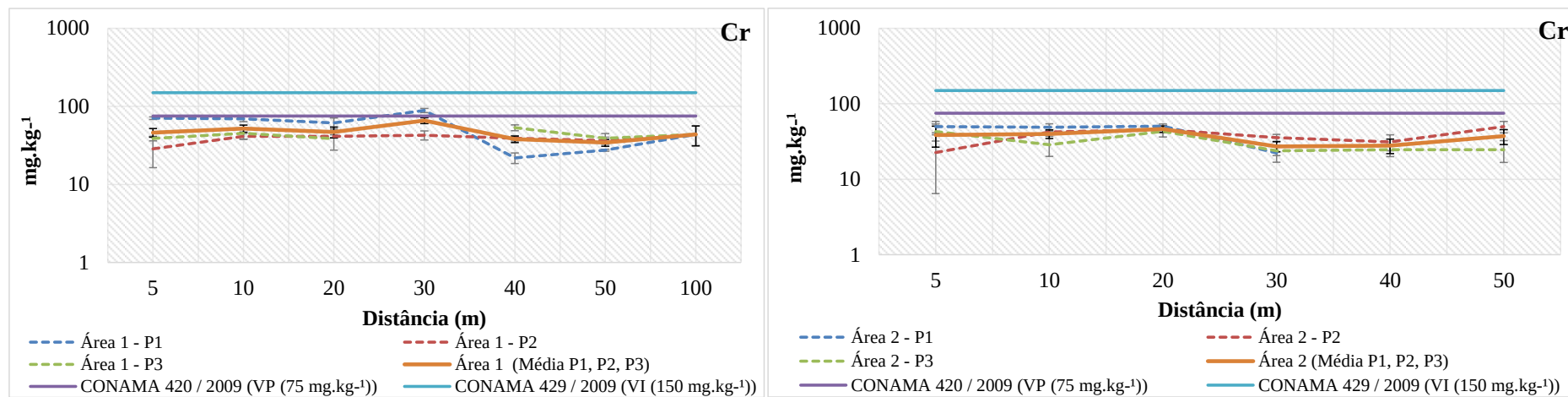


Figura 17- Distribuição das concentrações de Ni em diferentes distâncias da rodovia na BR- 101 km 70.

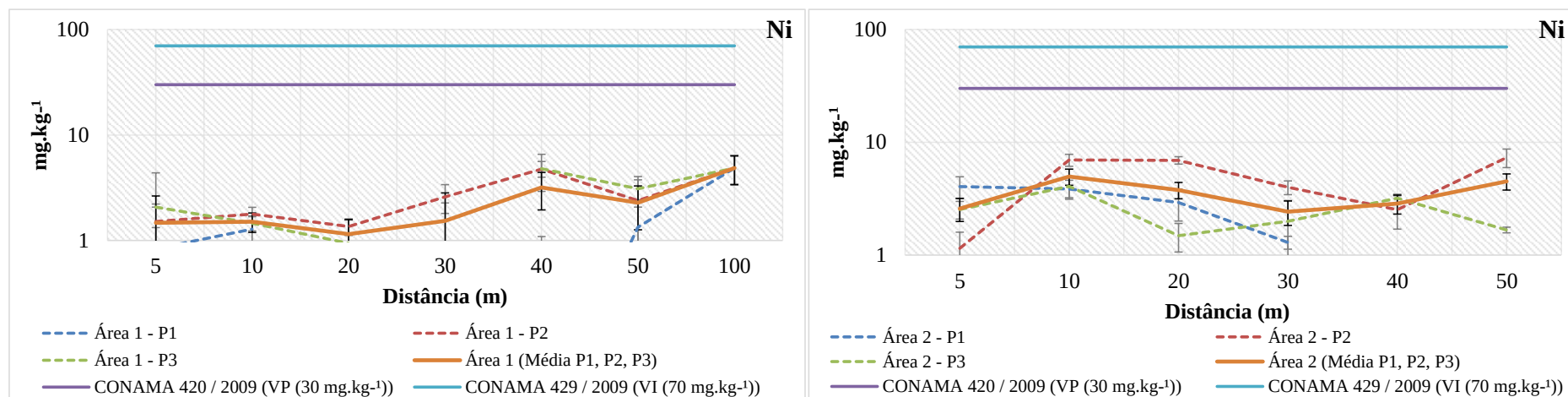
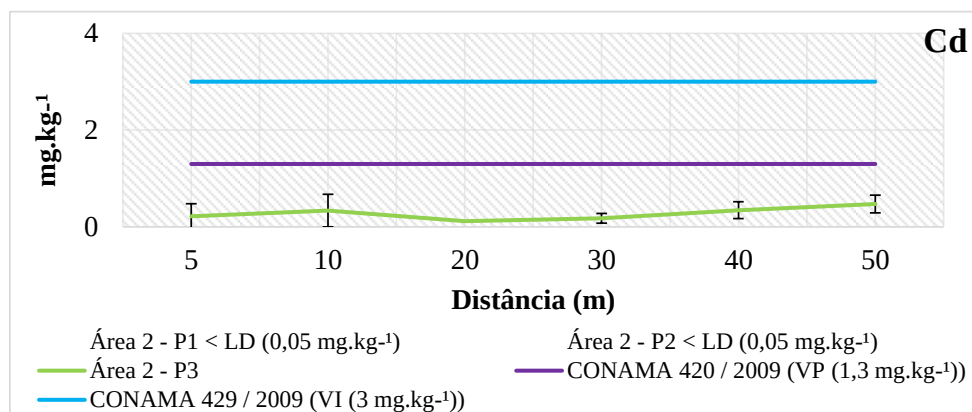
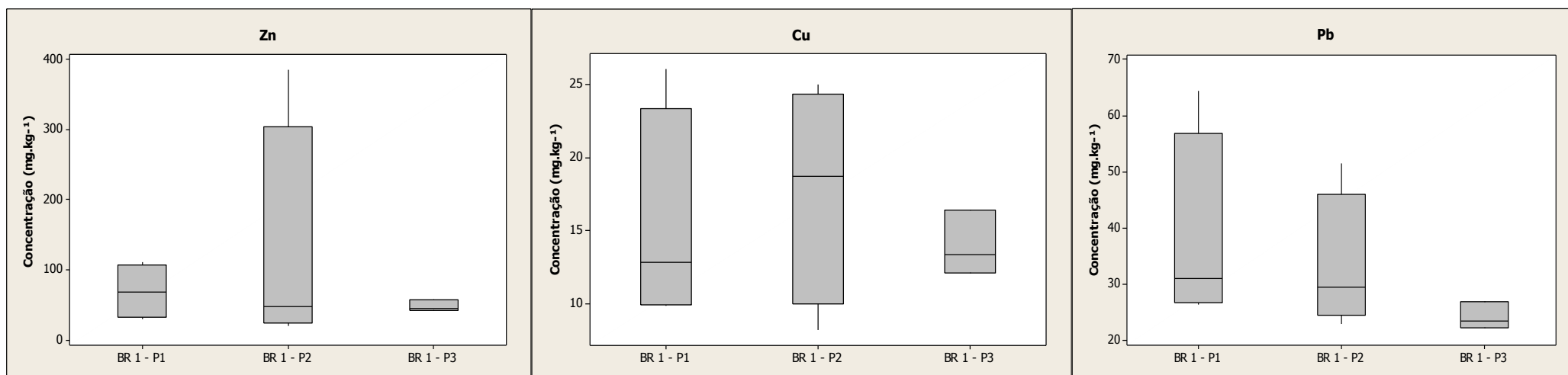


Figura 18- Distribuição das concentrações de Cd em diferentes distâncias da rodovia na BR- 101 km 70.



Nota. Site 1 - P1, Site 1 - P2, Site 1 - P3, Site 2 - P1 e Site 2 - P2 > LD (0.05 mg.kg⁻¹).

Figura 19- Variabilidade das concentrações de Zn, Cu e Pb nos solos estudados até a distância de 40m.



O ponto P3 para todos os elementos apresenta os menores percentuais de diferença, devido, possivelmente, à influência dos ventos já mencionada anteriormente. Esses resultados revelam um aumento significativo de Zn, Pb e Cu à medida em que há uma aproximação da rodovia na área 1 para os pontos P1 e P2, mostrando o quanto os solos agrícolas a beira de estrada sofrem influência dos automotores.

Além disso, foram avaliados os índices de correlação, os quais são descritos na Tabela 13. É possível perceber que existe alta correlação na área 1 entre os elementos Zn, Cu e Pb, obtendo correlações positivas de 0,95. Para a área 2 esses mesmos elementos obtiveram correlações positivas variando de 0,29 a 0,79. Para o elemento Ni a correlação é negativa para a maioria dos elementos analisados, com exceção do Pb da área 2, que possui uma baixa correlação positiva com o Ni da mesma área. Desta forma, é possível perceber que os elementos que se comportaram de maneira semelhante no decorrer das distâncias foram Zn, Cu e Pb, ressaltando a sua relação com a influência do tráfego veicular.

Outro ponto importante avaliado no presente estudo foi o fator de enriquecimento das áreas estudadas, Tabela 14. A partir do cálculo é possível verificar que, há um aumento significativo de Zn, Pb e Cu em detrimento das distâncias da rodovia. Essa observação não é obtida para os elementos da área 2, apesar de apresentar um fator de enriquecimento significativo, não se correlaciona com a proximidade da rodovia.

É importante destacar que os maiores fatores de enriquecimento foram para o Zn, Pb e Cu, havendo um indicativo de ação antrópica para Zn e Pb, tendo em vista que, os valores foram acima de 2,0, valor utilizado como referência por Amorim (2012) e Enuneku *et al.*, (2017) para o diagnóstico de uma possível ação antrópica.

Tabela 13. Análise da correlação de Pearson entre as concentrações médias dos metais analisados nos solos com diferentes distâncias da rodovia.

	<i>Zn</i> (área 1)	<i>Pb</i> (área 1)	<i>Cu</i> (área 1)	<i>Ni</i> (área 1)	<i>Mn</i> (área 1)	<i>Cr</i> (área 1)	<i>Fe</i> (área 1)	<i>Zn</i> (área 2)	<i>Pb</i> (área 2)	<i>Cu</i> (área 2)	<i>Ni</i> (área 2)	<i>Mn</i> (área 2)	<i>Cr</i> (área 2)	<i>Fe</i> (área 2)	<i>Cd</i> (área 2)
<i>Zn</i> (área 1)	1.00														
<i>Pb</i> (área 1)	0.93	1.00													
<i>Cu</i> (área 1)	0.96	0.93	1.00												
<i>Ni</i> (área 1)	-0.19	-0.50	-0.24	1.00											
<i>Mn</i> (área 1)	-0.18	-0.46	-0.16	0.71	1.00										
<i>Cr</i> (área 1)	-0.02	0.18	-0.11	-0.45	-0.64	1.00									
<i>Zn</i> (área 2)	0.36	0.58	0.28	-0.71	-0.91	0.57	-0.03	1.00							
<i>Pb</i> (área 2)	0.13	0.39	0.28	-0.58	-0.71	0.25	-0.67	0.64	1.00						
<i>Cu</i> (área 2)	0.12	0.36	0.00	-0.67	-0.84	0.90	0.30	0.82	0.35	1.00					
<i>Ni</i> (área 2)	-0.28	-0.25	-0.04	0.28	0.09	-0.34	-0.58	-0.39	0.35	-0.48	1.00				
<i>Mn</i> (área 2)	-0.76	-0.59	-0.68	0.02	-0.28	0.41	-0.07	-0.07	0.17	0.25	0.49	1.00			
<i>Cr</i> (área 2)	0.25	0.37	0.41	-0.23	-0.45	-0.23	-0.71	0.41	0.84	-0.07	0.55	-0.03	1.00		
<i>Cd</i> (área 2)	-0.20	-0.42	-0.11	0.75	0.69	-0.60	0.05	-0.87	-0.52	-0.77	0.60	0.16	-0.15	-0.41	1.00

Tabela 14. Fator de enriquecimento dos solos agricultáveis da BR-101 km 70 utilizando o Al como agente normalizador.

	5m	10m	20m	30m	40m	50m	100m
Zn (área 1)	2.77	0.91	0.49	0.35	0.44	0.58	1.14
Zn (área 2)	0.82	0.55	0.89	0.87	0.31	0.40	NA
Pb (área 1)	2.13	1.30	0.95	0.81	0.70	1.09	1.24
Pb (área 2)	1.10	1.27	1.34	1.11	0.79	0.86	NA
Cu (área 1)	1.23	0.84	0.55	0.42	0.55	0.79	0.94
Cu (área 2)	0.82	0.73	0.81	1.24	0.46	0.50	NA
Ni (área 1)	0.06	0.06	0.04	0.04	0.11	0.11	0.26
Ni (área 2)	0.10	0.19	0.14	0.10	0.10	0.15	NA
Cd (área 2)	1.49	2.31	0.80	1.34	2.19	2.79	NA
Cr (área 1)	1.03	1.08	0.82	1.08	0.73	0.84	1.26
Cr (área 2)	0.77	0.80	0.90	0.60	0.52	0.64	NA
Mn (área 1)	0.24	0.24	0.14	0.14	0.37	0.33	0.42
Mn (área 2)	0.15	0.22	0.20	0.26	0.16	0.19	NA

Nota: NA – Não Analisado

FE > 2,0 indicativo de ação antrópica (Amorim, 2012; Enuneku *et al.*, 2017)

2 – 5 enriquecimento moderado (Enuneku *et al.*, 2017)

5 - 20 enriquecimento significativo (Enuneku *et al.*, 2017)

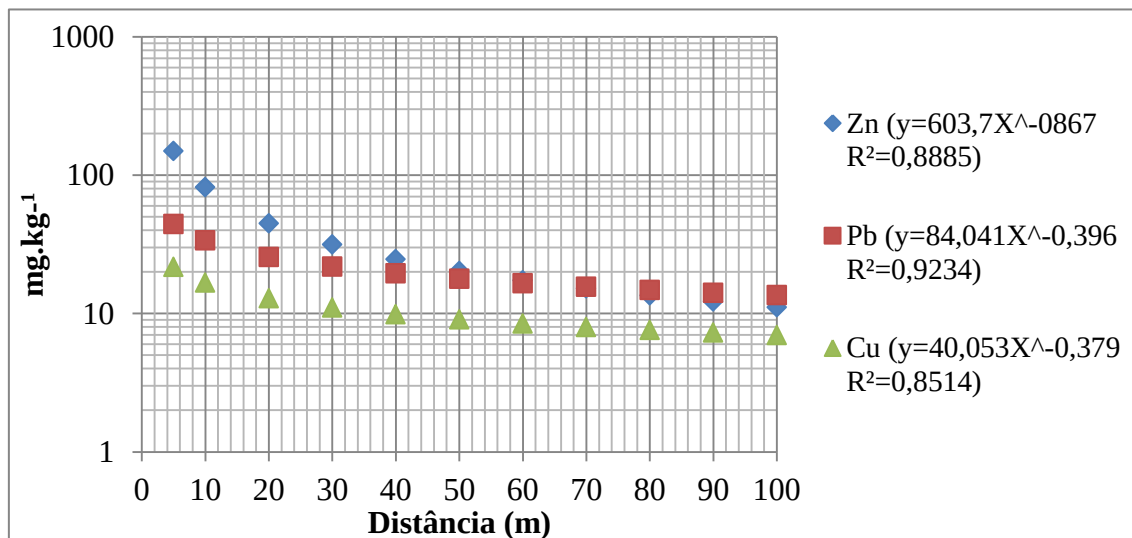
FE > 20 enriquecimento muito elevado (Enuneku *et al.*, 2017)

5.1.1 Estimativa estatística de uma faixa segura para cultivos às margens de rodovias

Com base nos resultados obtidos é possível perceber que há grande influência do tráfego veicular em cultivos às margens de rodovias, principalmente nos pontos que não sofreram influência de fatores externos. Desta forma, foi feito uma estimativa estatística, com base nos resultados do presente estudo, da distância máxima de influência do tráfego veicular a 30 m. Para isso, foi realizada uma estimativa dos resultados com base na média dos valores encontrados para os metais que foram correlacionados com o tráfego veicular, Zn, Pb e Cu, considerado como principal via os veículos automotores.

De acordo com a Figura 20, o gráfico de correlação a partir da linha de tendência sugere que o cultivo seguro está a uma distância mínima de aproximadamente 40 m da rodovia em vista do decréscimo significativo da concentração dos metais em questão.

Figura 20- Estimativa média do comportamento dos metais Zn, Pb e Cu da área 1.



5.2 Determinação de metais em diferentes culturas de vegetais nas principais regiões produtoras do estado de Pernambuco sob a forma de cultivo orgânico, convencional e sob influência do tráfego veicular

Neste tópico são descritas e analisadas as concentrações de Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu e Mn em solos e vegetais das principais regiões agrícolas do estado de Pernambuco, sob diferentes cultivos orgânico e convencional sob influência do tráfego veicular, pela técnica da espectrometria de absorção atômica. A discussão dessas matrizes foi separada em sub-itens para facilitar a interpretação dos resultados.

5.2.1 Determinação de metais nos solos

Os resultados dos metais Pb, Cd, Cr, Ni, Cu, Zn e Mn nos solos agricultáveis das principais regiões agrícolas de Pernambuco sob diferentes tipos de cultivos são descritos na Figura 21, sendo possível observar que, apenas o elemento Mn se encontra com os resultados acima do valor de investigação estabelecido pelo CONAMA 420/2009, indicando um alerta maior em relação ao cultivo nesses ambientes e aos trabalhadores expostos, tendo em vista que o limite estabelecido pode causar danos ao homem, além das deficiências desenvolvidas nos vegetais. Valores expressivos de Mn também foram encontrados em solos agrícolas da China analisados por Zheng *et al.* (2016), que obtiveram uma faixa 545 a 725 mg.kg⁻¹, próximo ao do presente estudo que foi de 100 a 700 mg.kg⁻¹, diagnosticando que essa região representaria um risco para os animais expostos.

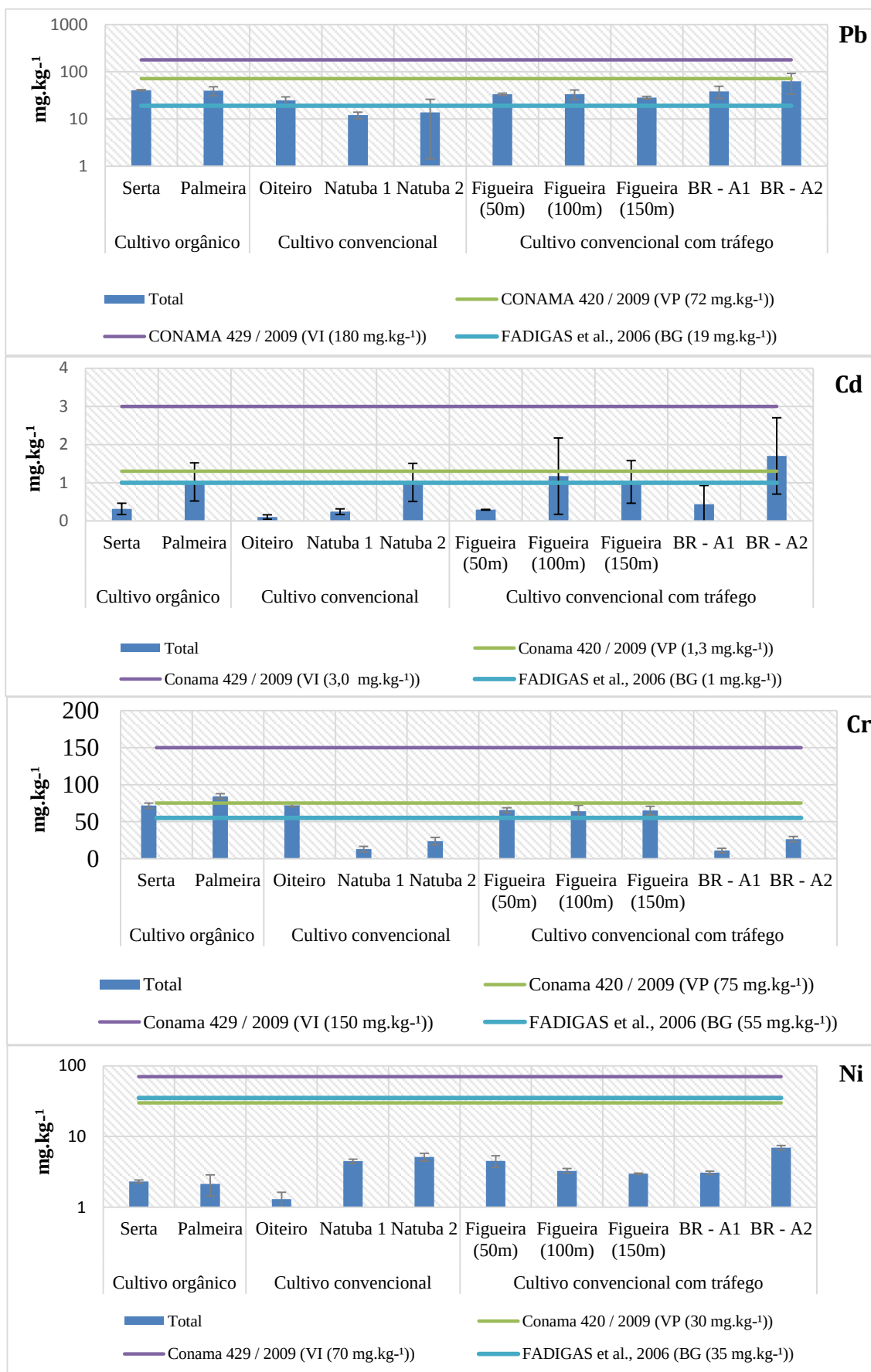
Os elementos Pb, Cd, Cu e Zn se encontram com resultados acima do valor de prevenção da mesma Resolução, apenas para o ponto BR-A2, cultivo sob influência do tráfego veicular. Esse excesso pode ocasionar sérios danos na biota. Além da maioria dos pontos analisados estarem com concentrações acima dos valores de background estipulados por Fadigas *et al.* (2006) em solos brasileiros para os elementos Cd, Pb e Zn, apenas o Cu se encontra abaixo do valor de background. Quando comparados com outros trabalhos, apenas os resultados de Zn e Cu estão um pouco acima da faixa encontrada na literatura, que é de 78 a 150 mg.kg⁻¹ para o Zn e 11 a 30 mg.kg⁻¹ para o Cu (RAVANKHAH *et al.*, 2016; WU *et al.*, 2011; Zheng *et al.*, 2016; Enuneku *et al.*, 2017; SUN, *et al.*, 2013).

