



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE FILOSOFIA E CIÊNCIAS HUMANAS
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS GEOGRÁFICAS
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM DESENVOLVIMENTO DE MEIO AMBIENTE

BRUNO FONSECA DA SILVA

**CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL POR METAIS EM SOLO SOB
CULTIVO INTENSO DE CANA-DE-AÇÚCAR**

Recife

2019

BRUNO FONSECA DA SILVA

**CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL POR METAIS EM SOLO SOB
CULTIVO INTENSO DE CANA-DE-AÇÚCAR**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisito parcial para obtenção do título de mestre em Desenvolvimento e Meio Ambiente.

Área de concentração: Gestão e Tecnologias Ambientais.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria do Socorro Bezerra de Araújo.

Coorientador: Prof. Dr. Elvis Joacir De França.

Recife

2019

Catálogo na fonte
Bibliotecária Maria do Carmo de Paiva, CRB4-1291

S586c Silva, Bruno Fonseca da.
Contaminação ambiental por metais em solo sob cultivo intenso de cana-de-açúcar / Bruno Fonseca da Silva. – 2019.
80 f.: il.; 30 cm.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Maria do Socorro Bezerra de Araújo.
Coorientador: Prof. Dr. Elvis Joacir de França.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco, CFCH.
Programa de Pós-graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente, Recife, 2019.
Inclui referências.

1. Meio ambiente. 2. Solos – Contaminação. 3. Adubos e fertilizantes. 4. Impacto ambiental. 5. Cana-de-açúcar – Cultivo. I. Araújo, Maria do Socorro Bezerra de (Orientadora). II. França, Elvis Joacir de (Coorientador). III. Título

363.7 CDD (22. ed.)

UFPE (BCFCH2020-036)

BRUNO FONSECA DA SILVA

**CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL POR METAIS EM SOLO SOB
CULTIVO INTENSO DE CANA-DE-AÇÚCAR**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos parciais para obtenção do título de mestre em Desenvolvimento e Meio Ambiente.

Aprovada em: 20/11/2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Maria do Socorro Bezerra de Araújo (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Elvis Joacir De França (Coorientador)
Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste

Dr^a. Andrezza Karla de Oliveira Silva (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Dário Costa Primo (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Marcus Vinicius Loss Sperândio (Examinador Externo)
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Dedico este trabalho a Sandra e Beatriz Fonseca, Ednete e Raimundo Aureliano, Nelcila Diogo e a todos que contribuíram de alguma forma com esta pesquisa.

AGRADECIMENTOS

Destes decorridos quase 6 anos envolvidos em pesquisas científicas, acredito que o curso de mestrado foi o período mais árduo e complexo, contudo, não deixou de ser uma experiência enriquecedora, ao qual pude ter a oportunidade receber o auxílio e criar laços com pessoas maravilhosas.

Primeiramente, agradeço a Deus e a espiritualidade por sempre me guiar e conceder forças para dar continuidade nesta jornada, principalmente, me lembrando nos momentos de desânimos o quanto sou privilegiado em ter um dom e poder utilizar em pró do auxílio na vida das pessoas.

A minha mãe Sandra, pelo exemplo de mulher guerreira, lutando com todas as dificuldades para me proporcionar uma boa educação, ensinando-me a ter valores e por nunca ter deixado faltar nada em minha vida.

A minha irmã Beatriz, por ter trazido alegria e esperança no momento mais complicado que a família passou, pela companhia, abraços apertados e sorrisos doces. Espero em algum dia poder proporcionar e auxiliar nas realizações dos seus sonhos.

Aos meus avós Edinete, Nelcila e Raimundo, pois nunca deixaram de acreditar na minha capacidade, sempre fazendo o possível e o “impossível” para que nada faltasse em minha vida. Pelos exemplos de vós e por serem meus segundos pais.

Aos meus tios, primos, em especial a Edjane, Edneide, Enny e Elen por todo apoio, conselhos, sempre estando ao meu lado em todos os momentos, sendo presentes ativamente em minha trajetória, desde o nascimento até os dias atuais.

A Prof^a. Dr^a. Maria do Socorro pelas orientações e oportunidade de realização de pesquisas.

Ao Prof. Dr. Elvis França e Prof^a. Dr^a. Eugênia Pereira por todas as orientações na minha vida acadêmica, oportunidades e confiança, sempre me aconselhando e buscando me inserir em suas atividades.

Ao Prof. Dr. Severino Júnior e Dr. Leonis Lourenço pela oportunidade e apoio essenciais para o desenvolvimento das minhas atividades, não fazendo nenhuma restrição para realizar pesquisas em seus laboratórios.