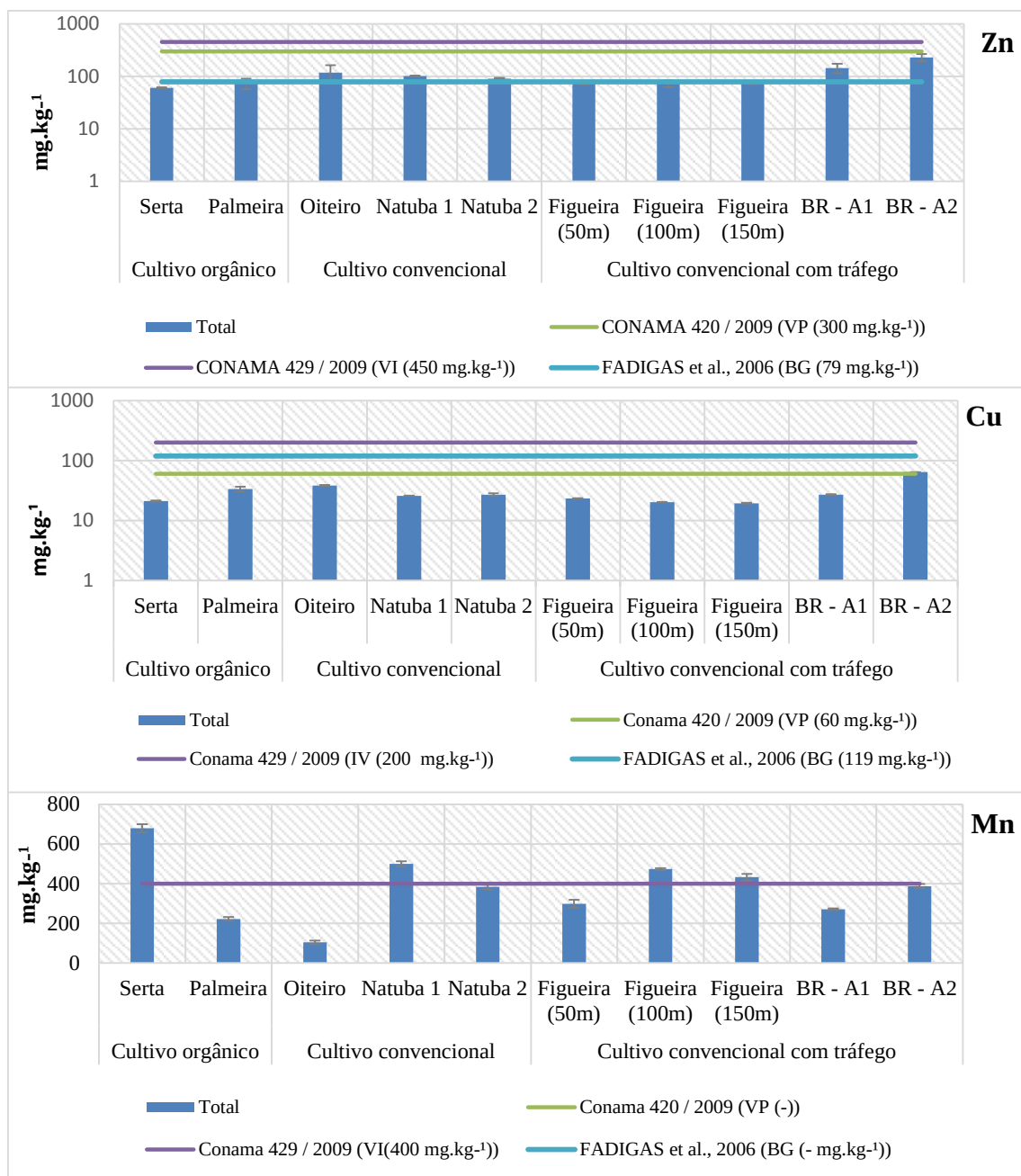
Foi observado também que o elemento Cr se encontra com concentrações mínimas em áreas que sofre a mesma influência, podendo indicar que esse elemento não está diretamente relacionado ao tráfego de veículos, mas, possivelmente, devido ao uso de aditivos nos solos ou a outros fatores que devem ser avaliados com mais detalhe. Além dos resultados estarem acima do valor de investigação estipulados pela Resolução brasileira vigente para alguns pontos analisados e com valores acima do background (Figura 21). Resultado semelhante foi encontrado por Zheng *et al.* (2016), que obteve valores próximos a 70 mg.kg⁻¹.

De uma maneira geral o ponto que obteve valores mais expressivos foi o BR-A2 quando comparado com as demais regiões analisadas, com exceção Cr e Mn. É possível afirmar com 95% de confiança que, esse ponto é o mais impactado e não há diferença estatística entre os diferentes tipos de cultivos avaliados e nem entre os diferentes pontos, de acordo com os resultados do teste Friedman, teste para dados não paramétricos.

É importante destacar que o ponto Figueira, sob influência do tráfego veicular, foi coletado em três distâncias da pista de rolamento, 50, 100 e 150 metros. Entretanto, a partir da distância de 40 m não há diferença significativa, como foi discutido no subitem 5.1.1, além dos metais a essa distância terem o mesmo comportamento e não serem significativamente diferentes de acordo com o teste Friedman. Entretanto, é importante destacar que, a partir desse mesmo teste, o ponto mais impactado é a 50 m, ponto coletado com maior proximidade da rodovia.

Figura 21- Concentração total e biodisponível dos metais Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu e Mn em amostras de solos de cultivos orgânicos, convencionais e sob influência do tráfego veicular em Pernambuco.





Nota: - Sem valores padrões.

A Figura 21 mostra os elementos mais biodisponíveis para as plantas, para facilitar a interpretação desses resultados, foi feito o percentual de biodisponibilidade em relação aos metais totais, Tabela 15. Avaliando esse percentual verifica-se que apenas o Cr não estaria biodisponível para os vegetais em nenhum dos pontos.

Em relação a cada tipo de cultivo é verificado que os maiores percentuais de biodisponibilidade, acima de 50%, para o tipo de cultivo orgânico e no cultivo convencional sob influência do tráfego veicular foram para Zn, Pb e Mn. O Zn e Mn são micronutrientes e facilmente lixiviados, sendo esperado um percentual elevado.

Contudo, o elemento Pb por ser potencialmente tóxico aos vegetais e ao homem, torna-se bastante preocupante. Em relação ao cultivo convencional todos, exceto o Cr, em pelo menos 1 ponto obtiveram percentuais acima de 50%.

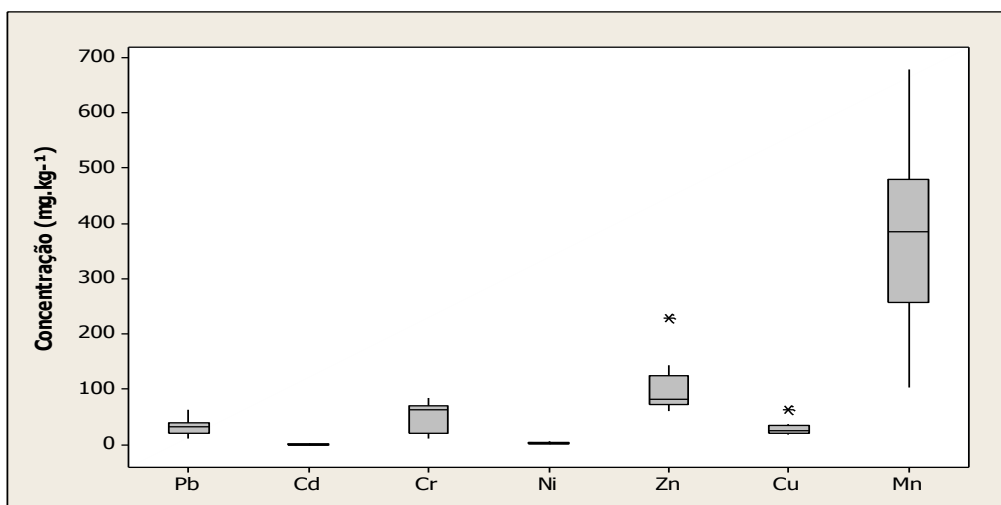
De modo geral, os elementos com maiores concentrações biodisponíveis foram o Mn e Zn seguido de Pb e Cu. Foi observado também que os pontos analisados no cultivo orgânico obtiveram os menores percentuais de biodisponibilidade. Já os maiores percentuais foram encontrados no ponto Oiteiro para o elemento Cd e no ponto Natuba 2 para o elemento Pb. Esses valores mais expressivos foram, possivelmente, decorrentes da proximidade das concentrações ao limite de detecção da técnica (0,05 mg.kg⁻¹).

Tabela 15. Percentual de biodisponibilidade dos elementos analisado.

		Pb	Cd	Cr	Ni	Zn	Cu	Mn
Cultivo orgânico	Serta	51,4	29,7	0,0	19,0	50,7	5,0	47,8
	Palmeira	35,8	20,1	0,0	18,3	41,6	29,1	65,7
Cultivo	Oiteiro	60,5	297,4	0,0	15,7	50,4	56,6	99,1
Convencional	Natuba 1	33,6	0,0	0,0	34,0	86,8	33,6	79,3
	Natuba 2	107,8	25,3	0,0	20,2	72,1	26,5	77,6
Cultivo	Figueira (50m)	51,4	0,0	0,0	18,5	77,3	27,5	79,1
Convencional	Figueira (100m)	49,0	17,7	0,0	15,8	58,4	26,2	74,5
sob influência do tráfego	Figueira (150m)	48,8	20,6	0,0	12,1	83,8	24,1	81,0
	BR – 1	35,0	0,0	0,0	44,1	75,2	31,1	81,9
	BR – 2	86,1	7,7	0,0	25,7	72,1	44,7	68,8

Para facilitar a visualização do comportamento desses metais nos solos agricultáveis de Pernambuco, foi feito um boxplot das concentrações obtidas, Figura 22, sendo verificado que o Mn foi o elemento com maior variabilidade, seguido de Zn e Cr. Isso implica dizer que a maioria dos elementos analisados não possuem valores muito destoantes nos diferentes cultivos, com exceção do Mn, que deve estar associado a adição dos aditivos para o melhoramento do solo ou da própria geologia da região.

Figura 22- Variabilidade das concentrações de metais Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu e Mn para as amostras de solo de diferentes cultivos de Pernambuco.



Para avaliar o grau de contaminação antrópica desses elementos foi feito o cálculo do fator de enriquecimento para os diferentes cultivos, Tabela 16. Foi observado que, os maiores valores foram encontrados nos cultivos convencionais com e sem a influência do tráfego veicular. O elemento com maior grau antrópico de acordo com os valores padrões especificados por Enuneku *et al.* (2017) foi o Cd para o cultivo convencional com e sem influência do tráfego veicular, seguido de Zn, Cu, Pb e Cr que obtiveram um enriquecimento significativo para os mesmos tipos de sistemas de cultivo, sendo os de maior periculosidade ao homem Cd, Cr e Pb. Assim, são necessárias ações mitigadoras para minimizar esses impactos, principalmente devido aos elevados níveis toleráveis da Resolução vigente, tendo em vista o grau de periculosidade desses elementos. Além da sua assimilação pelos vegetais cultivados nessas áreas, eles podem ficar acumulados em órgãos ou tecidos, em concentrações nocivas ao homem.

Tabela 16. Fator de enriquecimento dos metais, Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu e Mn, nos diferentes cultivos de Pernambuco utilizando como agente normalizador o Al.

		Pb	Cd	Cr	Ni	Zn	Cu	Mn
Cultivo orgânico	Serta	1,78	2,28	1,51	0,09	0,86	1,09	0,95
	Palmeira	1,82	7,80	1,87	0,09	1,10	1,82	0,33
Cultivo convencional	Oiteiro	2,06	1,39	2,91	0,10	3,20	3,76	0,28
	Natuba 1	1,17	3,93	0,61	0,40	3,23	2,98	1,57
	Natuba 2	1,30	15,84	1,08	0,44	2,79	3,02	1,16
Cultivo convencional sob influência do tráfego	Figueira 50 m	2,39	3,52	2,28	0,29	1,77	1,98	0,69
	Figueira 100 m	2,99	17,43	2,78	0,27	2,12	2,15	1,36
	Figueira 150 m	2,74	16,39	3,04	0,26	2,30	2,21	1,34
	BR - A1	1,77	3,37	0,25	0,13	2,17	1,48	0,40
	BR - A2	4,38	19,72	0,89	0,44	5,20	5,29	0,87

FE > 2,0 indicativo de ação antrópica (Amorim, 2012; Enuneku *et al.*, 2017)

2 – 5 enriquecimento moderado (Enuneku *et al.*, 2017)

5 - 20 enriquecimento significativo (Enuneku *et al.*, 2017)

FE > 20 enriquecimento muito elevado (Enuneku *et al.*, 2017)

5.2.2 Determinação de metais nos vegetais

Em relação aos vegetais analisados, os resultados são descritos nas Figuras 23, 24 e 25, onde os valores foram expressos para os cultivos orgânico, convencional e convencional sob influência do tráfego veicular.

Os resultados foram comparados com a resolução da ANVISA de 42/2013, a qual estipula valores específicos para contaminantes inorgânicos em hortaliças e com o Decreto 55871/1965, que informa valores para contaminantes inorgânicos em alimentos.

Dos elementos avaliados, os únicos que possuem valores de referência definidos pela resolução da ANVISA 42/2013 são o Cd e Pb, e esses elementos se encontram acima dos níveis recomendados. É importante destacar que, valores de metais encontrados na literatura para vegetais são inferiores aos encontrados no presente trabalho. Huang *et al.* (2014), encontraram concentrações de 0,015 e 0,022 mg.kg⁻¹, para Pb e Cd, respectivamente, excedendo ainda as concentrações estipuladas pela legislação Chinesa, apresentando, segundo eles, um potencial efeito à saúde dos consumidores. Shahee *et al.* (2016) avaliando diferentes vegetais em Bangladesh encontraram

concentrações máximas de 0,056 e 0,057 mg/kg para Pb e Cd, respectivamente. Contudo, resultados mais próximos ao encontrado no presente estudo foi realizado por Ali e Qahatani (2012) avaliando metais em diferentes vegetais folhosos na Arábia Saudita onde encontraram concentrações máximas de 4,67 e 4,13 mg.kg⁻¹ para Pb e Cd, respectivamente. Desta forma, é possível verificar que, as concentrações, principalmente de Pb para alguns vegetais, se encontram com valores acima do encontrado na literatura, sinalizando para uma possível contaminação por esse elemento.

Avaliando os resultados do presente estudo com os valores do Decreto da ANVISA 55871/1965, verifica-se que, os metais Pb, Cd, Cr e Zn se encontram em alguns vegetais acima dessa especificação, com exceção do Cu, que apresentou valores abaixo do especificado.

Analizando as Figuras 23, 24 e 25, observa-se que, o elemento Cd possui as maiores concentrações no ponto BR-A2, seguido do ponto BR-A1 e Figueira, regiões que possuem influências do tráfego veicular. Contudo, as demais regiões também apresentaram valores expressivos para esse metal. Comportamento semelhante foi verificado para o Cr, principalmente para a região sob a influência do tráfego veicular, seguido do cultivo orgânico e convencional, estando as maiores concentrações nos pontos BR-A1 e BR-A2.

Para o elemento Pb, as maiores concentrações se encontram na região de cultivo convencional, principalmente na área Natuba, onde todos os vegetais analisados apresentaram concentrações acima do especificado, tanto para Resolução como para o Decreto da ANVISA. Contudo, os demais pontos avaliados apresentaram concentrações acima do especificado, para o quiabo e a alface lisa na BR-A1 e para a maioria dos vegetais analisados no ponto Palmeira. As maiores concentrações encontradas para o Zn foram nos vegetais de cultivo convencional, estando todos acima dos níveis recomendados. O elemento Cu, por sua vez, se encontra dentro do estabelecido na norma. Contudo, apenas as folhas de hortelã do ponto Oiteiro, cultivo convencional, apresentaram concentrações acima do recomendado.

Para o Mn os valores variaram de 20 a 80 mg.kg⁻¹, estando as maiores concentrações nos vegetais cultivado de forma convencional, não havendo níveis de referência para esse elemento.

Para avaliar se existe diferença significativa entre os vegetais em cada tipo de cultivo, foi aplicado o teste estatístico Friedman, com 95% de confiança, sendo

verificado que há diferença significativa nos vegetais no cultivo convencional e orgânico, tendo como vegetais mais impactados o coentro do cultivo convencional e a alface roxa do cultivo orgânico no ponto Palmeira. Já em relação ao cultivo convencional sob influência do tráfego veicular, não houve diferença significativa entre os vegetais, mas esta foi a área mais impactada. De acordo com o teste, o vegetal que apresentou uma contribuição mais significativa foi o coentro, nos pontos BR-A1 e BR-A2.

Figura 23- Concentração de Mn, Cu, Zn, Cr, Cd, Pb e Ni em amostras de vegetais de cultivo orgânico nas principais regiões produtoras de Pernambuco, Brasil. (Ni < LD 0,05).

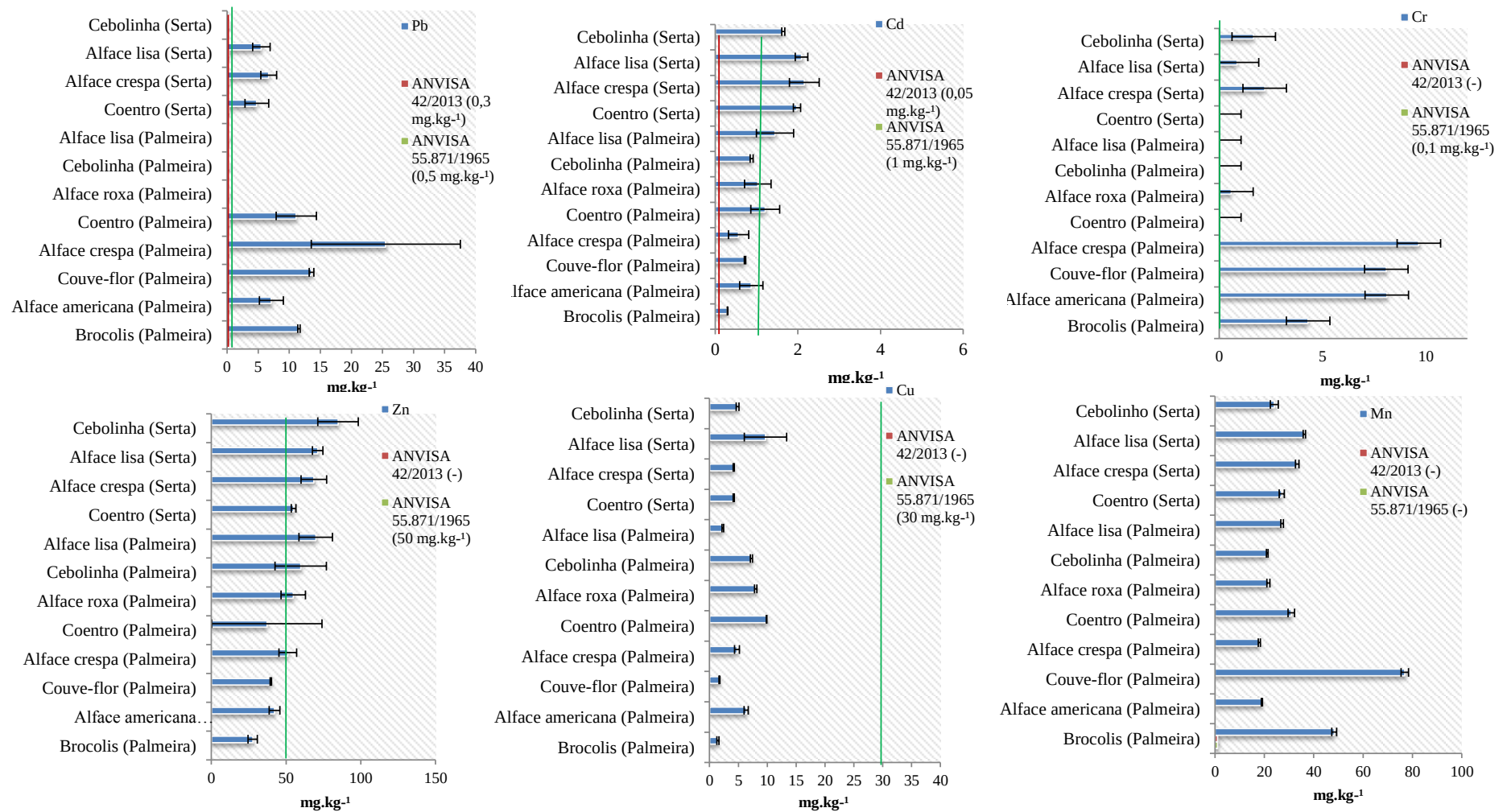


Figura 24- Concentração de Mn, Cu, Zn, Cr, Cd, Pb e Ni em amostras de vegetais de cultivo convencional nas principais regiões produtoras de Pernambuco, Brasil. (Ni < LD 0,05).