A minha amiga e pesquisadora Dr^a. Andrezza Karla, pela paciência, conselhos e momentos, sempre me aconselhando, apoiando em todas as minhas pesquisas e vida pessoal, sendo um exemplo de pessoa humanitária e solidária. Um verdadeiro presente que a universidade me proporcionou.

A Dr^a. Mônica Martins por todo apoio prestado, conselhos e por ter me ensinado os primeiros passos para realizar pesquisas.

Ao Prof. Dr. Marcus Vinicius pela paciência e auxílio no desenvolvimento das atividades.

A Ednaldo Júnior, Ítalo Lima e Dr^a. Julyanne Melo por terem me auxiliado em atividades de extrema importância desta pesquisa.

A técnica administrativa Solange por toda paciência e empenho com o auxílio nas atividades e resolução de questões burocráticas.

Aos meus amigos de graduação Emely Christine, Sávyo Aguiar, Tânelly Neriah, Gustavo Alves e Jailson Silva por todos os momentos vivenciados, conselhos, conversar e apoio prestado.

Aos amigos do Laboratório de Geografia Ambiental, em especial Kécia, Deyvson, Beatriz, Juliane, Margarida e Stefany e do Centro Regional de Ciências Nucleares, especialmente a Karol, Álvaro, Me. Maíra, Me. Crescêncio, Me. Mariana, Me. Robson, Me. Fabiano, Dr. Marcelo, Me. Katarine e Mechelle, pelo companheirismo, momentos e auxílios quase seis anos de universidade.

Aos amigos de convivência no compartilhamento de moradia Ivo, Beto, João, Gleyce, Douglas e Alisso.

Aos pesquisadores Dr. Nicácio Henrique (Bioquímica e Fisiologia- UFPE, Dr^a. Ana Melo, Dr^a. Thaís Emanuele (Biofísica- UFPE), Dr. José Coelho (EMBRAPA), Dr^a. Roberta Lane, Dr^a. Silvano Araújo, Me. Joelson Crispim, Dr^a. Ana Benko (Genética- UFPE), Dr^a. Gabriella Frosi, Dr. Fernando Oliveira (Botânica- UFPE), Dr^a. Elaine Malosso, Dr^a. Indra Elena (Micologia- UFPE), Dr. Dário Primo, M^a. Natache Moura (Energia Nuclear- UFPE), Dr^a. Laureen Houllou, Me. Frederico Toscano (CETENE), Chesque Cavassano (Engenharia Química- UFPE) por todo apoio e solidariedade em me auxiliar nas pesquisas.

Aos técnicos da CPRH Elaine e Fábio, como também, ao Agrônomo da Usina Ipojuca Vinicius por toda atenção e colaboração prestada.

A Temira Silva por todo seu esforço, paciência e apoio para meu egresso no Instituto Nacional do Semiárido.

A CAPES pela concessão de bolsa e aos laboratórios da UFPE, CRCN e CETENE que possibilitaram a realização desta pesquisa.

A todos que não foram citados, mas de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento desta pesquisa ou participaram desta trajetória, meus agradecimentos.

“Você, tome atocha do conhecimento e construa o palácio do futuro.”
(LEROY, 1943).

RESUMO

A importância econômica da cana-de-açúcar é indiscutível para o Brasil, contudo as áreas sob cultivo intenso apresentam um longo histórico de utilização de fertilizantes químicos, principalmente os fosfatados. Esses adubos possuem em sua constituição diversos metais que podem provocar o enriquecimento e aumentar a disponibilidade de elementos químicos, por ventura, tóxicos, acarretando sérios impactos negativos ao ambiente. Além disso, podem ser transportados pelo escoamento subsuperficial e superficial para a rede de drenagem das áreas de cultivo. Desse modo, o objetivo do presente estudo é analisar o aumento da disponibilidade de metais em solos de uma área de cana-de-açúcar com longo histórico de utilização da adubação fosfatada ($750 \text{ kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$). O estudo foi realizado no município de Ipojuca, Pernambuco, Brasil. Na área cultivada com cana-de-açúcar, vem sendo aplicado o fertilizante fosfato monoamônio (MAP) com um histórico de 100 anos de adubação. As amostras de solos foram coletadas nas camadas de 0-10 cm e 10-30 cm de profundidade nas linhas de cultivo de cana soqueira. Também foram coletadas amostras de sedimento do fundo de um sistema de drenagem para a avaliação da contribuição dos solos para o enriquecimento de metais nos sedimentos de fundo. Foram determinados por ICP-MS e GFAAS: Mo (micronutriente essencial às plantas), Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb e Yb (elementos químicos terras raras - ETRs); As, Cd e Pb (elementos químicos tóxicos); Th e U (radionuclídeos) nas amostras de solos e sedimentos de fundo, utilizando digestão ácida com HNO_3 . Índice de contaminação foi calculado para os elementos químicos determinados nas amostras de solo. Os valores das concentrações obtidas nas áreas cultivadas com cana foram inferiores ou semelhantes aos valores de referência da literatura, enquanto que os das concentrações nos sedimentos foram maiores nas camadas mais profundas. Grau de contaminação médio foi obtido para o solo de acordo com os resultados de As, Ce, Dy, Gd, Nd, Sm e Th. Todavia, não foi observada acumulação significativa de elementos químicos no sedimento de fundo. Mesmo assim, estudos de monitoração tornam-se necessários para evitar efeitos danosos do cultivo ao solo.