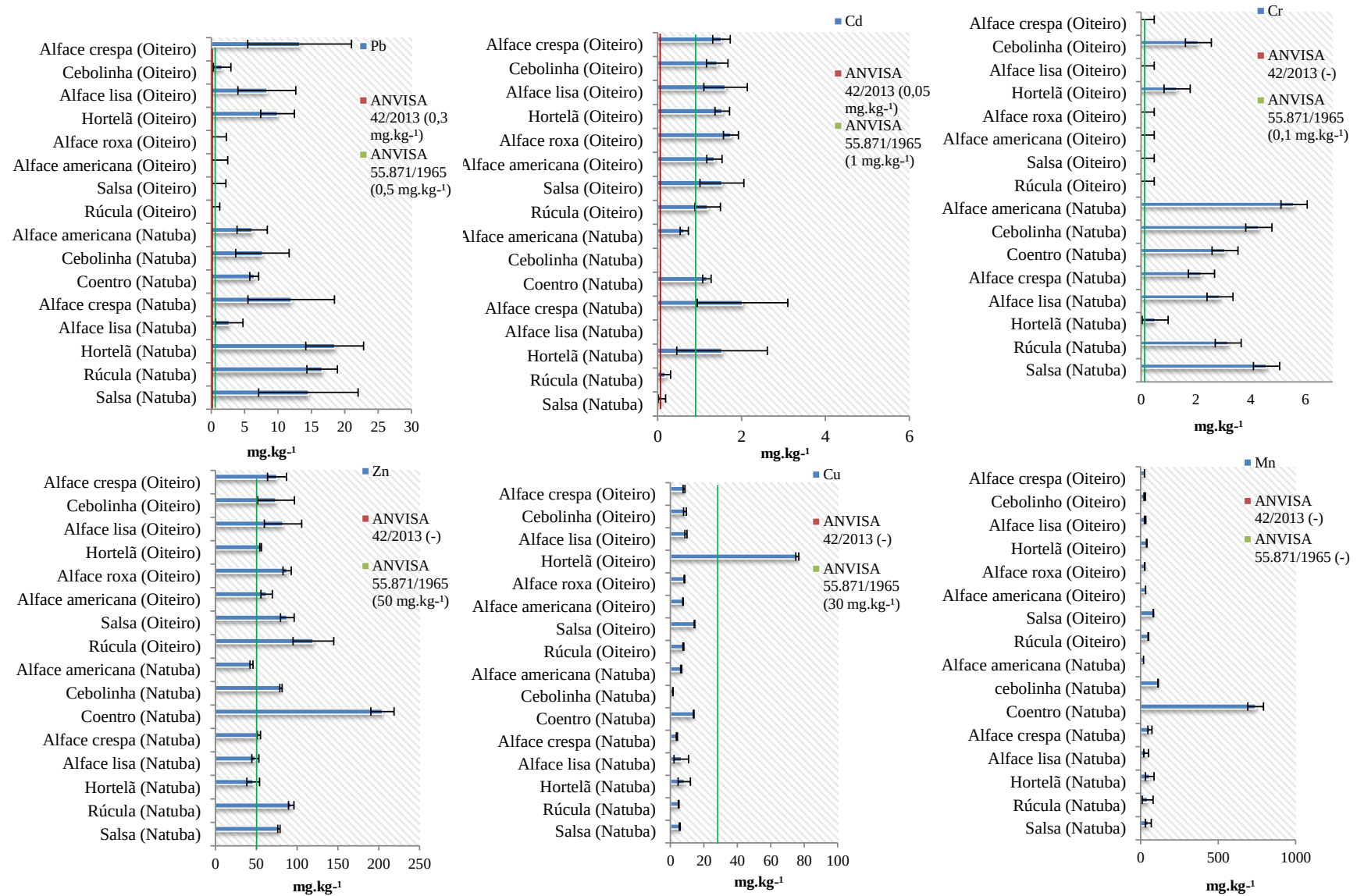
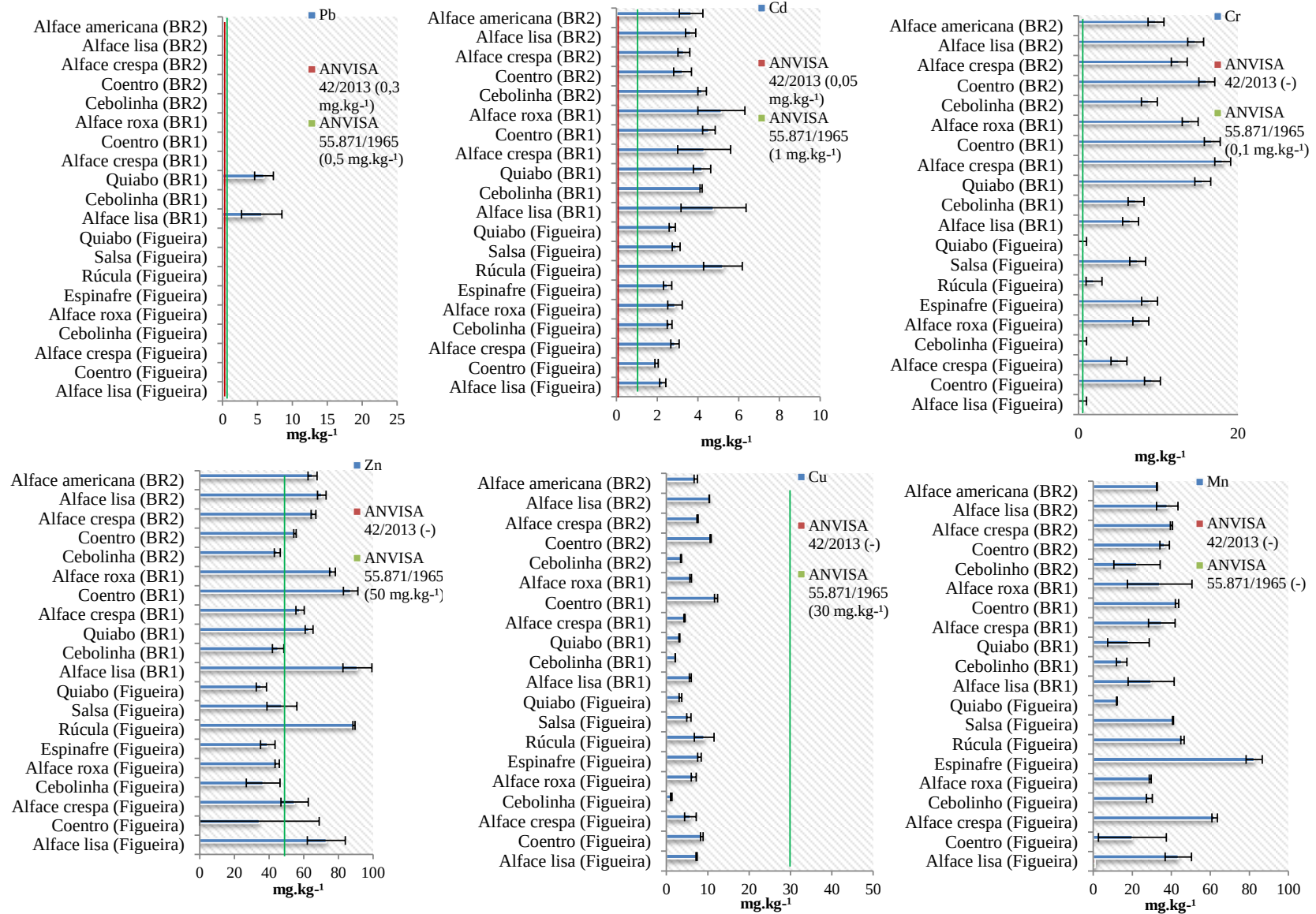
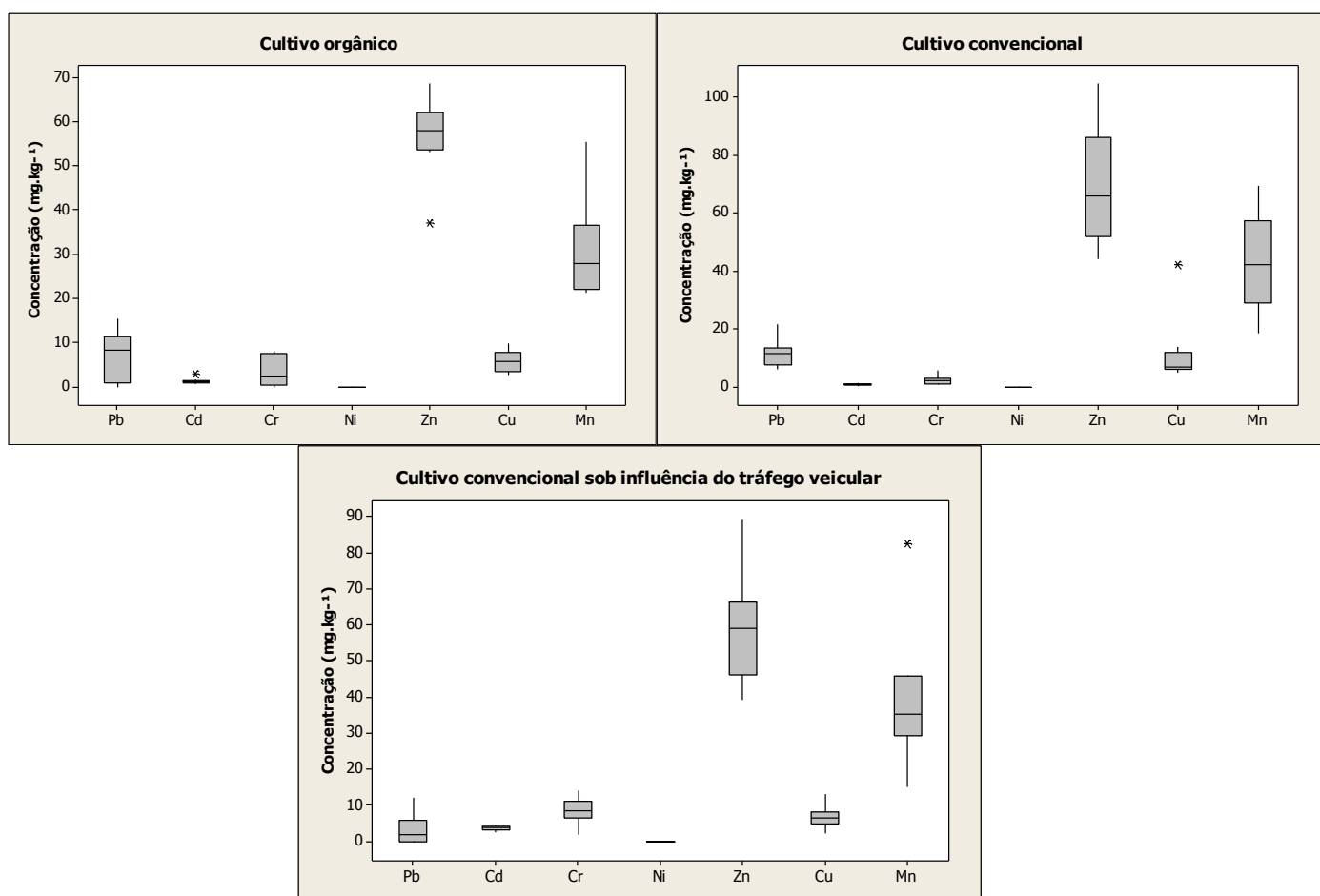


Figura 25- Concentração de Mn, Cu, Zn, Cr, Cd, Pb e Ni em amostras de vegetais de cultivo convencional sob influencia do tráfego veicular nas principais regiões produtoras de Pernambuco, Brasil. (Ni < LD 0,05).



Para facilitar a análise do comportamento de cada metal distribuído entre os vegetais analisados dentro de cada tipo de cultivo, foi feito um gráfico boxplot, Figura 26, onde é possível observar que, nos três cultivos o metal que possui as maiores concentrações é o Zn e os metais que apresentaram as maiores variabilidade foram Zn e Mn.

Figura 26- Variabilidade de metais, Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu e Mn, em vegetais de cultivo orgânico, convencional e sob influência do tráfego veicular em Pernambuco.

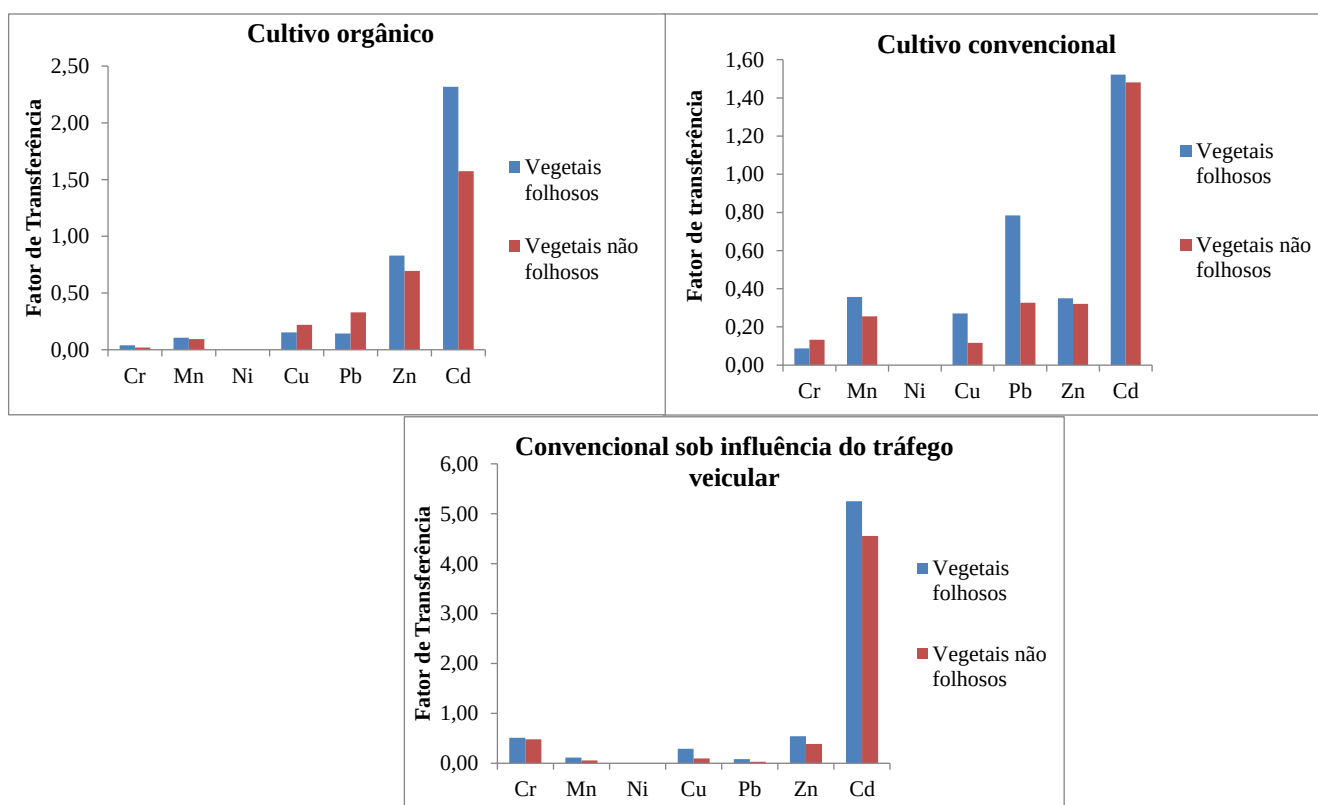


Avaliando a relação dos metais encontrados em todos os vegetais analisados e no solo nos diferentes cultivos, foi determinado o fator de transferência solo-planta (Figura 27), onde foi expressa a média dos valores dos metais nos vegetais folhosos e não folhosos. O metal com maior bioacumulação foi o Cd, para todos os tipos de cultivos avaliados, principalmente para o cultivo sob influência do tráfego veicular. Segundo Cai *et al.* (2012), esse elemento está associado ao uso de pesticidas e

fertilizantes químicos, principalmente os fosfatados, utilizados nos locais de cultivo no presente estudo, pois contêm concentrações significativas de Cd como impureza. Isso, possivelmente está acarretando um elevado fator de transferência ao vegetal, proveniente da assimilação foliar desses vegetais. Vale destacar que, esse elemento tem elevado fator de transferência, variando de 1 a 10 de acordo com Alloway (1995).

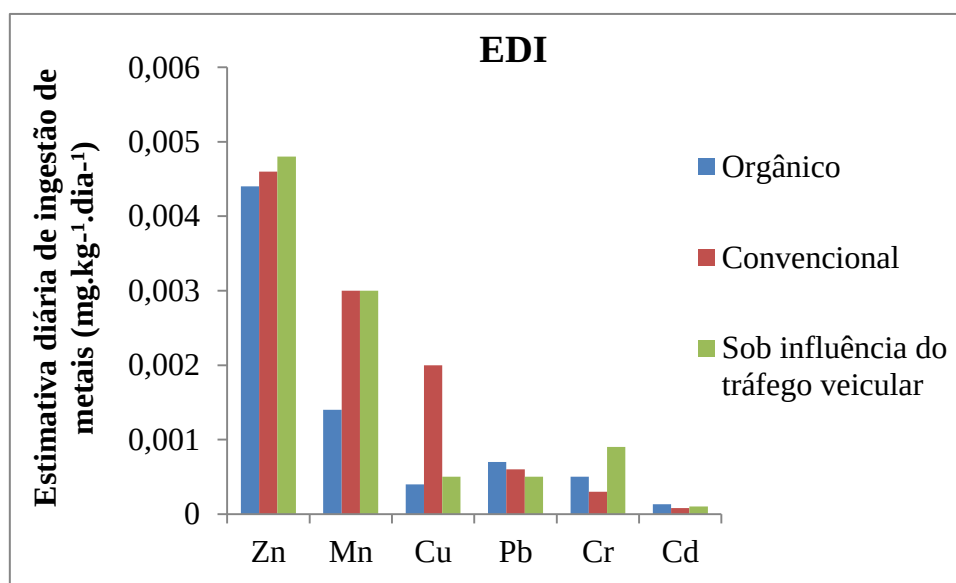
De maneira geral a bioacumulação nos diferentes cultivos seguiu a seguinte ordem: no cultivo orgânico $Cd > Zn > Pb > Cu > Mn > Cr > Ni$, no cultivo convencional $Cd > Pb > Zn > Mn > Cu > Cr > Ni$ e no cultivo convencional sob influência do tráfego veicular $Cd > Zn > Cr > Cu > Mn > Pb > Ni$. Observou-se também que, os vegetais folhosos tiveram uma assimilação maior em relação aos não folhosos. Aplicando-se o teste Friedman, com 0,05% de significância, há diferença estatística entre a assimilação nos vegetais folhosos e não folhosos, com um potencial acúmulo de metais nos vegetais folhosos. Isso corrobora o descrito por Gan *et al.* (2017), que afirmaram que vegetais folhosos têm um potencial de assimilação maior do que os demais vegetais. E os vegetais que se mostraram um potencial acumulador desses elementos, de maneira geral, foram o coentro e as alfaces.

Figura 27- Fator de transferência solo-planta dos metais, Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu e Mn, sob os diferentes tipos de cultivos no estado de Pernambuco.



Tendo em vista os elevados teores encontrados nos vegetais analisados, foi calculada a Estimativa de Ingestão Diária (EDI), para avaliar o risco associado a ingestão desses insumos. Os resultados expressos foram os maiores valores de EDI dos elementos analisados, Figura 28.

Figura 28- Estimativa diária máxima de ingestão (EDI) dos metais Zn, Mn, Cu, Cr e Cd nos vegetais cultivados sob diferentes tipos de cultivos no estado de Pernambuco.



A partir da Figura 28 é observado que os micronutrientes Zn, Mn e Cu foram os que apresentaram maiores valores de ingestão, o que era de se esperar, tendo em vista a sua essencialidade. No entanto, os elementos Pb, Cr e Cd, possuem um potencial de acúmulo nos organismos, além de serem elementos carcinogênicos, de acordo com a IARC (2017). Desta forma, todos os valores da estimativa de ingestão foram comparados com os valores máximos toleráveis na ingestão diária fornecidos pela European Commission Regulation EC (2006), onde estima uma concentração de ingestão tolerável diária de 0,0042 e 0,0011 mg.dia⁻¹ para Pb e Cd, respectivamente. Os demais metais, Zn, Mn e Cu foram comparados com valores de ingestão estipulados pelo *Food and Nutrition Board* (FNB, 2004), onde os níveis estipulados correspondem a 0,0094, 0,35 e 0,7 mg.dia⁻¹, respectivamente. Vale salientar que, o elemento Cr não possui valor de referência e por isso não foi avaliado quanto à ingestão diária. Desta forma, o consumo desses vegetais não induzirão efeitos adversos para a saúde dos consumidores.

5.3 Avaliação dos Elementos Terras Raras (ETR's) no sistema solo-planta das principais regiões produtoras do estado de Pernambuco sob a forma de cultivo orgânico, convencional e sob influência do tráfego veicular

Nesse tópico foram descritos os resultados para os Elementos Terras Raras (ETR's) La, Ce, Nd, Sm, Tb, Yb e Lu nas matrizes de solo e vegetais das principais regiões produtoras do estado de Pernambuco, sob diferentes cultivos; orgânico, convencional e convencional sob influência do tráfego veicular, pela técnica da análise por ativação neutrônica. A discussão dessas matrizes foram separadas em subitens para facilitar a interpretação dos resultados.

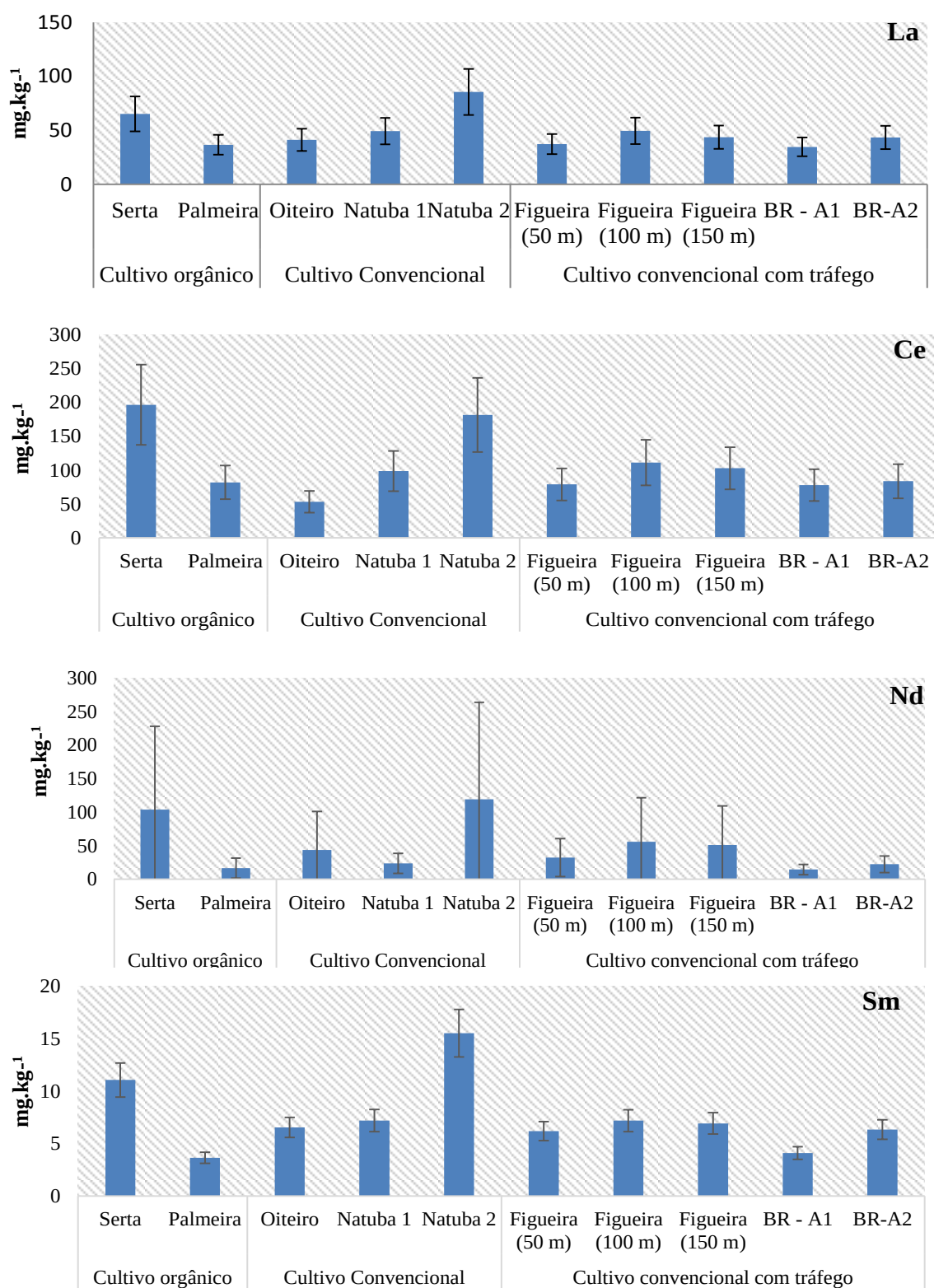
5.3.1 Avaliação de ETR's nos solos

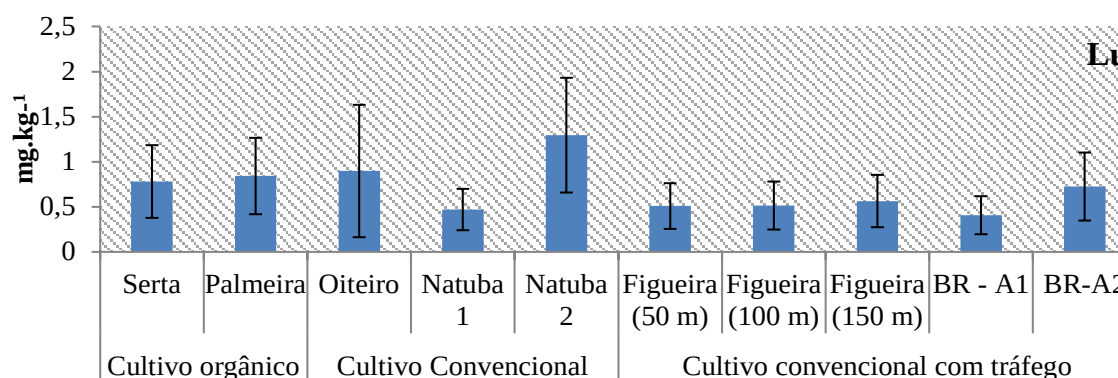
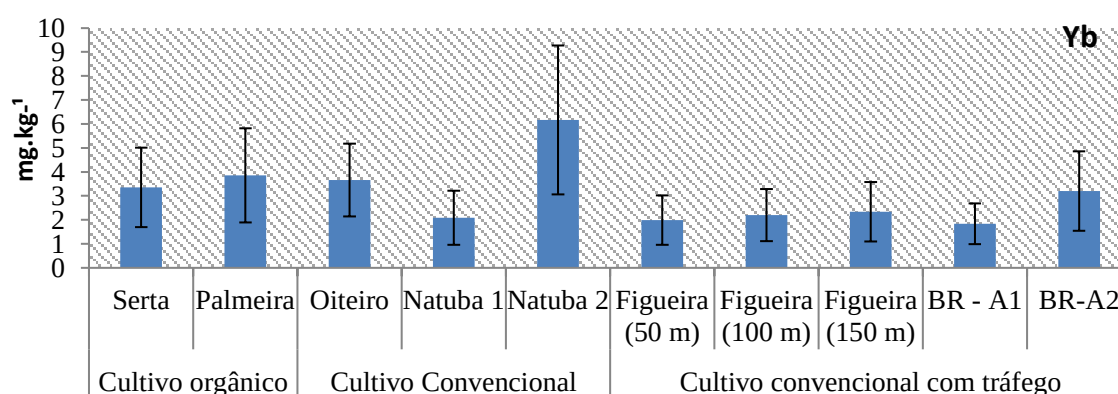
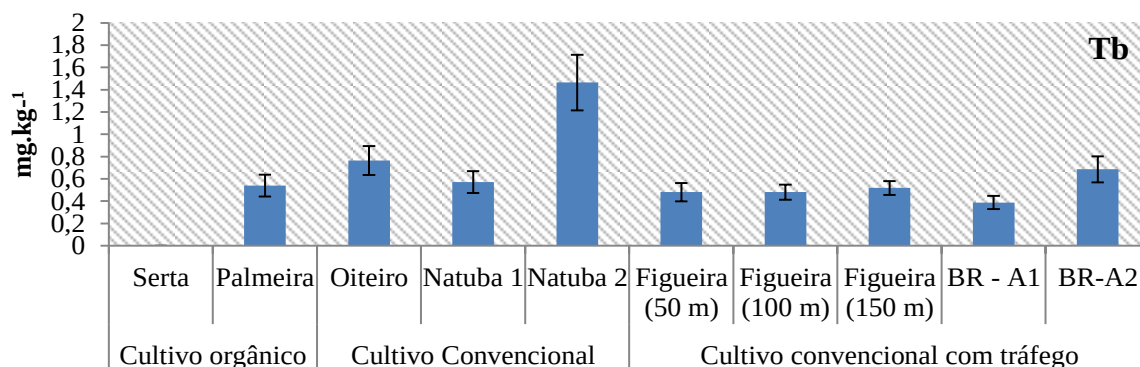
Na Figura 29 é possível observar o comportamento dos lantanídeos La, Ce, Nd, Sm, Tb, Yb e Lu nos solos analisados em cada ponto de coleta amostrados. Observa-se que, as maiores concentrações estão no ponto Natuba 2, uma área diagnosticada como tendo o maior uso de agroquímicos devido à demanda em sua produção (CUNHA FILHO, 2013). No entanto, comparando os pontos Natuba 1 e 2, as concentrações mais elevadas são encontradas no ponto 2, possivelmente devido ao processo de lixiviação dos elementos, pela declividade do terreno entre os pontos.

Em relação à concentração encontrada na região de Oiteiro, quando comparada a Natuba 1 e 2, os valores foram menores para todos os elementos analisados. Nesta região, o uso de fertilizantes pode ter contribuído para a diferença desses resultados, uma vez que, no ponto Oiteiro é usado uma quantidade menor desses insumos. Além disso, o uso da área para fins agrícolas é mais recente. No entanto, essa diferença não foi significativa para todos os elementos analisados, La, Ce, Nd, Sm, Tb, Yb e Lu, de acordo com o teste Friedman com significância de 0,05%, levando em conta os pontos Oiteiro, Natuba 1 e 2, e desses pontos, a área mais impactada é Natuba 2. Aplicando o mesmo teste para avaliar a influência das emissões veiculares com os elementos analisados, levando em consideração as distâncias da rodovia no ponto Figueira, é observado que não houve diferença significativa em relação as distâncias para os ETR's

analisados, podendo concluir que, esses elementos não possuem relação com o tráfego veicular a essas distâncias.

Figura 29- Concentração dos Elementos Terras Raras, La, Ce, Nd, Sm, Tb, Yb e Lu, em solos agricultáveis de cultivos orgânicos, convencionais e sob influência do tráfego veicular em Pernambuco.





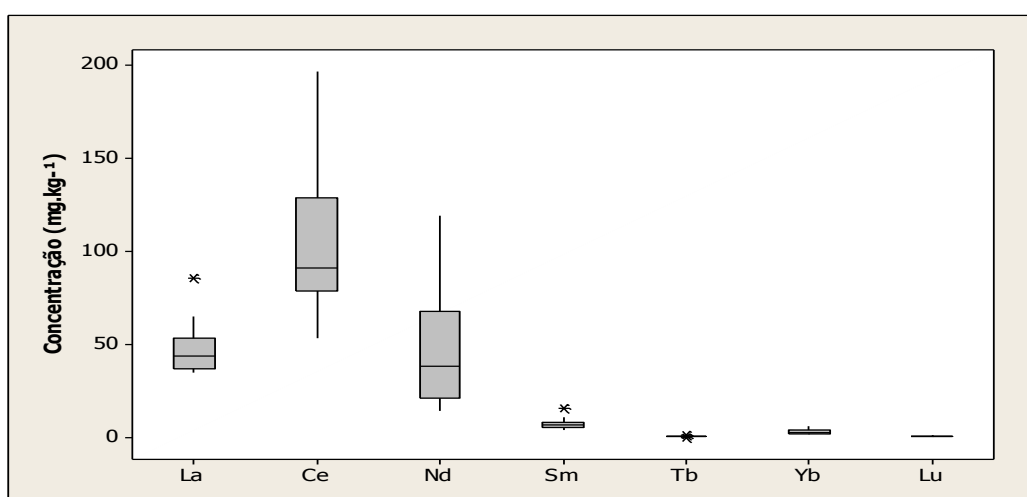
Fazendo uma comparação entre as áreas BR 1, BR 2 e Figueira é possível perceber que nos pontos BR 1 e 2, que estão localizados na RMR e possuem influência do tráfego veicular intenso, esperava-se concentrações mais elevadas em relação à região Figueira, que é menos impactada pelo tráfego de veículos. Nessa região, no entanto, as pessoas usam uma maior quantidade de fertilizantes químicos, fator que pode ter contribuído para os valores expressivos de Nd e Sm, no entanto, são necessários estudos mais detalhados para avaliar os teores naturais dessa região.

Vale a pena resaltar que a influência do tráfego de veículos nas concentrações dos elementos investigados está relacionada ao uso de lantanídeos em catalisadores no sistema de exaustão do veículo, mas por ser uma técnica relativamente nova, ainda não

há influência significativa sobre as concentrações destes elementos em solos da estrada (CGEE, 2013).

Para facilitar a visualização do comportamento desses elementos nos solos agricultáveis de Pernambuco, foi feito um boxplot das concentrações obtidas, Figura 30, sendo verificado que o Ce e Nd foram os elementos com maiores variabilidades, seguido de La. Essa elevada flutuação deve estar relacionada às diferentes vias de acesso a esses metais nos pontos analisados, além de serem encontradas concentrações significativas de La e Ce no meio em comparação com os demais ETR's analisados.

Figura 30- Variabilidade dos Elementos Terras Raras, La, Ce, Nd, Sm, Tb, Yb e Lu, nos diferentes cultivos em Pernambuco.

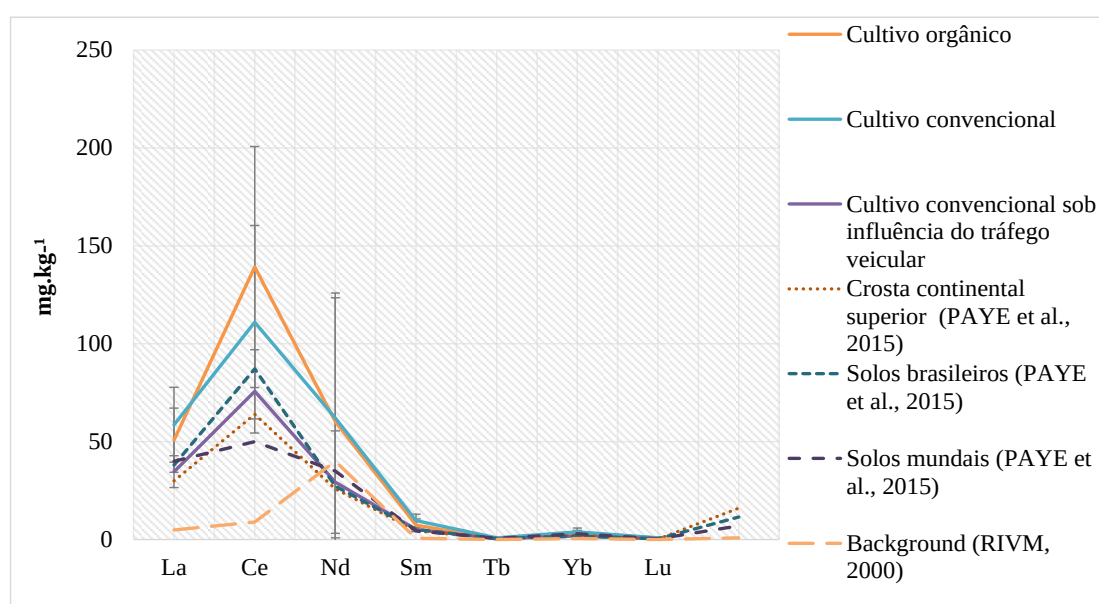


Levando em consideração os diferentes tipos de cultivo na região de estudo, foram apresentados os resultados médios que foram comparados com a literatura, Figura 31.

Com base na informação sobre a crosta terrestre e solos brasileiros descritos por Paye *et al.* (2015), além dos valores de referência da Holanda para os solos do Instituto Nacional de Saúde e Meio Ambiente (RIVM), foi possível obter parâmetros para comparação no presente trabalho, tendo em vista que não há níveis de permissividade para esses elementos nas normas nacionais (Paye *et al.*, 2016; RIVM, 2000). Os resultados mostram uma possível ação antrópica resultando em valores acima dos padrões estabelecidos para comparação em todos os elementos analisados.

Na Figura 31, também, observa-se que o cultivo convencional apresentou as maiores concentrações em relação ao cultivo orgânico e convencional com a influência do tráfego veicular, indicando que ainda não existe uma preponderância significativa desses elementos nos solos devido às emissões dos veículos a motor.

Figura 31 - Comportamento médio dos Elementos Terras Raras, La, Ce, Nd, Sm, Tb, Yb e Lu, em solos de cultivo orgânico, convencional e sob influência do tráfego veicular em Pernambuco.



Vale ressaltar que, aplicando o teste de Friedman com 0,05% de significância, comparando as diferentes culturas, essa diferença não foi estatisticamente significativa. Portanto, isso não caracteriza uma contaminação, uma vez que, a partir das análises do teste Friedman, os resultados não apresentaram diferenças significativas, levando em conta as possíveis fontes de poluição. Existe apenas uma pequena indicação do uso indiscriminado de fertilizantes.

Também é importante destacar que, a característica do solo na região da Zona da Mata é predominantemente argilosa (CUNHA FILHO, 2013), o que pode ter proporcionado concentrações mais expressivas de ETR's em relação aos valores encontrados nos pontos BR-1 e BR-2 (RMR), além disso, o uso dos fertilizantes nas culturas convencionais da Zona da Mata é bem mais expressivo.

Para avaliar o comportamento dos elementos em relação aos padrões, foi feita uma correlação de Pearson, Tabela 17, e os resultados revelam uma correlação positiva

entre o comportamento apresentado no presente estudo e o encontrado nos solos brasileiros e mundiais, na parte superior da crosta terrestre e os valores de Background estipulados pelo RIVM (2000).

Tabela 17. Coeficiente de correlação de Pearson das concentrações dos Elementos Terras Raras, La, Ce, Nd, Sm, Tb, Yb e Lu, em solos nos pontos analisados, juntamente com os valores utilizados como referência.

(mg.kg ⁻¹)	La	Ce	Nd	Sm	Tb	Yb	Lu
La	1						
Ce	0,90	1					
Nd	0,75	0,78	1				
Sm	0,97	0,90	0,84	1			
Tb	0,55	0,21	0,26	0,53	1		
Yb	0,81	0,61	0,61	0,77	0,73	1	
Lu	0,81	0,66	0,61	0,79	0,62	0,94	1

O fator de enriquecimento descrito na Tabela 18, foi calculado para avaliar a existência de uma possível ação antrópica. Mostrando que, os maiores fatores foram La, Ce e Sm, elementos mais abundantes na crosta terrestre, quando comparados com os demais. Seguindo a ordem decrescente do fator de enriquecimento para o cultivo orgânico o Ce>Sm>La>Lu>Yb>Tb>Nd para o cultivo convencional e convencional sob influência do tráfego veicular o Ce>Sm>La>Tb> Lu>Yb>Nd.

É possível verificar apenas um leve enriquecimento de La, Ce e Sm no cultivo convencional, principalmente no ponto Natuba, possivelmente devido a influência do uso de agroquímicos nessa região. No ponto Figueira é possível observar, também, que os elementos avaliados não apresentaram relação direta com o tráfego veicular a essas distâncias.

Tabela 18. Fator de enriquecimento dos Elementos Terras Raras (ETR's) em solos agricultáveis de Pernambuco, utilizando como agente normalizador o Sc.

		La	Ce	Nd	Sm	Tb	Yb	Lu
	Serta	0,72	1,21	0,14	0,88	0,00	0,31	0,39
Cultivo orgânico	Palmeira	0,42	0,52	0,02	0,30	0,31	0,37	0,44
	Oiteiro	1,88	1,35	0,25	2,14	1,75	1,39	1,86
Cultivo convencional	Natuba 1	1,57	1,75	0,09	1,64	0,91	0,56	0,68
	Natuba 2	2,14	2,53	0,37	2,78	1,84	1,29	1,48
	Figueira - 50 m	1,34	1,57	0,15	1,59	0,86	0,60	0,83
Cultivo convencional	Figueira - 100 m	1,72	2,14	0,24	1,78	0,83	0,64	0,81
	Figueira - 150 m	1,48	1,94	0,22	1,68	0,88	0,66	0,87
sob influência do tráfego	BR-A1	1,27	1,59	0,07	1,08	0,71	0,56	0,68
	BR-A2	1,29	1,39	0,08	1,35	1,02	0,80	0,99

FE > 2,0 indicativo de ação antrópica (Amorim, 2012; Enuneku *et al.*, 2017)

2 – 5 enriquecimento moderado (Enuneku *et al.*, 2017)

5 - 20 enriquecimento significativo (Enuneku *et al.*, 2017)

FE > 20 enriquecimento muito elevado (Enuneku *et al.*, 2017)

5.3.2 Avaliação de ETR's nos vegetais

Os resultados encontrados para os vegetais analisados estão expressos nas Figuras 32, 33 e 34, sendo possível observar que o ponto BR-A2 se encontra com as maiores concentrações de La em diferentes vegetais analisados. Vale salientar que, esse ponto possui forte influência do tráfego veicular e que os elementos La e Ce são utilizados, atualmente, como catalizadores nos veículos. Entretanto, para o elemento Ce não foi observada essa mesma relação, sendo as maiores concentrações apresentadas nos vegetais de cultivo orgânico.

Avaliando o cultivo convencional sob a influência do tráfego veicular é possível perceber que, a maioria dos elementos analisados apresentaram concentrações mais expressivas para o ponto BR-A2, com exceção o Yb e Nd, que diferenciou apenas para o ponto Figueira, onde apresentaram valores mais expressivos. Contudo, fazendo uma comparação apenas para os pontos BR-A1 e BR-A2, os valores para o segundo foi superior ao primeiro em todos os ETR's avaliados. Essa mesma tendência é observada, também, em todos os elementos analisados nos solos. A diferença nesses dois pontos deve ter ocorrido devido à direção dos ventos, por possuírem direção predominante

sudeste, fazendo com que a influência dos metais fossem maiores no ponto BR-A2 o que está acarretando, também, em maiores concentrações nos solos nesse mesmo ponto.

Quando comparados aos valores encontrados por Zhuang *et al.* (2017) nos vegetais cultivados em área de mineração, para os mesmos elementos analisados (La 0,024 mg.kg⁻¹; Ce 0,041 mg.kg⁻¹; Nd 0,014 mg.kg⁻¹; Sm 0,025 mg.kg⁻¹; Tb 0,0002 mg.kg⁻¹; Yb 0,0002 mg.kg⁻¹; Lu 0,00008 mg.kg⁻¹), os resultados do presente estudo apresentaram valores significativamente superiores, tendo como principal acumulador a alface, com concentrações mais elevadas nos diversos tipos de cultivos, sendo possivelmente influenciada pelo tamanho foliar.

Figura 32- Concentração dos Elementos Terras Raras (ETR's), La, Ce, Nd, Sm, Tb, Yb e Lu, nos vegetais de cultivo orgânico nas principais regiões produtoras de Pernambuco.

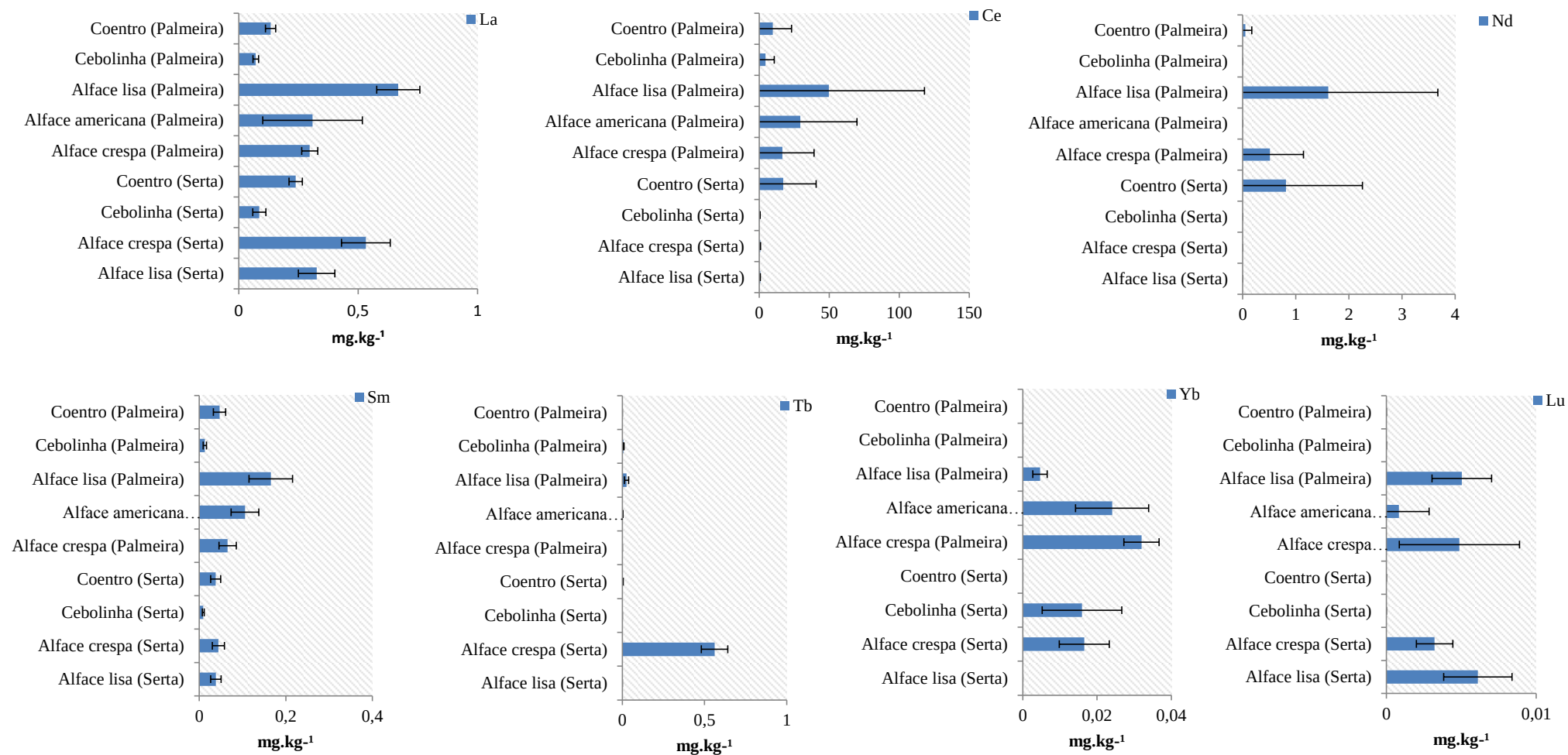


Figura 33 - Concentração dos Elementos Terras Raras (ETR's), La, Ce, Nd, Sm, Tb, Yb e Lu, nos vegetais de cultivo convencional as principais regiões produtoras de Pernambuco.