Palavras chave: Toxicidade. Elementos terras raras. Radionuclídeos. Fosfato monoamônio.

ABSTRACT

The sugarcane economic importance in Brazil is unquestionable, however areas under intense cultivation have a long history of using chemical fertilizers, especially phosphate fertilizers. These fertilizers have in their constitution several metals that can enrich and increase the availability of toxic chemical elements, causing serious negative environmental impacts. In addition, chemical pollutants can be transported by subsurface and surface runoff through the agricultural drainage area. The aim of the present study is to analyze the increased availability of metals in soils of a sugarcane area with a long history of using phosphate fertilizer ($750 \text{ kg ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$). The study was conducted in the municipality of Ipojuca, Pernambuco, Brazil. In the sugarcane cultivated area, the fertilizer monoammonium phosphate (MAP) has been applied for 100 years. Soil samples were collected in the 0-10 cm and 10-30 cm depth layers in the sugarcane cultivation lines. Bottom sediment samples from a drainage system were also collected to evaluate the contribution of soils to metal enrichment in bottom sediments. Mo (essential plant micronutrient), Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb and Yb (Rare Earth Elements - REEs); As, Cd and Pb (toxic chemical elements); Th and U (radionuclides) were determined in soil and bottom sediment samples by ICP-MS and GFAAS using HNO_3 acid digestion. Contamination index was calculated for chemical elements determined in soil samples. The concentration values obtained in sugarcane areas were lower or close to the reference values in literature, while the concentration values in sediments were higher in deeper layers. Average contamination degree was obtained for soil according to results of As, Ce, Dy, Gd, Nd, Sm and Th. However, no significant accumulation of chemical elements was observed in bottom sediment. Even so, monitoring studies are necessary to avoid harmful effects from soil cultivation.

Keywords: Toxicity. Rare earths elements. Radionuclides. Monoammonium phosphate.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Quadro 1-	Tipos de solos utilizados para produção de cana-de-açúcar no Brasil e suas respectivas descrições.....	21
Quadro 2-	Formas de retenção dos metais no solo e seu grau de disponibilidade.....	30
Figura 1-	Localização da área de estudo no município de Ipojuca, Pernambuco, Brasil.....	32
Figura 2-	Distribuição dos pontos dos para obtenção das amostras de solo e perfil de sedimento na área de cultivo de cana-de-açúcar, no município de Ipojuca, Pernambuco, Brasil.....	34
Figura 3-	Obtenção da amostra de solo a 0-10 cm utilizando sonda e armazenamento em embalagem plástica.....	34
Figura 4-	Obtenção da amostra de solo a10-30 cm utilizando sonda e armazenamento em embalagem plástica.....	35
Figura 5-	Ilustração da amostragem de sedimento do canal de drenagem utilizando tubo de PVC para obtenção das amostras e posterior armazenamento em embalagem plástica.....	37
Figura 6-	Espectrômetro NexION 300 ICP- MS, Perkin Elmer SCIEX.....	38
Figura 7-	Espectrômetro de Absorção Atômica com Forno Grafite.....	39
Figura 8-	Comparação entre os valores obtidos para Mo nas profundidades 0-10 cm (A) e 10 30 cm (B) e o valor de referência – VR.....	46
Figura 9-	Comparação entre os valores obtidos para As nas profundidades 0-10 cm (A) e 10 30 cm (B) e o valor de referência – VR.....	48
Figura 10-	Comparação entre os valores obtidos para Cd nas profundidades 0-10 cm (A) e 10 30 cm (B) e o valor de referência – VR.....	49
Figura 11-	Comparação entre os valores obtidos para Pb nas profundidades 0-10 cm (A) e 10 30 cm (B) e o valor de referência – VR.....	50
Figura 12-	Comparação entre os valores obtidos para Ce nas profundidades 0-10 cm e 10 30 cm e o valor de referência – VR.....	51
Figura 13-	Comparação entre os valores obtidos para Pr nas profundidades 0-10 cm e 10 30 cm e o valor de referência – VR.....	52