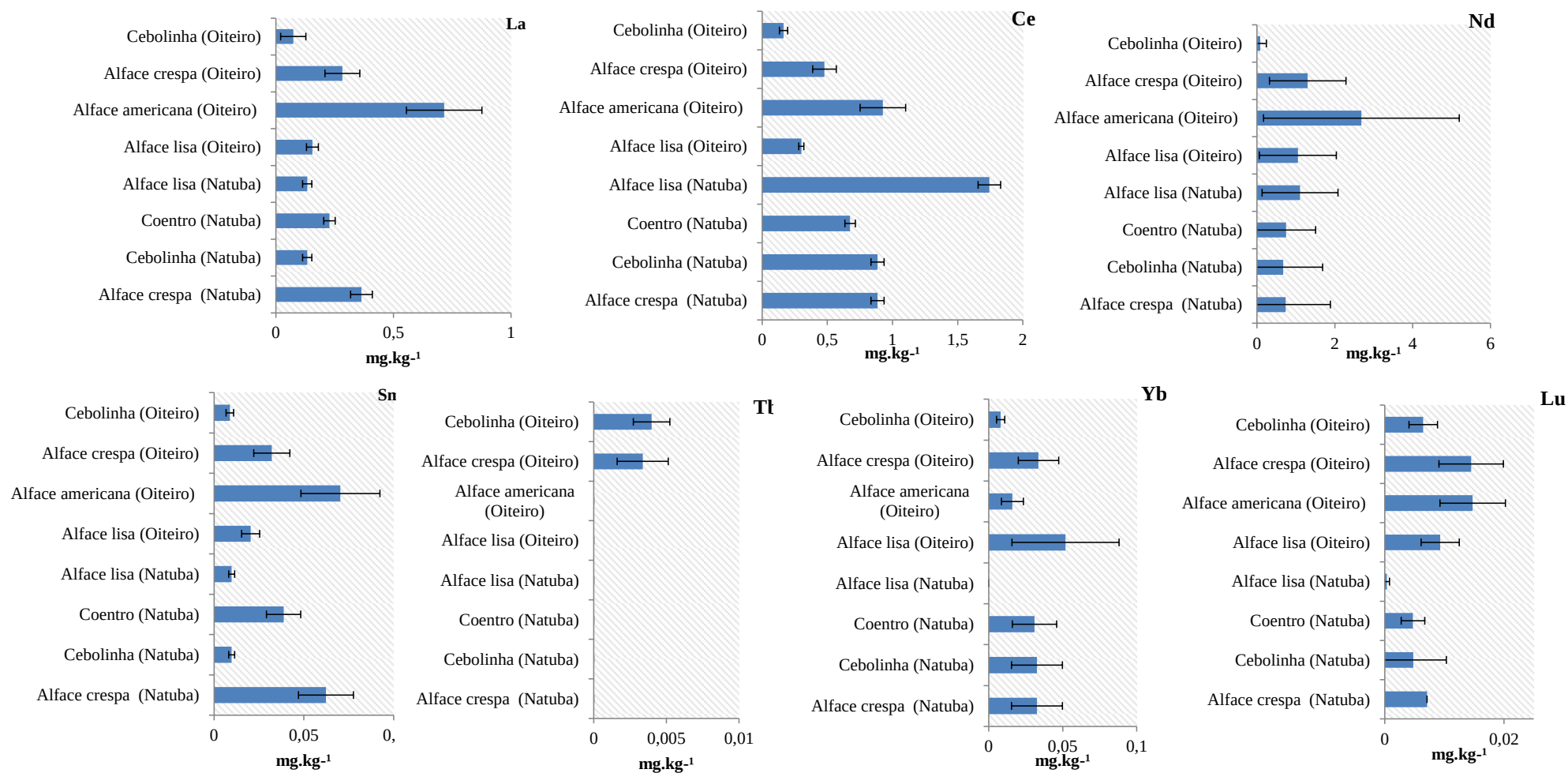
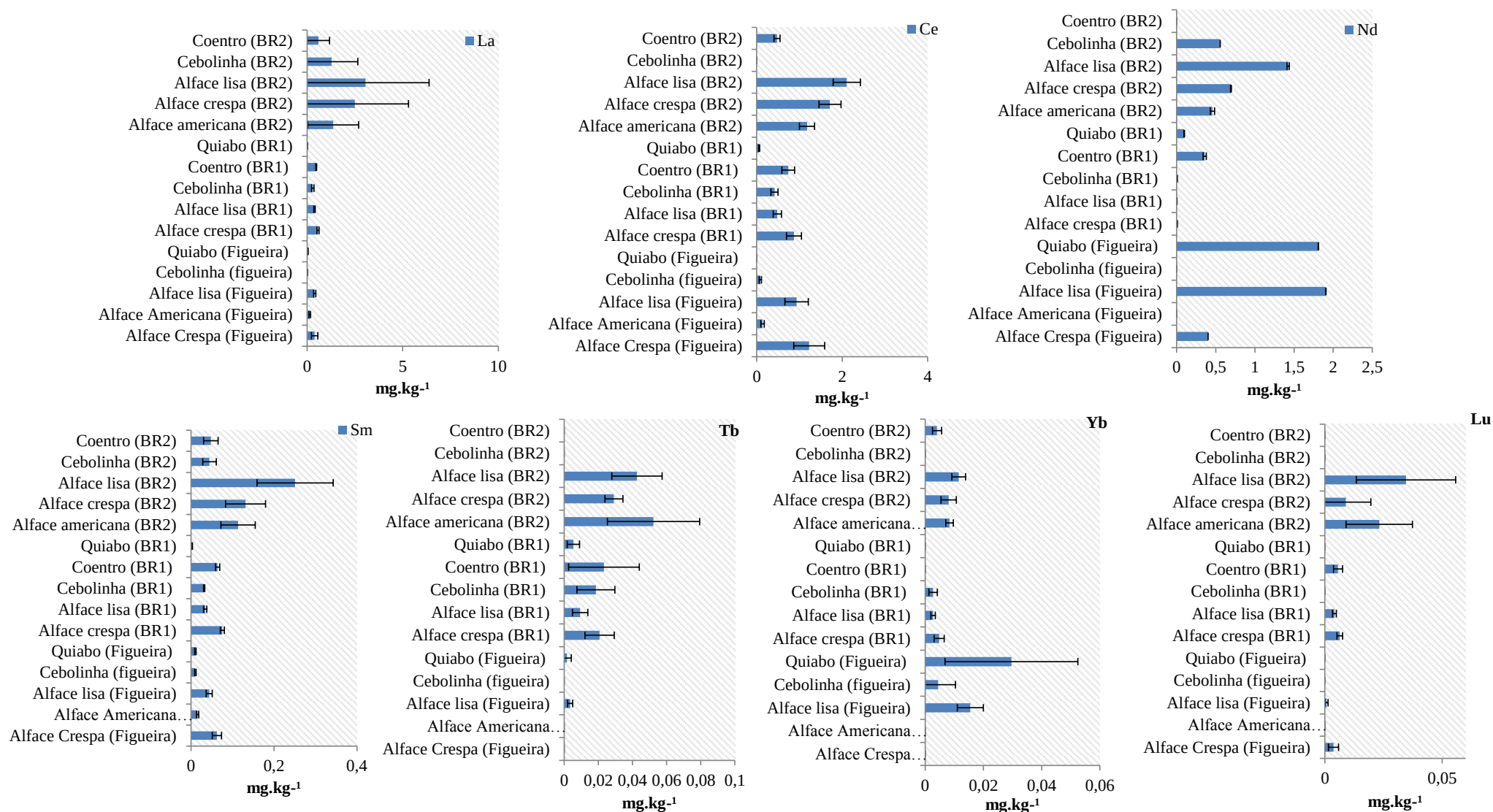
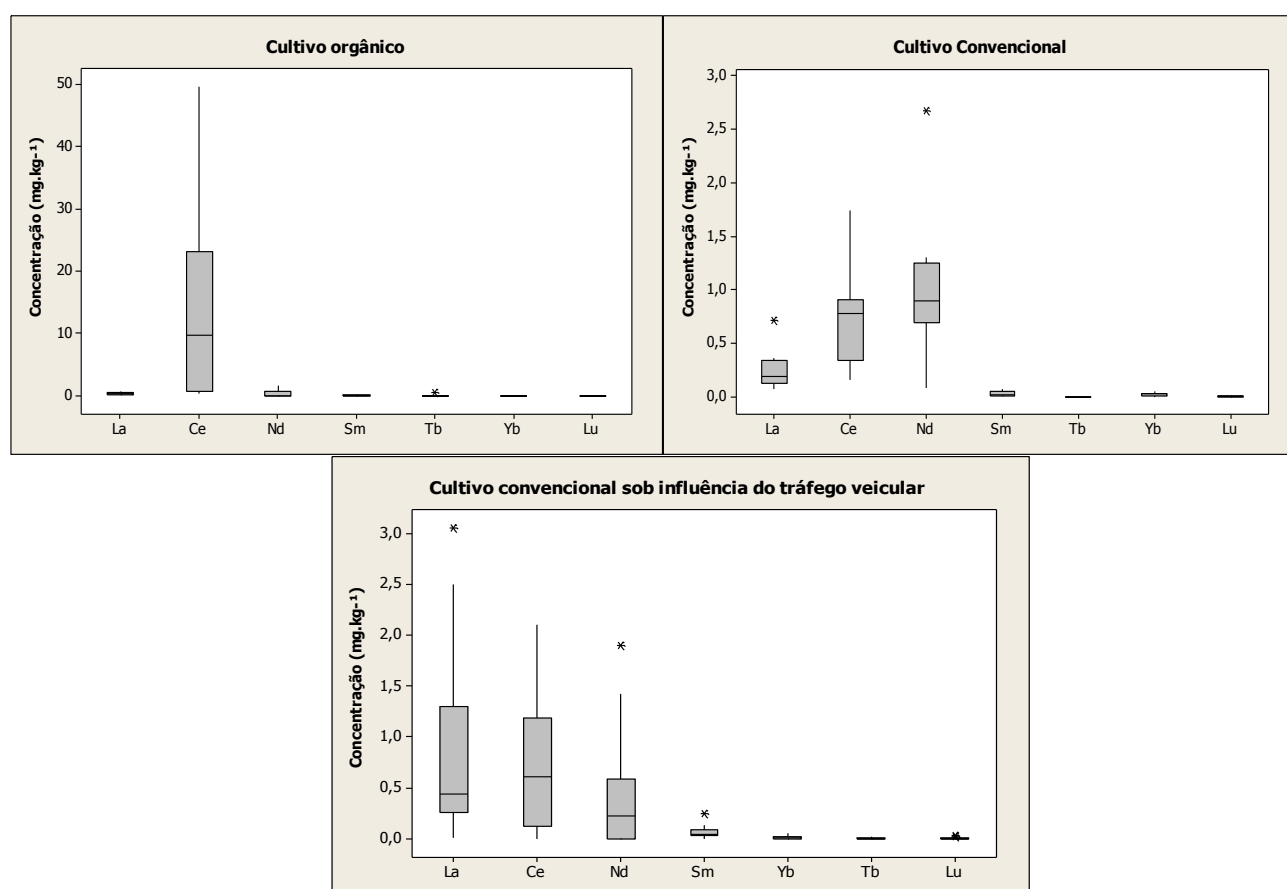


Figura 34- Concentração dos Elementos Terras Raras (ETR's), La, Ce, Nd, Sm, Tb, Yb e Lu, nos vegetais de cultivo convencional sob influencia do tráfego veicular nas principais regiões produtoras de Pernambuco.



Para facilitar a análise do comportamento de cada metal distribuído entre os vegetais analisados dentro de cada tipo de cultivo, foi feito um gráfico boxplot, Figura 35, onde é possível observar que, no cultivo orgânico e convencional a maior variabilidade foi o Ce e no cultivo sob influência do tráfego veicular o La e Ce são os elementos mais abundantes com maiores valores de variabilidade em comparação com os demais.

Figura 35- Variabilidade dos Elementos Terras Raras, La, Ce, Nd, Sm, Tb, Yb e Lu, em vegetais de cultivo orgânico, convencional e sob influência do tráfego veicular em Pernambuco.



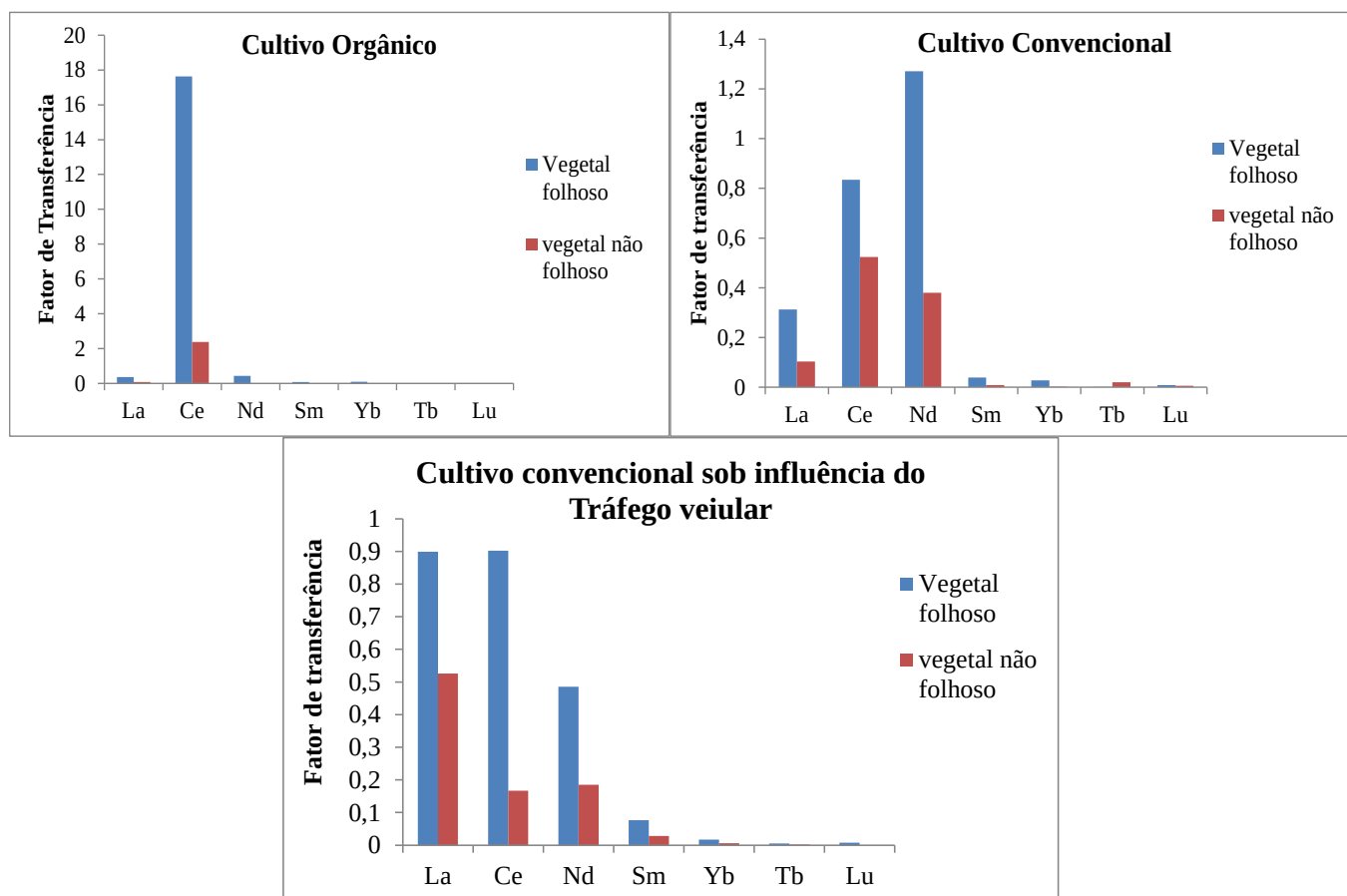
Avaliando a relação dos metais encontrados em todos os vegetais analisados e no solo nos diferentes cultivos, foi calculado o fator de transferência solo-planta, Figura 36, onde foi expressa a média dos valores dos ETR's analisados nos vegetais folhosos e não folhosos. O metal com maior bioacumulação nos vegetais foi o Ce no cultivo

orgânico. Sendo necessária uma avaliação mais detalhada nesse cultivo, pois a influência do tráfego veicular é mínima, além da não utilização de agroquímicos.

A ordem de bioacumulação nos cultivos orgânico seguiu de Ce > Nd > La > Yb > Sm > Tb > Lu, convencional Nd > Ce > La > Sm > Yb > Lu > Tb e convencional sob influência do tráfego veicular Ce > La > Nd > Sm > Yb > Tb > Lu.

Sendo observado também que, os vegetais folhosos tiveram uma assimilação maior em relação aos não folhosos, corroborando com os resultados encontrados para os metais discutido no item 5.2.2 e com os resultados encontrados por Zhuang *et al.* (2017). Contudo, com a aplicação do teste Friedman é possível verificar com 95% de confiabilidade que não há diferença significativa entre o potencial de bioacumulação desses vegetais, apesar disso foram os vegetais folhosos quem apresentou o maior potencial de bioacumulação pelo mesmo teste.

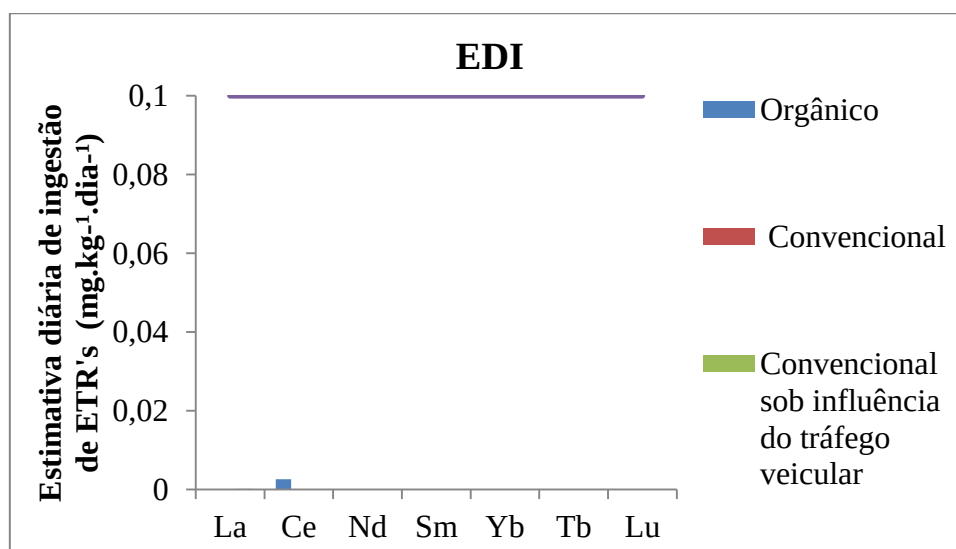
Figura 36- Média dos fatores de transferência solo-planta para os Elementos Terras Raras, La, Ce, Nd, Sm, Yb, Tb e Lu, nos diferentes tipos de cultivos em Pernambuco.



Tendo em vista os elevados níveis de ETR's observados nos vegetais, principalmente para o Ce, além da alta assimilação, principalmente nos vegetais folhosos, foi avaliada a estimativa diária máxima de ingestão (EDI) para verificar possíveis riscos ao consumo desses vegetais.

De acordo com Li *et al.* (2013) a dose de ingestão de ETR's revelou-se prejudicial para a saúde humana numa faixa de 0,1 - 0,11 mg.kg⁻¹.dia⁻¹ que foi certificado pela pesquisa de saúde humana em ETR's em experimentos com animais (Zhuang *et al.*, 2017; Li *et al.*, 2013). Com base nos valores encontrados nessa estimativa e a comparação com o trabalho de Li *et al.* (2013), os resultados do presente estudo se encontram muito baixo dos valores mínimos estabelecidos, levando em consideração a ingestão diária desses elementos, Figura 37. Desta forma, os vegetais analisadas no presente estudo não proporcionam riscos à saúde dos consumidores.

Figura 37- Estimativa diária máxima de ingestão (EDI) dos Elementos Terras Raras, La, Ce, Nd, Sm, Tb, Yb e Lu, nos vegetais cultivados sob diferentes tipos de cultivos em Pernambuco.



6 CONCLUSÃO

Tendo em vista as concentrações obtidas para os metais presentes no solo em relação à distância cultivo-rodovia pode-se concluir que os elementos diretamente associados aos veículos foram Zn, Pb e Cu. Foi estimado que a partir de 40 m da rodovia o cultivo terá a influência mínima desses metais.

Além disso, avaliando-se os níveis dos metais estudados presentes no solo em relação aos diferentes tipos de cultivos, foi verificado que o cultivo convencional sob influência do tráfego veicular apresentou as maiores concentrações de Pb, Cd e Zn. Os elementos de influência antrópica foram Cd, Cr, Zn e Cu, sendo a região e o cultivo mais impactado o ponto BR-A2, cultivo convencional sob influência do tráfego veicular.

Em relação aos vegetais nos diferentes sistemas de cultivo, os elementos Cd e Pb estão acima do especificado na Resolução ANVISA 42/2013, e o Cd apresentou maior potencial de bioacumulação, principalmente nas alfaces. Contudo, o seu consumo não implicará em riscos à saúde dos consumidores, com base na estimativa de ingestão diária.

Outro ponto observado nesse estudo, é que os ETR's analisados nos solos em sistemas de cultivo distintos não apresentaram a mesma tendência dos metais. O cultivo mais impactado foi o convencional sem influência do tráfego veicular, tendo o ponto Natuba os valores mais expressivos, com um leve enriquecimento de Ce e Sm. Esses resultados revelam que não existe correlação desses elementos quanto aos cultivos próximos às rodovias como observado nos metais.

Quanto aos valores de ETR's nos vegetais para os diferentes sistemas de cultivo, o elemento com maior concentração foi o La no ponto BR-A2, sendo o metal com maior bioacumulação o Ce, principalmente no cultivo orgânico. Os vegetais que se mostraram potenciais acumuladores desses elementos foram as alfaces, que por sua vez, não proporcionam risco à saúde dos consumidores em relação à dose de ingestão diária.

Em suma, apesar de haver certo impacto nos vegetais cultivados nas rodovias em relação às concentrações de Cd e Pb, esses níveis não comprometem a qualidade dessa hortaliças para o consumo. Entretanto, estudos mais detalhados são necessários para se chegar a uma conclusão mais clara sobre esses teores, levando em consideração a redução máxima de ingestão desses elementos, principalmente os carcinogênicos. Sendo relevante, também, uma avaliação continuada dos riscos à saúde, da

biodisponibilidade e mobilidade desses elementos em solos agrícolas próximo a rodovias, para a proteção de terras agrícolas sujeitas ao aumento da densidade do tráfego em sua vizinhança.

REFERÊNCIAS

AGEITEC – Agencia Embrapa de Informação Tecnológica. Site: http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/territorio_mata_sul_pernambucana/arvore/CONT000fdkckcts02wx5eo0a2ndxyz6aiyfw.html

ALI, H. H. M., & AL-QAHTANI, K. M. **Assessment of some heavy metals in vegetables, cereals and fruits in Saudi Arabian markets.** *Egyptian Journal of Aquatic Research*, v. 38, p. 31-37. 2012.

ALLOWAY, B. J. Heavy metal in soil. 2th. **Blackie academic & professional**. 1995.

AMORIM, E. P. **Avaliação da concentração de metais e outros elementos de interesse em amostras de sedimentos dos estuários de Santos/ São Vicente e Cananéia, estado de São Paulo, Brasil.** Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear). IPEN. 2012

ANRT, Association Nationale de la Recherche Technique, *Certificate of analysis, GS-N*, Granite. 2009.

APAC – Agência Pernambucana de Águas e Clima. Disponível em: <http://www.apac.pe.gov.br/meteorologia/>. Acesso em: Jun. 2017.

APHA-AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for the examinations of water and wastewater.** American public Health. Association , American Water Works Association, Water Environment Federation, 20th edition, Washington, 1998.

ARAUJO, S. N. S.; ALLEONI, C. R. F. **Concentrations of potentially toxic elements in soils and vegetables from the macroregion of São Paulo, Brazil: availability for plant uptake.** *Environ Monit Assess.* v.188, p.92. 2016.

ATSDR - **Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxguide for lead. 2007. Disponível em:** <http://www.atsdr.cdc.gov/toxguides/toxguide-13.pdf>. **Acesso em:** abril 2015.

BAIRD, C. **Química Analítica.** 2ª ed. São Paulo: Bookman, 2002.

BODE, P.; ROMANÒ, S.; ROMOLO, F. S. **Large sample neutron activation analysis avoids representative sub-sampling and sample preparation difficulties: An added value for forensic analysis.** *Forensic Chemistry* . 2017.

BRASIL. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária.** Decreto da ANVISA Nº 55871, de 26 de março de 1965. Dispõe sobre Normas Técnicas Especiais Reguladoras do Emprego de Aditivos Químicos a Alimentos. Brasília: ANVISA, 1965.

BRASIL. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária.** Resolução ANVISA Nº 42, de 17/03/2013. Dispõe sobre o Regulamento Técnico MERCOSUL sobre Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos. Brasília: ANVISA, 2013.

BRASIL. **Conselho Nacional de Meio Ambiente.** Resolução CONAMA Nº 357, de 17/03/2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília: CONAMA, 2005.

BRASIL. **Conselho Nacional de Meio Ambiente.** Resolução CONAMA Nº 420, de 17/03/2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Brasília: CONAMA, 2009.

BRILHANTE, O.M.; CALDAS, L.Q.A. **Avaliação de risco para a saúde humana e ecossistemas** - Gestão e avaliação de risco em saúde ambiental. Rio de Janeiro: Editora FIOCRUZ, p. 155. 1999.

CAO, H.; CHEN, J.; ZHANG, J.; ZHANG, H.; QIAO, L.; MEN, Y.. **Heavy metals in rice and garden vegetables and their potential health risks to inhabitants in the vicinity of an industrial zone in Jiangsu, China.** *Journal of Environmental Sciences*. v. 22, p. 1792–1799. 2010.

CARDOSO, M. N.; CHASIN, A. M. **Ecotoxicologia do cádmio e seus compostos.** 1ed. Caderno de referência ambiental, v.6. p. 122. Salvador, 2001.

CEMPEL, M.; NIKEL, G. Nickel: **A review of its sources and environmental toxicology.** *Polish J of Environ Stud*. V. 15, n. 3. P. 375-382. 2006

CETESB. **Cádmio**. Ficha de informação toxicológica. Divisão de toxicologia, genotoxicidade e microbiologia ambiental. 2012. . Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/niquel.pdf>. Acesso em: 18 Jan. 2018.

CETESB. **Cobre**. Ficha de informação toxicológica. Divisão de toxicologia, Genotoxicologia e Microbiologia Ambiental. 2012. . Disponível em: <http://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Cobre.pdf>. Acesso em: 29 out. 2017.

CETESB. **Cromo e seus compostos**. Ficha de informação toxicológica. Divisão de toxicologia, genotoxicidade e microbiologia ambiental. 2012. Disponível em: <http://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Cromio.pdf>. Acesso em: 29 out. 2017.

CETESB. **Manganês**. Ficha de informação toxicológica. Divisão de toxicologia, genotoxicidade e microbiologia ambiental. 2012. Disponível em: <http://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Mangan%C3%AAs.pdf>. Acesso em: 29 out. 2017.

CETESB. **Níquel e seus compostos**. Ficha de informação toxicológica. Divisão de toxicologia, Genotoxicologia e Microbiologia Ambiental. 2012. . Disponível em: <http://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Niquel.pdf>. Acesso em: 29 out. 2017.

CETESB. **Zinco e seus compostos**. Ficha de informação toxicológica. Divisão de toxicologia, Genotoxicologia e Microbiologia Ambiental. 2012. Disponível em: <http://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Zinco.pdf>. Acesso em: 29 out. 2017.

CGEE - Centro de Gestão e Estudos Estratégico. **Usos e aplicações de Terras Raras no Brasil: 2012-2030**. Brasília – DF, p. 254. 2013.

CPRM - Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. **Sistema de informações geoambientais da região metropolitana do Recife. Ministério de Minas e Energia**. Recife-PE, 2003.

CUNHA FILHO, **Metais pesados em solo, água e hortaliças em áreas produtoras de olerícolas na Zona da Mata de Pernambuco**. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Energéticas e Nucleares) UFPE. 2013.

DARWISH, M. A. G.; POLLMAN, H. **Trace elements assessment in agricultural and desert soils of Aswan area, south Egypt: Geochemical characteristics and environmental impacts.** *Journal of African Earth Sciences* v.112, p.358-373. 2015.

DENATRAN - Departamento Nacional de Trânsito. **Estatísticas relatam a quantidade de veículos por Estado.** Disponível em: <http://www.denatran.gov.br/> Acesso em: 15.05.15.

DER-PE – Departamento de Estradas e Rodagem de Pernambuco – site: <http://www.portais.pe.gov.br/web/der/trafego-nas-rodovias>

DIATLOFF, E.; SMITH, F. W.; ASHER, C. J. **Effects of Lanthanum and Cerium on the Growth and Mineral Nutrition of Corn and Mungbean.** *Annals of Botany.* v.101, p. 971–982. 2008.

DNIT – Departamento Nacional de Infraestrutura de Transporte. Relatório de Volume Médio Diário Mensal do ano de 2016. Acesso em: 11 de janeiro de 2017. Disponível em: <http://servicos.dnit.gov.br/dadospnct/Relatorio/VolumeMedioDiarioMensal>

DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral. Elementos terras raras. 2014. Acesso em: 18 de outubro de 2017. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/terras-raras-sumario-mineral-2014>

EC - European Commission Regulation N. 1881/2006: **Setting Maximum Levels for Certain Contaminants in Foodstuffs.** 2006. acesso em 17.07.17. https://www.fsai.ie/uploadedFiles/Consol_Reg1881_2006.pdf.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **A atuação da Embrapa na Zona da Mata de Pernambuco.** Acesso em: 20/12/2017. Disponível em: https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/Zonadamata_000g zr9qve702wx7ha0p3hj skhdhtlbw.pdf. 2011.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Guia de Excursão Pedológica do XXX Congresso Brasileiro de Ciência do Solo. 1ª edição, Recife-PE, 2005.

EMBRAPA, (2000). Coleta de amostras de solo. Disponível em: http://www.cpafrro.embrapa.br/media/arquivos/documentos/coleta_de_solos.pdf. Acesso em: 02.03.14.

ENUNEKU, A., BIOSE, E. EZEMONYE. **Levels, distribution, characterization and ecological risk assessment of heavy metals in road side soils and earthworms from**

urban high traffic areas in Benin metropolis, Southern Nigeria. *Journal of Environmental Chemical Engineering.* v. 5, p. 2773-2781. 2017.

EPA - Environmental Protection Agency. METHOD 3051a. Disponível em: <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>. Acesso em: 09 out. 2012.

EPSTEIN, E.; BLOOM, A. J. **Nutrição Mineral de Plantas: princípios e perspectivas.** 2 ed. Editora Planta. 2006.

F.N.B - Food and Nutrition Board, Institute of Medicine, National Academies. **Dietary Reference Intakes (DRIs): Recommended Intakes for Individuals.** Food and Nutrition Board, Institute of Medicine, National Academies. 2004. acesso em 15. 07. 17.
https://www.nal.usda.gov/sites/default/files/fnic_uploads/recommended_intakes_individuals.pdf

FADIGAS, F.; AMARAL, N . M. B.; MAZUR, S. N.; ANJOS, L. H. C.; FREIXO, A. A. **Proposição de valores de referência para a concentração natural de metais pesados em solos brasileiros.** *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental.* 2006.

FRANÇA, F. C. S. S.; ALBUQUERQUE, A. M. A.; ALMEIDA, A. C.; SILVEIRA, P. B.; FILHO, C. A.; HAZIN, C. A.; HONORATO, E. V. **Heavy metals deposited in the culture of lettuce (*Lactuca sativa* L.) by the influence of vehicular traffic in Pernambuco, Brazil.** *Food Chemistry.* v. 215, p. 171-176. 2017.

FREIRE, E. M. M. **Avaliação da concentração de chumbo no cultivo de solo, água e alface (*Lactuca sativa* L.) perto das rodovias BR-101 e BR-232 no bairro Curado, Recife-PE.** Dissertação (Mestrado no Instituto de Tecnologia de Pernambuco) 2006.

GAN, Y.; WANG, L.; YANG, G.; DAI, J.; WANG, R.; WANG, W. **Multiple factors impact the contents of heavy metals in vegetables in high natural background area of China.** *Chemosphere.* v. 184, p. 1388 - 1395. 2017

GERBERDING, J.L. **Toxicological profile for zinc.** Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Atlanta, Georgia. p 22-23. 2005.

Google maps. <https://www.google.com.br/maps/@-8.0658691,-34.942348,3104m/data=!3m1!1e3>. Acesso: 01.16.

Google maps.. Acesso em: 10.17. Disponível em: <https://www.google.com.br/maps/@-8.0819609,-35.5192523,103412m/data=!3m1!1e3>.

GREENBERG, R. R.; BODE, P.; FERNANDES, E. A. N. **Neutron activation analysis: A primary method of measurement.** *Spectrochimica Acta*, Part B. v. 66, p. 193–241. 2011.

HUANG, H.; JIANG, Y.; XU, X.; CAO, X. **In vitro bioaccessibility and health risk assessment of heavy metals in atmospheric particulate matters from three different functional areas of Shanghai, China.** *Science of the Total Environment*. v. 610–611, p.546–554. 2018.

HUANG, S. S., LIAO, Q. L., HUA, M., WU, X. M., BI, K. S., YAN, C. Y., CHEN, B., ZHANG, X. Y. **Survey of heavy metal pollution and assessment of agricultural soil in Yangzhong district, Jiangsu Province, China.** *Chemosphere*. v. 67, p. 2148-2155. 2007.

HUANG, Z.; PAN, X. D.; WU, P. G.; HAN, J. L.; CHEN, Q. **Heavy metals in vegetables and the health risk to population in Zhejiang, China.** *Food Control*. v. 36 p. 248-252. 2014.

IAEA - International Atomic Energy Agency. **The Environmental Behaviour of Radium: Revised Edition.** **Vienna international center.** p. 282. 2014.

IAEA - International Atomic Energy Agency, **Practical Aspects of Operating a Neutron Activation Analysis Laboratory.** TEC-DOC-564, Viena, Áustria, 1990.

IARC - International Agency For Research on Cancer Acesado em: 13/12/2017. disponível em: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/ClassificationsAlphaOrder.pdf>.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Pesquisa de Orçamentos Familiares 2008-2009** Análise do Consumo Alimentar Pessoal no Brasil. Rio de Janeiro-BR. 2011.

INMET - Instituto Nacional de Meteorologia. Acesso em: 09/2017 disponível em: <http://www.inmet.gov.br/portal/>.

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. **Orientação sobre validação de métodos analíticos**. Rev. 3, p. 20. 2010.

KABATA-PENDIAS, A. Trace elements in soil and plants. **Taylor & Francis Group**. 4th ed.. p. 534. 2011.

KERBAUY, G. B. Fisiologia Vegetal. 2ed. Guanabara Koogan S.A. 2012.

KHAH, N.; MIRZAEI, R.; MASOUM, S. **Spatial Eco-Risk Assessment of Heavy Metals in the Surface Soils of Industrial City of Aran-o-Bidgol, Iran**. *Bull. Environ Contam Toxicol*. v. 96, p. 516–523. 2016.

KHALID, S.; SHAHID, M.; NIAZI, N. K.; MURTAZA, B.; BIBI, I.; DUMAT, C. **A comparison of technologies for remediation of heavy metal contaminated soils**. *Journal of Geochemical Exploration* v. 182 p. 247–268. 2017.

KHILLARE, P.S.; JYETHI, D. S.; SARKAR, S. **Health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals via dietary intake of vegetables grown in the vicinity of thermal power plants**. *Food and Chemical Toxicology* v.50 p.1642–1652. 2012.

KNOLL, G. F. **Radiation Detection and Mensurement**. 4 Edition. Copyrighted Material 2010.

KORNIENKO, V.; AVTONOMOV, P. **Application of Neutron Activation Analysis for Heavy Oil Production Control**. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*. v. 195 p.2451 – 2456. 2015.

KRUG, F. J., NOBREGA, J. A., OLIVEIRA, P. V. **Espectrômetro de Absorção Atômica Parte 1. Fundamentos e atomização com chama**. 2004

KRUG, J. K. **Métodos de preparo de amostras**. Fundamentos sobre o preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar. 1ª ed. Piracicaba, 2010.

L. BRIOSCHI, M. STEINMANN, E. LUCOT, M. C. PIERRET, P. STILLE, J. PRUNIER, P. M. BADOT. **Transfer of rare earth elements (REE) from natural soil to plant systems: implications for the environmental availability of anthropogenic REE**. *Plant Soil*, v. 366, p. 143-163. 2013.

LARCHER, W. **Ecologia vegetal**. Editora São Carlos RIMa Artes e Textos. São Paulo, 2004.

Larcher, W. *Ecologia vegetal*. São Carlos RIMa Artes e Textos, São Paulo. 2004.

LI, N.; KANG, Y.; PAN, W.; ZENG, L.; ZHANG, Q.; LUO, J. **Concentration and transportation of heavy metals in vegetables and risk assessment of human exposure to bioaccessible heavy metals in soil near a waste-incinerator site, South China**. *Science of the Total Environment*. p.144–15. 2015.

LIMA, I. V.; PEDROZO, M. F. **Ecotoxicologia do ferro e seus compostos**. 1ª ed. Caderno de Referência Ambiental. v.4, p.112 Salvador, 2001.

LIU, X., SONG, Q., TANG, Y., LI, W., XU, J., WU, J., WANG, F., BROOKES, P. C. **Human health risk assessment of heavy metals in soil–vegetable system: A multi-medium analysis**. *Science of the Total Environment*. v. 463, p.530–540. 2013

M. Sadeghi, S. Albanese, G. Morris, A. Landenberger, M. Andersson, C. Cannatelli, A. Lima, B. Vivo. **REE concentrations in agricultural soil in Sweden and Italy: Comparison of weak MMI extraction with near total extraction data**. *Applied Geochemistry*. v. 63, p. 22-36. 2015.

MARTINS, I; LIMA, I. V. **Ecotoxicologia do manganês e seus compostos**. Caderno de Referência. v.7. Salvador, 2001.

MEDEIROS, D. C., FREITAS, K. C. S., VERAS, F. S., ANJOS, R. S. B., BORGES, R. D., CAVALCANTE NETO, J. G., NUNES, G. H. S., FERREIRA, H. A. **Qualidade de mudas de alface em função de substratos com e sem biofertilizantes**. *Horticultura Brasileira*. v. 26, p. 186-189. 2008.

MOREIRA, E. G. **Preparo e caracterização de um material de referência de mexilhão *Perna perna* (Linnaeus, 1758)**. USP-SP. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear). 2010.

NIST, NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS & TECHNOLOGY, **Certificate of analysis, SRM 2709, San Joaquin Soil (Baseline Trace Element concentrations)**, 2003.

NIST, NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS & TECHNOLOGY, **Certificate of analysis, SRM 2710, Montana Soil (Highly Elevated Trace Element Concentrations)**, 2003.

NIST, NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS & TECHNOLOGY, ***Certificate of analysis, SRM 2711***, Montana Soil (Moderately Elevated Trace Element Concentrations) 2003.

NIST, NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS & TECHNOLOGY, ***Certificate of analysis, SRM 1570a***, Trace Elements in Spinach 2001.

NIST, NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS & TECHNOLOGY, ***Certificate of analysis, SRM 1573a***, Tomato leaves. 1995.

OKEJI, M. C.; AGWU, K. K.; IDIGO, F. U. **Natural radioactivity in cultivated land in the vicinity of a phosphate fertilizer plant in Nigeria**. Radiation Physics and Chemistry. v. 81. p. 1823-1826. 2012.

PANDEY, R.; SHUBHASHISH, K.; PANDEY, J. **Dietary intake of pollutant aerosols via vegetable influenced by atmospheric deposition and wastewater irrigation**. Ecotoxicology and Environmental Safety. v. 76. p. 200-208. 2012.

PANG, X.; LI, D.; PENG, A. **Application of Rare-earth Elements in the Agriculture of China and its Environmental Behavior in Soil**. *Environ Sci & Pollut.* v.2, p.143 – 148. 2002.

PAOLIELLO, M. B., CHASIN, A. M. **Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos**. 1ª ed. Caderno de Referência Ambiental, v.3. p.144 . Salvador, 2001.

PAUL, D. **Research on heavy metal pollution of river Ganga: A review**. *Annals of Agrarian Science*. v. 15, p. 278-286. 2017.

PAYE, H. S.; MELLO, J. W. V.; MASCARENHAS, G. R. L. M.; GASPARON, M.. **Distribution and fractionation of the rare earth elements in Brazilian soils**. *Journal of Exploration*. v. 161, p. 27-41. 2016.

PEDROZO, M. F., LIMA, I. V. **Ecotoxicologia do cobre e seus compostos**. 1ª ed. Caderno de Referência Ambiental, v.2. p.128. Salvador, 2001.

PEPLOW, D. **Environmental Impacts of Mining in Eastern Washington**. University of Washington Water Center. 1999.

POURRUT, B., JEAN, S., SILVESTRE, J., PINELLI, E. **Lead-induced DNA damage in Vicia faba root cells: potential involvement of oxidative stress.** *Mutat. Res.* v. 726, p. 123–128. 2011.

PRADO, R. M. **Nutrição de Plantas.** UNESP. 2009. Prefeitura do Recife – Site: <http://dados.recife.pe.gov.br/dataset/amostra-de-fluxo-de-veiculos-a-cada-15-minutos>. Data de acesso. 11.01.2017

RAVANKHAH, N., MIRZAEI, R., MASOUM, S. **Spatial eco-risk assessment of heavy metals in the surface soils of industrial city of Aran-o-bigdol, Iran.** *Bull Environ Contam Toxicol.* v. 96, p. 516-523. 2016.

RAVEN, P. H.; EVERT, R. F.; EICHHORN, S. E. **Biologia vegetal.** 7^a ed. Editora Guanabara Koogan S.A. Rio de Janeiro, 2007.

RIVM - Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (2000). Sneller, F. E. C., Kalf, D. F., Weltji, L., Wezel, A. P. **Maximum Permissible Concentrations and Negligible Concentrations for Rare Earth Elements (REEs).** RIVM report 601501011.

RUPPENTHAL, J. E. **Toxicologia.** Red e-Tec Brasil. UFSM. P. 128. 2013

SAATZ, J.; VETTERLEIN, D.; MATTUSCH, J.; OTTO, M.; DAUS, B. **The influence of gadolinium and yttrium on biomass production and nutrient balance of maize plants.** *Environmental Pollution.* v. 204, p. 32-38. 2015.

SADEGHI, M.; ALBANESE, S.; MORRIS, G.; LADENBERGER, A.; ANDERSSON, M.; CANNATELLI, C.; LIMA, A.; VIVO, B. **REE concentrations in agricultural soil in Sweden and Italy: Comparison of weak MMI® extraction with near total extraction data.** *Applied Geochemistry.* v. 63, p. 22-36. 2015.

SÁNCHEZ, T. A. A.; RONCO, M. A. R.; GARCÍA, M. P. C. **A neutron activation technique for the analysis for fluorine in fluorspar samples.** *International Journal of Mineral Processing.* v. 94 p. 1–13. 2010.

SANTOS, A. J. G. **Avaliação do impacto radiológico ambiental do fosfogesso brasileiro e lixiviação de ²²⁶Ra e ²¹⁰Pb.** Tese (Doutorado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear - aplicações). IPEN. São Paulo, 2002.

SHAHEEN, N.; IRFAN, N. M. D.; KHAN, I. N.; ISLAM, S.; ISLAM, M. D. S.; AHMED, M. D. K. **Presence of heavy metals in fruits and vegetables: Health risk implications in Bangladesh.** *Chemosphere* v. 152, p. 431-438. 2016.

SHAHID, M., AUSTRUY, A., ECHEVARRIA, G., ARSHAD, M., SANAULLAH, M., ASLAM, M., NADEEM, M., NASIM, W., DUMAT, C. **EDTA-enhanced phytoremediation of heavy metals: a review.** *Soil Sediment Contam. Int. J.* v. 23, p. 389 – 416. 2014.

SHAKOOR, M., NIAZI, N., BIBI, I., RAHMAN, M., NAIDU, R., DONG, Z., SHAHID, M., ARSHAD, M. **Unraveling health risk and speciation of arsenic from groundwater in rural areas of Punjab, Pakistan.** *Int. J. Environ. Res. Public Health.* v. 12, p. 12371 - 12390. 2015.

SHARMA, R. K.; AGRAWAL, M.; MARSHALL, F. M. **Heavy metal (Cu, Zn, Cd and Pb) contamination of vegetables in urban India: a case study in Varansi.** *Environmental Pollution.* v. 154, p. 254-263. 2008.

SHEN, Z. J.; XU, D. C. CHEN, Y. S.; ZHANG, Z. **Heavy metals translocation and accumulation from the rhizosphere soils to the edible parts of the medicinal plant Fengdan (*Paeonia ostii*) grown on a metal mining area, China.** *Ecotoxicology and Environmental Safety* 143. P. 19-27, 2017.

SILVA JUNIOR, A. I.; BIDART, A. M. F.; CASELLA, R.J. **Absorção atômica.** Disponível em: < http://www.ifrj.edu.br/webfm_send/545> Acesso em: 04 abr 2011.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica.** Tradução da 8ª Ed. norte-americana de Marco Grassi e revisão técnica de Celio Pasqini. São Paulo, 2009.

SUN, C.; LIU, J.; WANG, Y.; SUN, L.; YU, H. **Multivariate and geostatistical analyses of the spatial distribution and sources of heavy metals in agricultural soil in Dehui, Northeast China.** *Chemosphere.* v. 92, p. 517–523. 2013.

TAIWO, A. M.; GBADEBO, A. M.; OYEDEPO, J. A.; OJEKUNLE, Z. O.; ALO, O. M.; OYENIRAN, A. A.; ONALAJA, O. J.; OGUNJIMI, D.; TAIWO, O. T. **Bioremediation of industrially contaminated soil using compost and plant technology.** *Journal of Hazardous Materials.* v. 304, p.166–172. 2016.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia vegetal.** Artmed. 4 ed. Porto Alegre, 2009.

TEH, T.; NORULAINI, N. A. R. N.; SHAHADAT, M.; WONG, Y.; OMAR, A. K. M. **Risk Assessment of Metal Contamination in Soil and Groundwater in Asia: A Review of Recent Trends as well as Existing Environmental Laws and Regulations.** *Pedosphere*. v. 26, p. 431–450, 2016.

TOZSÉR, D.; MAGURA, T.; SIMON, E. **Heavy metal uptake by plant parts of willow species: A meta- analysis.** *Journal of Hazardous Materials*. v. 336, p. 101–109. 2017.

USEPA - U.S. Environmental Protection Agency. **Issue paper on the human health effects of metals.** ERG, Pennsylvania Avenue. 2004.

USEPA. Acessado em: 13/12/2017 Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-05/documents/table1.pdf>.

VERMEIRE, M. L.; CORNU, S.; FEKIACOVA, Z.; DETIENNE, M.; DELVAUX, B.; CORNÉLIS, J. T. **Rare earth elements dynamics along pedogenesis in a chronosequence of podzolic soils.** *Chemical Geology*. v. 446, p.163–174. 2016.

VOGEL, A. I. **Química Analítica Quantitativa.** 6ed. LTC. 2002.

WU, S., ZHOU, S., LI, X., JACKSON, T., ZHU, Q. **An approach to partition of the anthropogenic and natural components of heavy metal accumulations in roadside agricultural soil.** *Environ Monit Assess*, v. 173, p. 871-881. 2011.

YANG, Q. W.; XU, Y.; LIU, S. J.; HE, J. F.; LONG, F. Y. **Concentration and potential health risk of heavy metals in market vegetables in Chongqing, China.** *Ecotoxicology and Environmental Safety*. v. 74. p. 1664-1669. 2011.

YUAN, Y.; CAVE, M.; ZHANG, C. **Using Local Moran's I to identify contamination hotspots of rare earth elements in urban soils of London.** *Applied Geochemistry*. p.1 - 12. 2017.

ZEITOUNI, C. F. **Eficiência de espécies vegetais como fitoextratoras de cádmio, chumbo, cobre, níquel e zinco de um latossolo vermelho amarelo distrófico.** Dissertação (Mestrado em Agricultura tropical e sub-tropical) Instituto Agrônômico. São Paulo, 2003.

ZHENG, Y. J., CHEN, Y. P., MALTBY, L., JIN, X. L. **Highway increases concentration of toxic metals in giant panda habitat.** *Environ Sci Pollut Res.* v. 23, p. 21262 - 21272. 2016.

ZHUANG, M.; ZHAO, J.; LI, S.; LIU, D.; WANG, K.; XIAO, P.; YU, L.; JIANG, Y.; SONG, J.; ZHOU, J.; WANG, L.; CHU, Z. **Concentrations and health risk assessment of rare earth elements in vegetables from mining area in Shandong, China.** *Chemosphere.* v.168, p.578-582. 2017.

APÊNDICE A – ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS

Nesta seção encontram-se todos os resultados dos testes estatísticos aplicados no presente estudo utilizando o software Minitab versão 15.

Figura 38 - Distribuição dos resultados dos metais Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu e Mn para os solos em relação as distâncias da rodovia BR-101 pelo teste Kolmogorov–Smirnov (K-S)

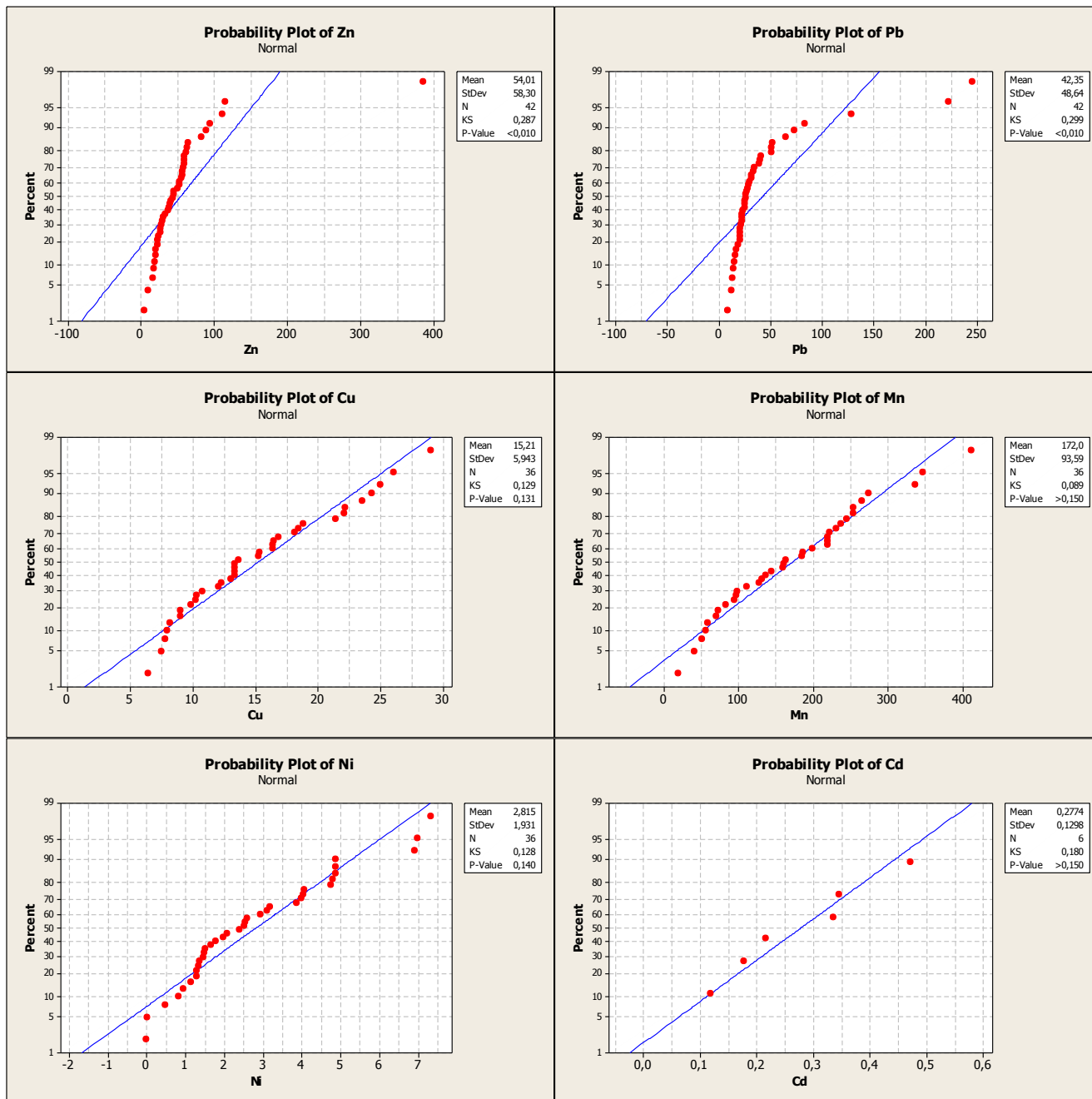


Tabela 19. Teste estatístico Friedman para avaliar a influência dos metais Pb, Cr, Ni, Zn, Cu e Mn a partir das distância da rodovia na BR-101 Km 70.

Aplicação	S	GL	P	Descrição	
Área 1 (Média P1, P2 e P3) (Pb, Zn e Cu)	14,71	6	0,023	Distâncias	Classificação (Ranck)
				5	21,0
				10	18,0
				20	12,0
				30	6,0
				40	5,0
				50	10,0
Área 1 (Média P1, P2 e P3) (Pb, Zn, Cu, Ni, Cr e Mn)	6,29	6	0,392	Distâncias	Classificação (Ranck)
				5	30,0
				10	31,0
				20	19,0
				30	19,0
				40	20,0
				50	21,0
Área 2 (Média P1, P2 e P3) (Pb, Zn, Cu, Ni, Cr e Mn)	11,81	5	0,037	Distâncias	Classificação (Ranck)
				5	20,0
				10	27,0
				20	30,0
				30	21,0
				40	10,0
				50	18,0

S – Desvio padrão

GL – Graus de liberdade

P – Probabilidade de significância

Figura 39 - Distribuição dos resultados de metais Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu e Mn para os solos de diferentes cultivos pelo teste Kolmogorov–Smirnov (K-S).

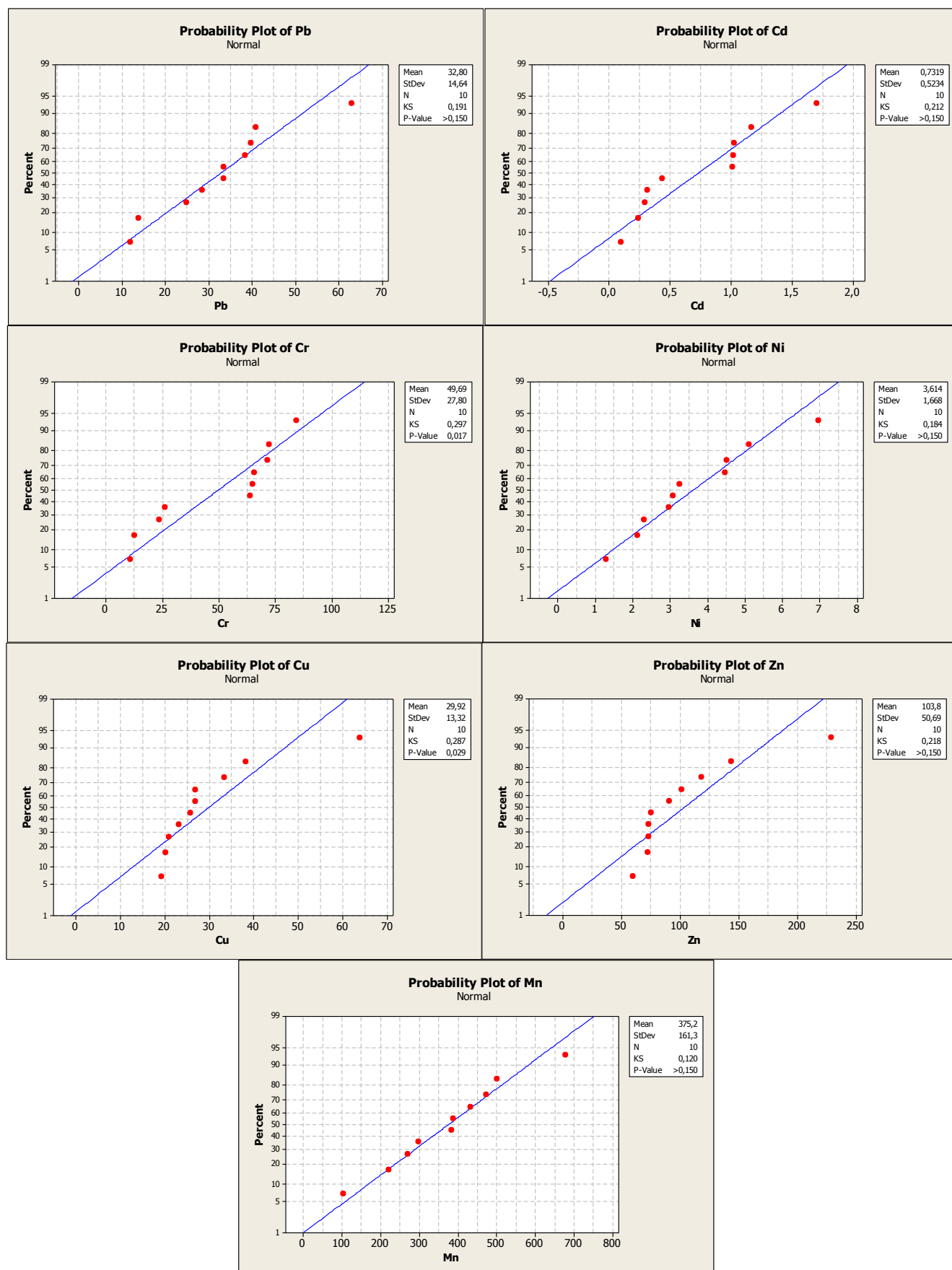


Tabela 20. Comportamento dos metais Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu e Mn nas diferentes áreas analisadas, tipos de cultivo e a avaliação das distância do ponto Figueira pelo teste de Fredman.

Aplicação	S	GL	P	Descrição	
Pontos de coleta	9,05	9	0,433	Pontos	Classificação (Ranck)
				BR-A1	37,0
				BR-A2	60,0
				Figueira 100	37,0
				Figueira 150	33,0
				Figueira 50	37,0
				Natuba 1	33,0
				Natuba 2	37,0
				Oiteiro	32,0
				Palmeira	41,0
Tipos de cultivos	4,57	2	0,102	Cultivo	Classificação (Ranck)
				Convencional	10,0
				Con. tráfico	18,0
				Orgânico	14,0
Distâncias do ponto Figueira	2,57	2	0,276	Distância	Classificação (Ranck)
				50	17,0
				100	14,0
				150	11,0

S – Desvio padrão

GL – Graus de liberdade

P – Probabilidade de significância

Figura 40 - Distribuição dos metais Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu e Mn nos diferentes vegetais cultivados de forma orgânica pelo teste Kolmogorov–Smirnov (K-S).

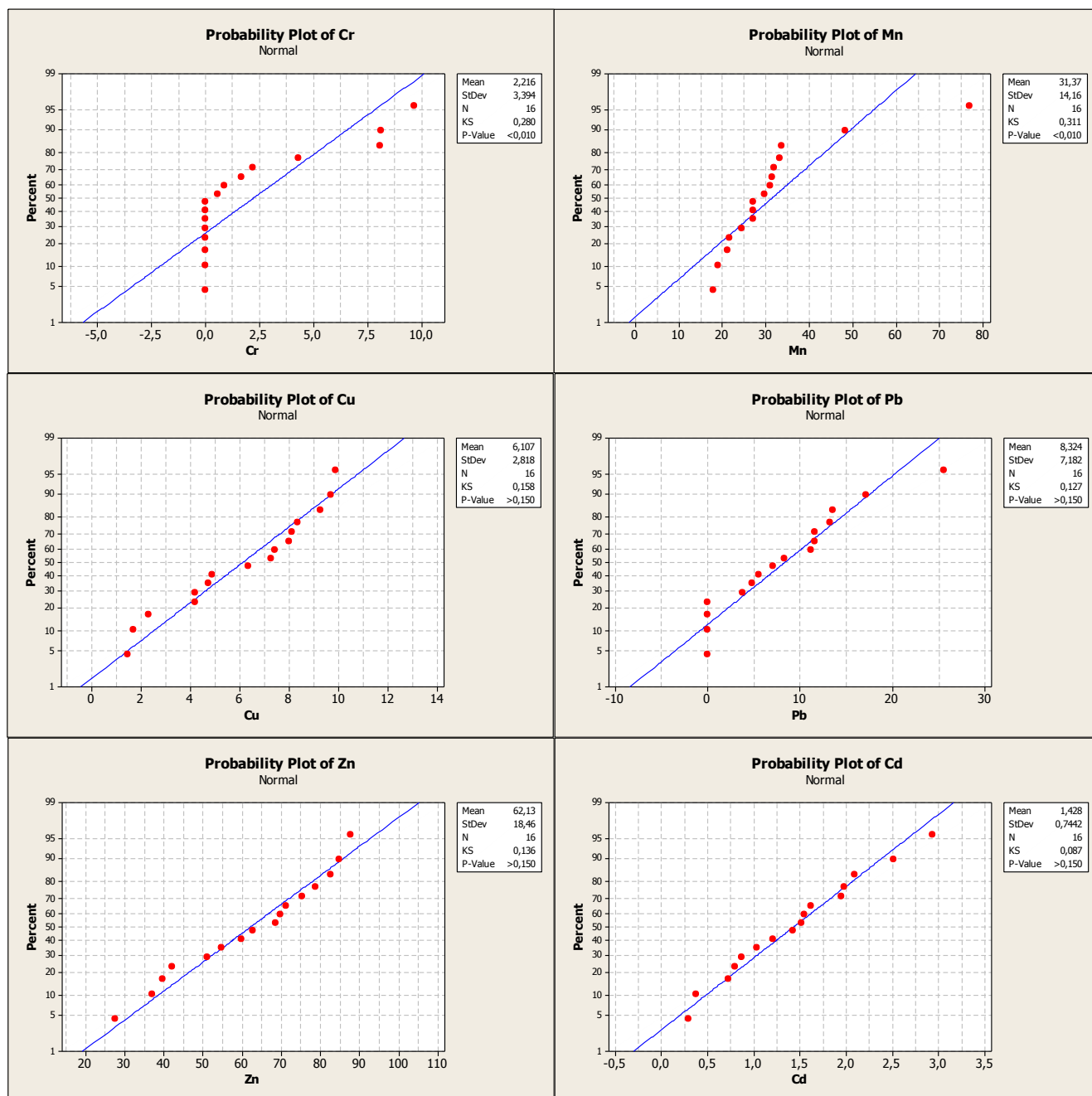


Figura 41 - Distribuição dos metais Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu e Mn nos diferentes vegetais cultivados de forma convencional pelo teste Kolmogorov–Smirnov (K-S).

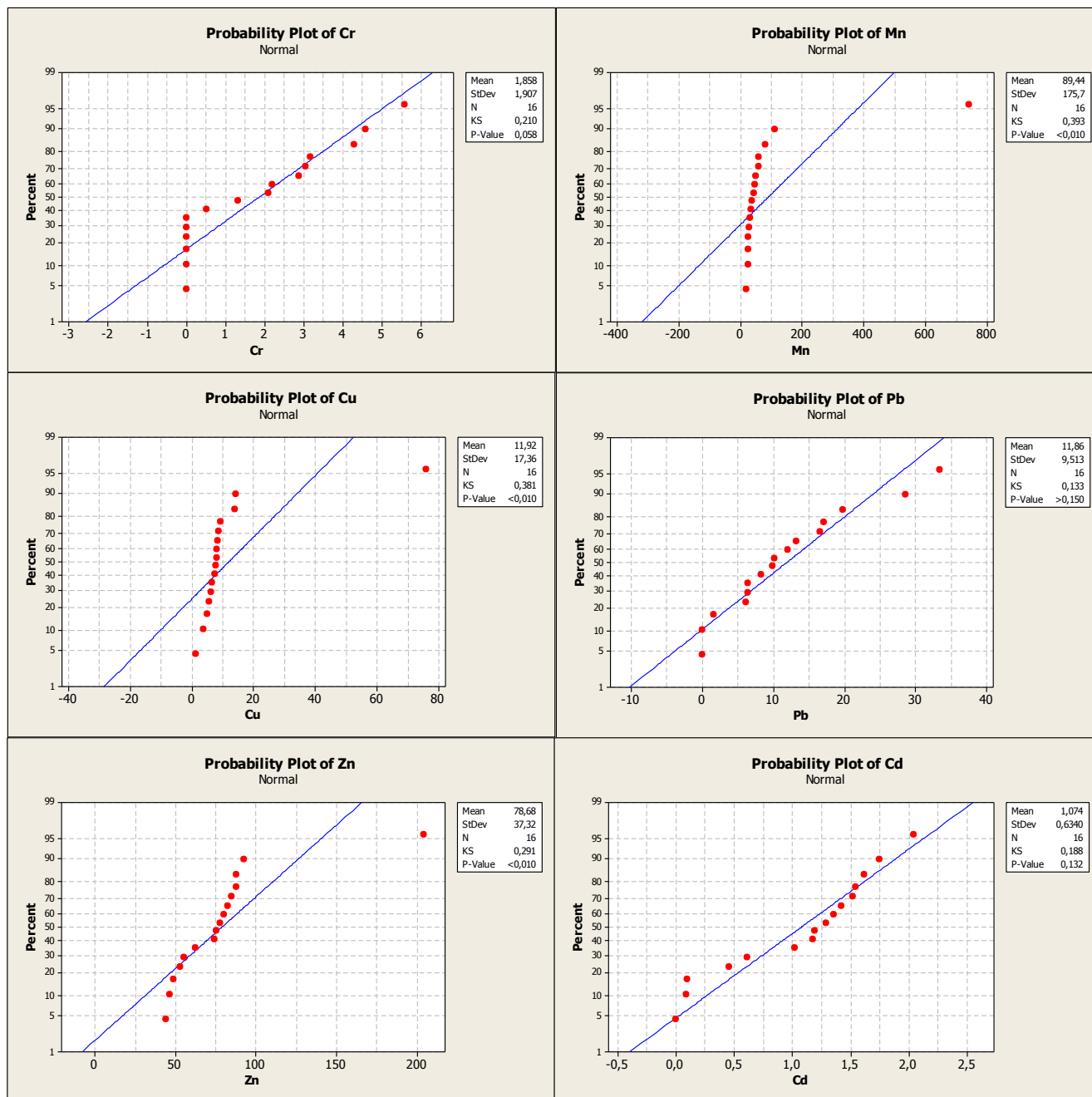


Figura 42 - Distribuição dos metais Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu e Mn nos diferentes vegetais cultivados de forma convencional sob influência do tráfego veicular pelo teste Kolmogorov–Smirnov (K-S).

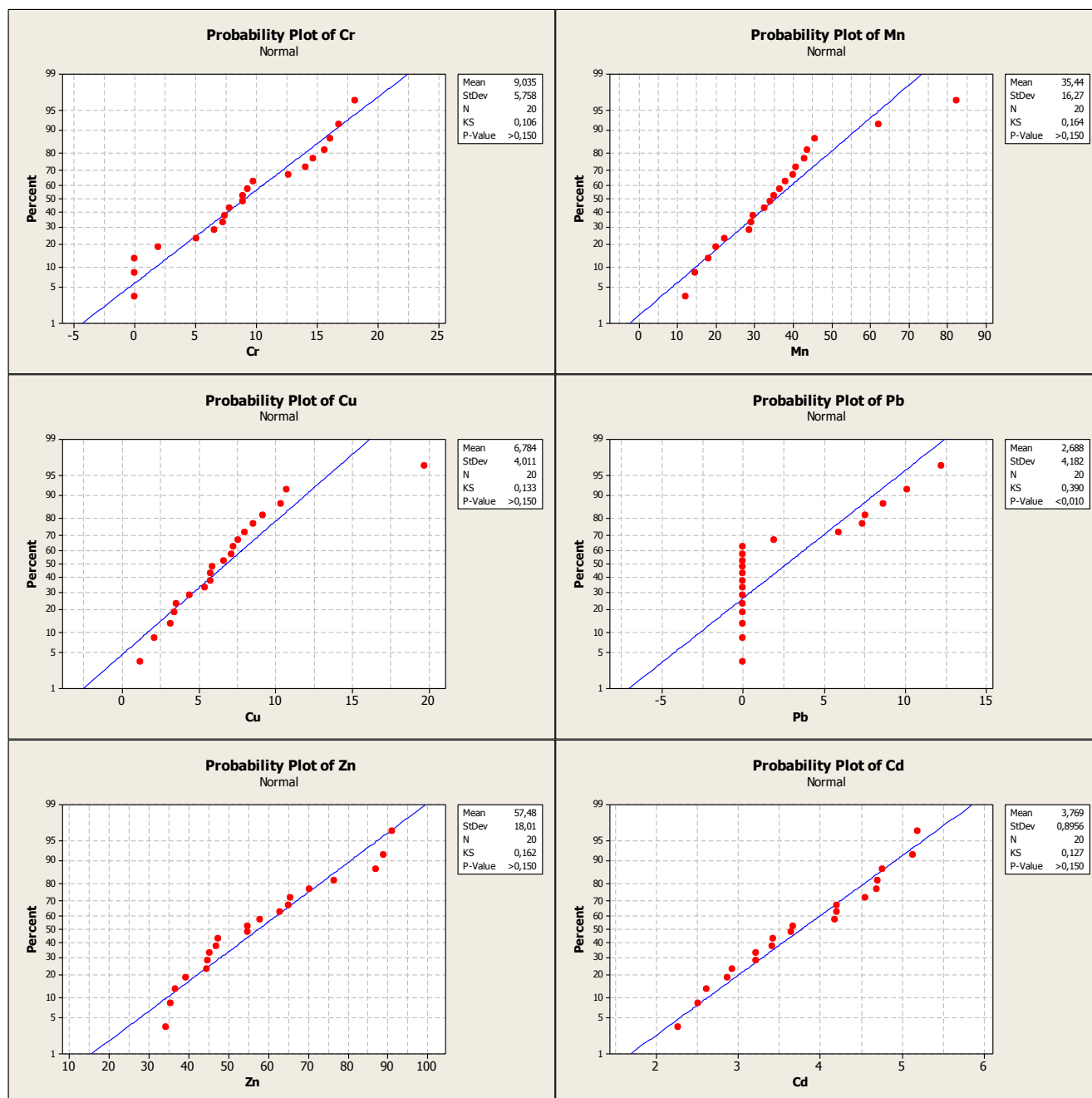


Tabela 21. Comportamento dos metais Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu e Mn nos vegetais sob diferentes cultivos pelo teste de Fredman.

Aplicação	S	GL	P	Descrição	
Cultivo Convencional (CC)	9,24	15	0,864	Cultivo (CC)	Classificação (Ranck)
				Alf. americana (N)	31,0
				Alf. americana (O)	46,5
				Alf. crespa (N)	48,0
				Alf. crespa (O)	47,5
				Alf. lisa (N)	37,0
				Alf. lisa (O)	52,5
				Alf. roxa (O)	45,0
				Cebolinha (N)	59,0
				Cebolinha (O)	49,0
				Coentro (N)	71,0
				Hortelã (N)	53,0
				Hortelã (O)	55,0
				Rúcula (N)	54,0
				Rúcula (O)	54,5
				Salsa (N)	57,0
				Salsa (O)	56,0
Cultivo Orgânico (CO)	6,45	11	0,842	Cultivo (O)	Classificação (Ranck)
				Alf. americana (P)	39,0
				Alf. crespa (P)	40,0
				Alf. crespa (S)	34,0
				Alf. lisa (P)	46,5
				Alf. lisa (S)	37,0
				Alf. roxa (P)	48,0
				Brocolis (P)	45,0
				Cebolinha (P)	47,5
				Cebolinha (S)	32,0
				Coentro (P)	37,5
				Coentro (S)	26,5
				Couve-flor (P)	35,0
Cultivo convencional sob influência do tráfego (CCT)	51,2	19	0,000	Cultivo(CCT)	Classificação (Ranck)
				Alf. americana(BR2)	68,0
				Alf. crespa (BR1)	73,0
				Alf. crespa (BR2)	79,0
				Alf. crespa (F)	53,0
				Alf. lisa (BR1)	80,0
				Alf. lisa (BR2)	89,0
				Alf. lisa (F)	48,0
				Alf. roxa (BR1)	75,0
				Alf. roxa (F)	48,0
				Cebolinha (BR1)	31,0
				Cebolinha (BR2)	47,0
				Cebolinha (F)	22,0
				Coentro (BR1)	101,0
				Coentro (BR2)	98,0
				Coentro (F)	47,0
				Espinafre (F)	59,0
				Quiabo (BR1)	63,0
				Quiabo (F)	24,0
				Rúcula (F)	91,0
				Salsa (F)	64,0
FT (vegetal folhoso e não folhoso)	3,43	5	0,634	Tipos de vegetais	Classificação (Ranck)
				Folhosos CC	25,5
				Folhosos CO	24,5
				Folhosos CTV	31,5
				Não folhosos CC	24,5
				Não folhosos CO	21,5
				Não folhosos CTV	19,5

S – Desvio padrão

GL – Graus de liberdade

P – Probabilidade de significância

Figura 43 - Distribuição dos metais Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu e Mn nas águas utilizadas para irrigação dos diferentes cultivados em Pernambuco pelo teste Kolmogorov–Smirnov (K-S).

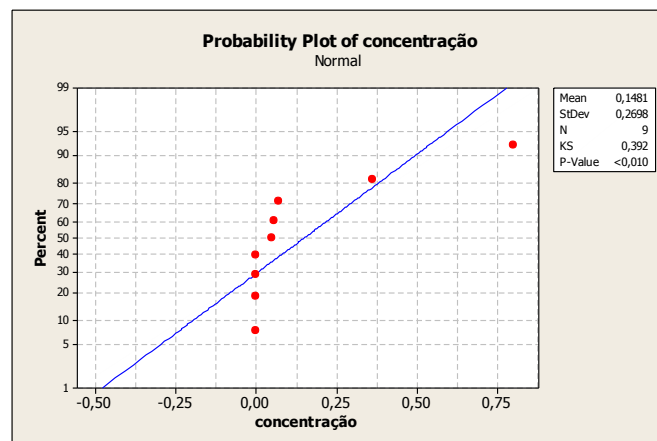


Tabela 22. Metais em água Kruskal-Wallis Test.

Aplicação	GL	P	Descrição	
Pontos de coleta	4	0,406	Local	Classificação (Ranck)
			BR-A1	0,71
			BR-A2	1,41
			Fig. A2	1,41
			Natuba A1	0,71
			Natuba A2	0,00

GL – Graus de liberdade

P – Probabilidade de significância

Figura 44 - Distribuição dos resultados dos Elementos Terras Raras La, Ce, Nd, Sm, Tb, Yb e Lu para os solos de diferentes cultivos pelo teste Kolmogorov–Smirnov (K-S).

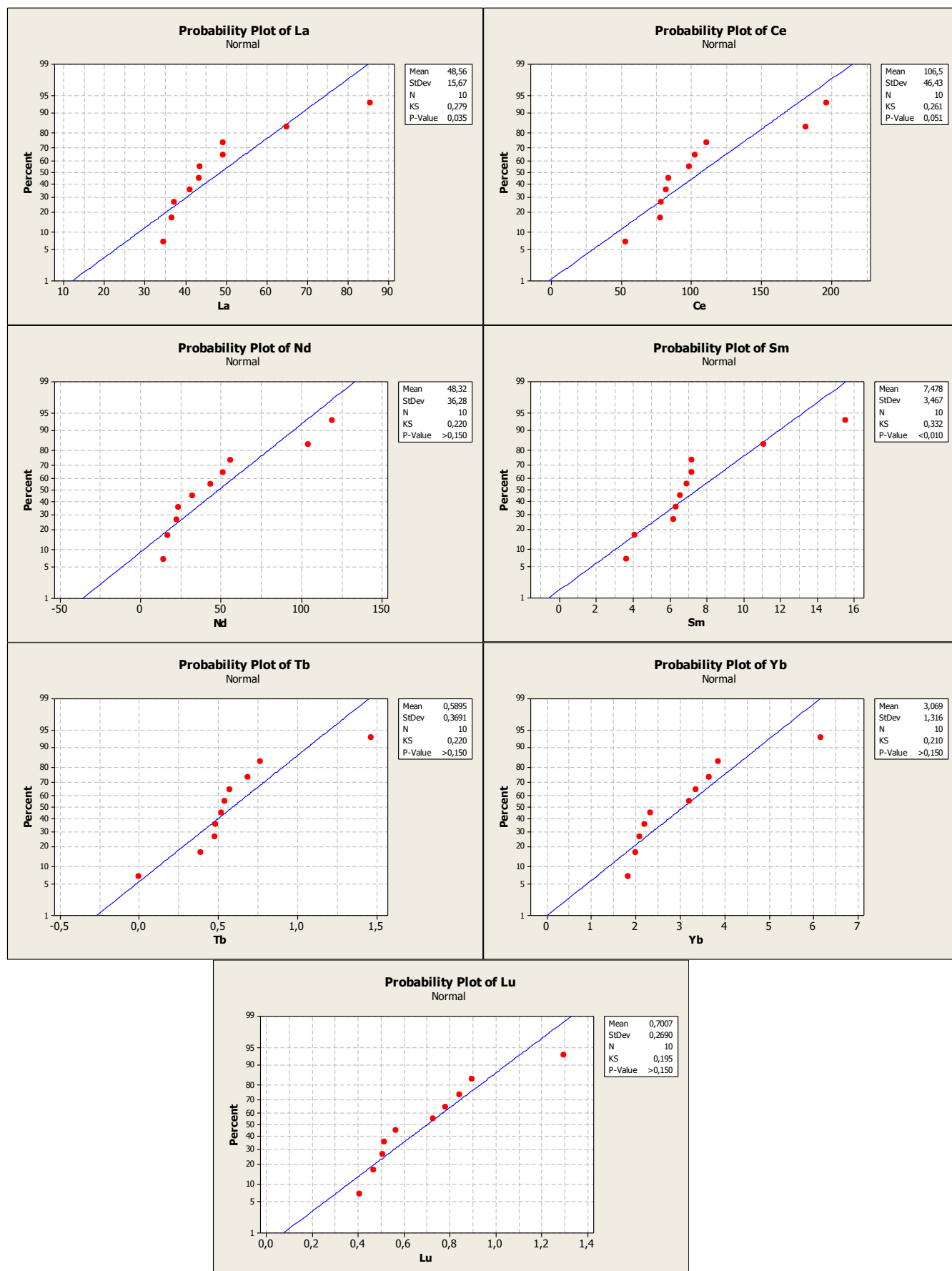


Tabela 23. Comportamento dos Elementos Terras Raras La, Ce, Nd, Sm, Tb, Yb e Lu nas diferentes áreas analisadas, tipos de cultivo e a avaliação das distância do ponto Figueira pelo teste de Fredman.

Aplicação	S	DF	P	Descrição	
Pontos de coleta	34,95	9	0,000	Área	Classificação (ranck)
				BR-A2	37,0
				BR - A1	10,0
				Figueira100m	42,0
				Figueira150m	41,0
				Figueira 50m	23,0
				Natuba 1	37,0
				Natuba 2	69,0
				Oiteiro	42,0
				Palmeira	32,0
				Serta	52,0
Tipos de cultivos	10,29	2	0,006	Tipo de cultivo	Classificação (ranck)
				C. Sob tráfego	8,0
				Convencional	20,0
				Orgânico	14,0
Distâncias do ponto Figueira	7,71	2	0,021	Distâncias	Classificação (ranck)
				50	8,0
				100	17,0
				150	17,0
Natuba 1 e 2, Oiteiro	10,57	2	0,005	Área	Classificação (ranck)
				Natuba 1	10,0
				Natuba 2	21,0
				Oiteiro	11,0

S – Desvio padrão

GL – Graus de liberdade

P – Probabilidade de significância

Figura 45 - Distribuição dos Elementos Terras Raras La, Ce, Nd, Sm, Tb, Yb e Lu nos diferentes vegetais cultivados de forma orgânica pelo teste Kolmogorov–Smirnov (K-S).

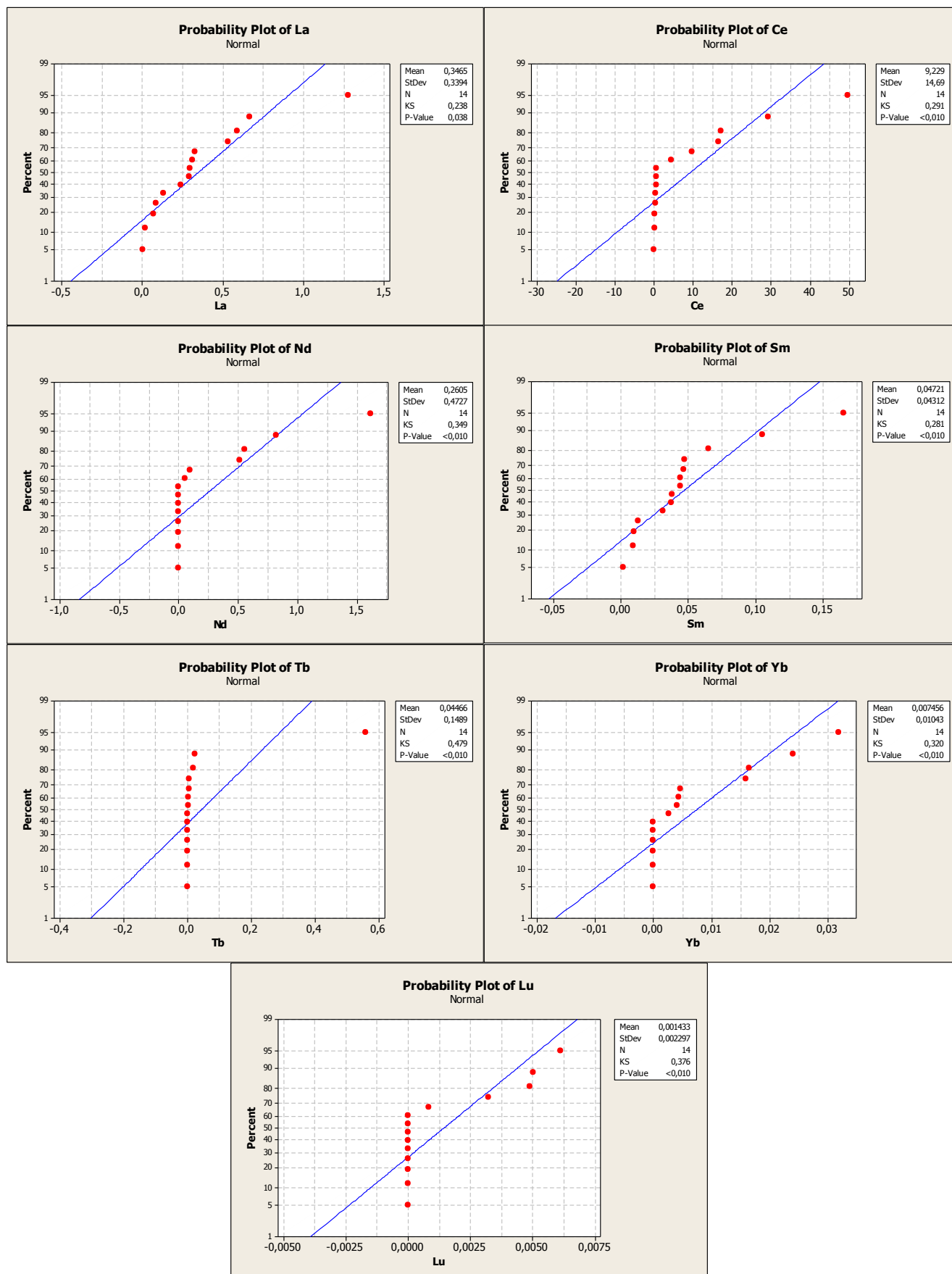


Figura 46 - Distribuição dos Elementos Terras Raras La, Ce, Nd, Sm, Tb, Yb e Lu nos diferentes vegetais cultivados de forma convencional pelo teste Kolmogorov–Smirnov (K-S).

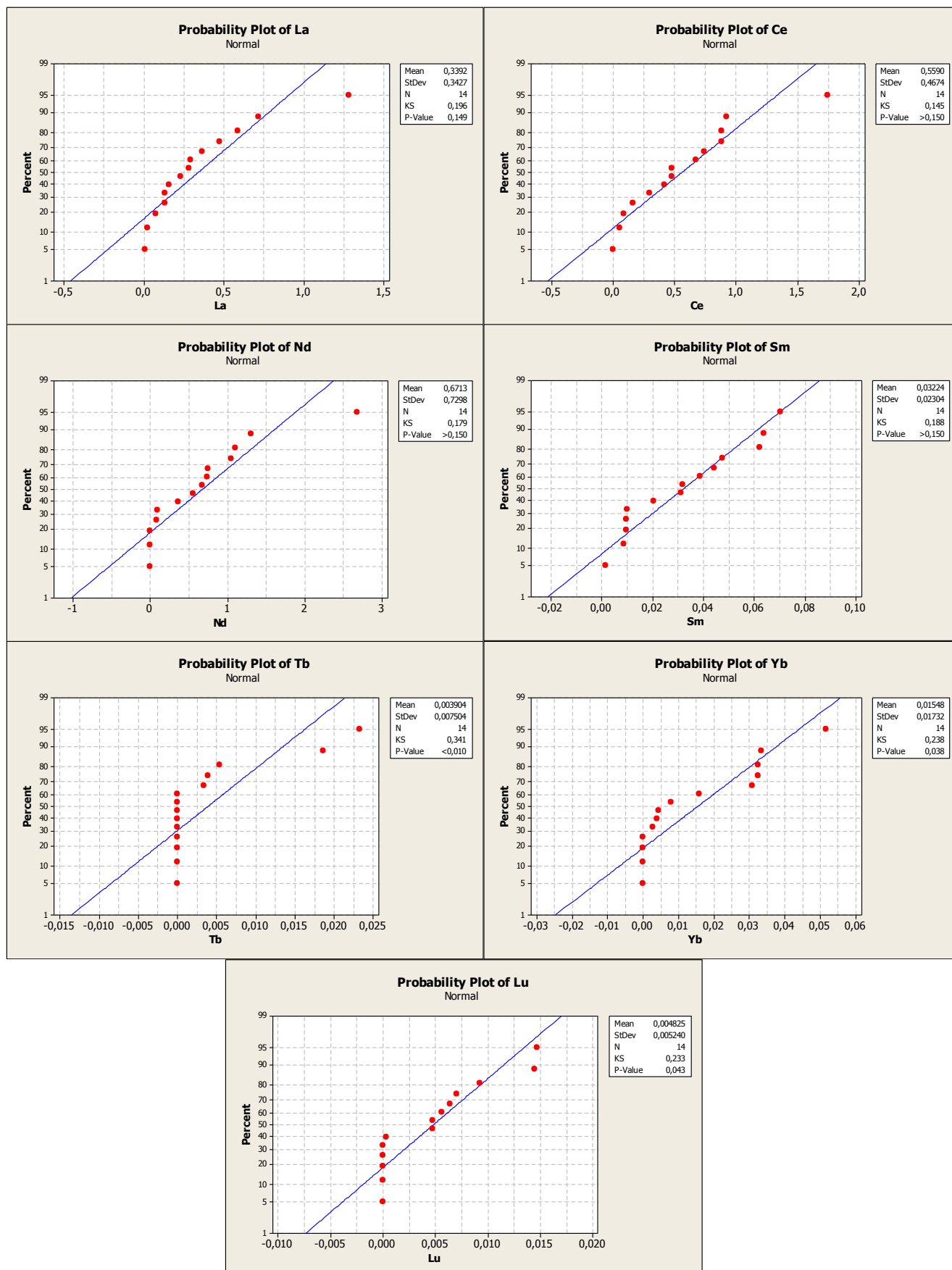


Figura 47 - Distribuição dos Elementos Terras Raras La, Ce, Nd, Sm, Tb, Yb e Lu nos diferentes vegetais cultivados de forma convencional sob influência do tráfego veicular pelo teste Kolmogorov–Smirnov (K-S).

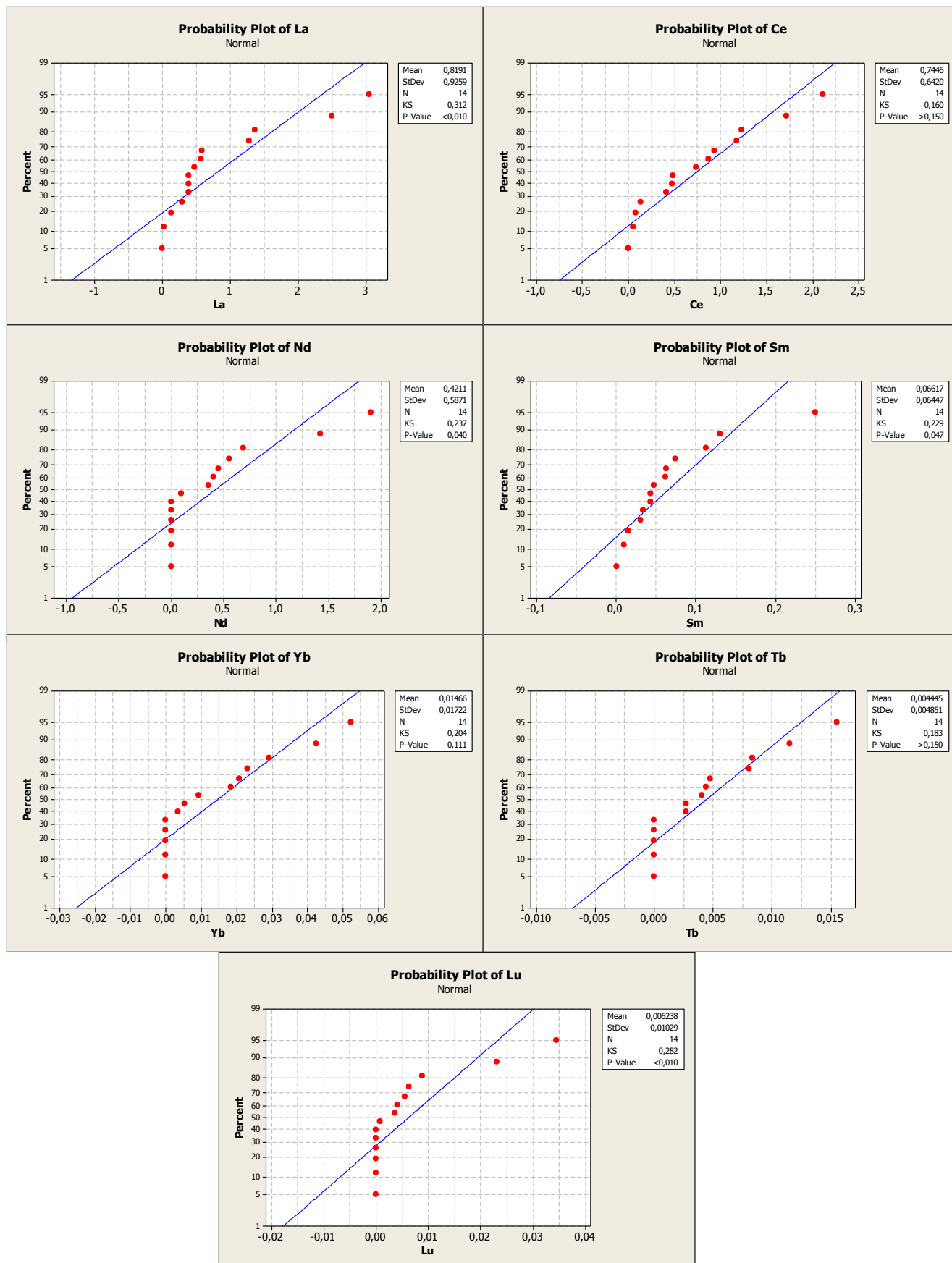


Tabela 24. Comportamento dos Elementos Terras Raras La, Ce, Nd, Sm, Tb, Yb e Lu nos vegetais sob diferentes cultivos pelo teste de Fredman.

Aplicação	S	DF	P	Descrição	
Cultivo Convencional (CC)	15,8	7	0,027	Vegetal - CC	Classificação (Ranck)
				Alf. crespa (N)	36,5
				Alf. americana (O)	45,5
				Alf. crespa (O)	42,0
				Alf. lisa (N)	24,5
				Alf. lisa (O)	32,5
				Cebolinha (N)	24,5
				Cebolinha (O)	18,0
				Coentro (N)	28,5
Cultivo Orgânico (CO)	24,3	8	0,02	Vegetal - CO	Classificação (Ranck)
				Alf. americana (P)	43,0
				Alf. crespa (P)	43,5
				Alf. crespa (S)	41,0
				Alf. lisa (P)	57,0
				Alf. lisa (S)	30,0
				Cebolinha (P)	22,0
				Cebolinha (S)	18,0
				Coentro (P)	27,5
Cultivo convencional sob influência do tráfego (CCT)	61,0	13	0,00	Vegetal - CCT	Classificação (Ranck)
				Alf. Americana(F)	23,0
				Alf. americana(BR2)	84,0
				Alf. crespa (BR2)	86,0
				Alf. Crespa (F)	50,0
				Alf. crespa (BR1)	63,5
				Alf. lisa (BR2)	95,0
				Alf. lisa (F)	64,0
				Alf. lisa (BR1)	44,5
				Cebolinha (BR1)	35,0
				Cebolinha (BR2)	39,5
				Cebolinha (F)	25,0
				Coentro (BR1)	58,0
				Coentro (BR2)	42,0
				Quiabo (BR1)	25,5
FT (Vegetais folhosos e não folhosos)	12,2	5	0,032	Tipo de Vegetal	Classificação (Ranck)
				Folhosos CC	28,0
				Folhosos CCT	33,0
				Folhosos CO	33,0
				Não Folhosos CC	19,0
				Não Folhosos CCT	17,5
				Não Folhosos CO	16,5

S – Desvio padrão

GL – Graus de liberdade

P – Probabilidade de significância

APÊNDICE B - DETERMINAÇÃO DE METAIS NAS ÁGUAS UTILIZADAS NO SISTEMA DE IRRIGAÇÃO

Foram feitas determinações de metais na água utilizada na irrigação dos diferentes cultivos das principais regiões produtoras do estado de Pernambuco utilizando a metodologia descrita pela APHA 1998 e posterior leitura pelo Espectrômetro de Absorção Atômica por chama. Esses resultados se encontram na Tabela 25 desse apêndice.

Tabela 25. Determinação de metais, Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu e Mn em água de poço utilizada na irrigação dos principais produtores do estado de Pernambuco.

		Pb (mg.kg ⁻¹)	Cd (mg.kg ⁻¹)	Cr (mg.kg ⁻¹)	Ni (mg.kg ⁻¹)	Zn (mg.kg ⁻¹)	Cu (mg.kg ⁻¹)	Mn (mg.kg ⁻¹)
Cultivo Orgânico	Serta	LD (0,41)	LD (0,41)	LD (0,54)	LD (0,046)	LD (0,22)	LD (0,1)	LD (0,009)
	Palmeira	LD (0,41)	LD (0,41)	LD (0,54)	LD (0,046)	LD (0,22)	LD (0,1)	LD (0,009)
Cultivo convencional	Oiteiro	LD (0,41)	LD (0,41)	LD (0,54)	LD (0,046)	LD (0,22)	LD (0,1)	LQ (0,024)
	Natuba A1	LD (0,41)	LD (0,41)	LD (0,54)	LD (0,046)	LD (0,22)	LD (0,1)	0,056 ± 0,007
	Natuba A2	LD (0,41)	LD (0,41)	LD (0,54)	LD (0,046)	LD (0,22)	LD (0,1)	0,070 ± 0,008
Cultivo convencional sob influência de tráfego	Figueira A1	LD (0,41)	LD (0,41)	LD (0,54)	LD (0,046)	LD (0,22)	LD (0,1)	LQ (0,024)
	Figueira A2	LD (0,41)	LD (0,41)	LD (0,54)	LD (0,046)	LD (0,22)	LD (0,1)	0,047 ± 0,005
	BR-A1	LD (0,41)	LD (0,41)	LD (0,54)	LD (0,046)	LD (0,22)	LD (0,1)	0,36 ± 0,03
	BR-A2	LD (0,41)	LD (0,41)	LD (0,54)	LD (0,046)	LD (0,22)	LD (0,1)	0,80 ± 0,07
CONAMA								
	357/2005	0,01	0,005	0,05	0,025	0,09	0,05	0,1