Figura 14-	Comparação entre os valores obtidos para Nd nas profundidades 0-10 cm e 10 30 cm e o valor de referência – VR.....	52
Figura 15-	Comparação entre os valores obtidos para Sm nas profundidades 0-10 cm e 10 30 cm e o valor de referência – VR.....	53
Figura 16-	Comparação entre os valores obtidos para Eu nas profundidades 0-10 cm e 10 30 cm e o valor de referência – VR.....	53
Figura 17-	Comparação entre os valores obtidos para Gd nas profundidades 0-10 cm e 10 30 cm e o valor de referência – VR.....	54
Figura 18-	Comparação entre os valores obtidos para Tb nas profundidades 0-10 cm e 10 30 cm e o valor de referência – VR.....	55
Figura 19-	Comparação entre os valores obtidos para Er nas profundidades 0-10 cm e 10 30 cm e o valor de referência – VR.....	55
Figura 20-	Comparação entre os valores obtidos para Yb nas profundidades 0-10 cm e 10 30 cm e o valor de referência – VR.....	56
Figura 21-	Comparação entre os valores obtidos para Lu nas profundidades 0-10 cm e 10 30 cm e o valor de referência – VR.....	56
Figura 22-	Comparação entre os valores obtidos para Dy nas profundidades 0-10 cm e 10 30 cm e o valor de referência – VR.....	57
Figura 23-	Comparação entre os valores obtidos para Ho nas profundidades 0-10 cm e 10 30 cm e o valor de referência – VR.....	57
Figura 24-	Comparação entre os valores obtidos para Th e U nas profundidades 0-10 cm e 10 30 cm e os respectivos valores de referência – VR.....	59
Figura 25-	Distribuição de As, Cd e Pb no perfil de sedimento de fundo.....	60
Figura 26-	Distribuição dos ETRs no perfil de sedimento de fundo.....	61
Figura 27-	Distribuição de Th e U no perfil de sedimento de fundo.....	62
Figura 28-	Modelo de distribuição dos elementos químicos terras raras para as profundidades de solo e do condrito de Korotev (1996).....	63
Figura 29-	Modelo de distribuição dos elementos químicos terras raras nas profundidades de solo.....	64
Figura 30-	Análise de componentes principais (PCA) relacionando os fatores altitude, concentração de P, As e pH.....	65

Figura 31-	Análise de componentes principais (PCA) relacionando os fatores altitude das linhas de cultivo, concentração de P e Mo e pH.....	65
Figura 32-	Análise de componentes principais (PCA) relacionando os fatores altitude das linhas de cultivo, concentração de P e Pb e pH.....	66
Figura 33-	Análise de componentes principais (PCA) relacionando os fatores altitude das linhas de cultivo, concentração de Ce, U e P e pH.....	67
Figura 34-	Análise de componentes principais (PCA) relacionando os fatores altitude das linhas de cultivo, concentração de Gd, U e P e pH.....	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Elevação do terreno para cada ponto coletado em metros (m) nas linhas de cultivo da área de estudo.....	35
Tabela 2-	Coordenadas geográficas dos pontos de coleta das amostras de solo.....	36
Tabela 3-	Valores de referência de solo para equiparação dos dados obtidos das mostras de solo analisadas no presente estudo.....	40
Tabela 4-	Caracterização físico-química do solo da área de estudo de cana de açúcar com aplicação de fertilizante fosfatado monoamônio (MAP) em longo período (100 anos).....	43
Tabela 5-	Valores médios, de média geométrica, mínimos, máximos, de coeficiente de variação e número de amostras analisadas para os elementos químicos determinados nos solos nas duas profundidades.....	45
Tabela 6-	Índice de contaminação (IC) para os solos de área sob cultivo intenso de cana-de-açúcar, inclusive fertilizada com fosfatado monoamônio (MAP) em longo período (100 anos).....	69

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	20
2.1	A cultura da cana-de-açúcar e o consumo de fertilizantes.....	20
2.2	O elemento químico fósforo e os fertilizantes fosfatados.....	22
2.3	Oligoelementos em solos e culturas vegetais.....	24
2.4	Os elementos químicos tóxicos em solos e culturas vegetais.....	25
2.5	Os elementos terras raras em solos e culturas vegetais.....	26
2.6	Radionuclídeos naturais em solos e culturas vegetais.....	28
2.7	Mobilidade, dispersão, contaminação e acumulação de elementos químicos em sedimentos.....	29
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	32
3.1	Área de estudo.....	32
3.2	Amostragem do solo.....	33
3.3	Amostragem de sedimento de fundo.....	36
3.4	Preparação das amostras.....	37
3.5	Preparação química (digestão) das amostras.....	37
3.6	Análises químicas.....	38
3.6.1	Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS).....	38
3.6.2	Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (GFAAS).....	39
3.7	Comparação com valores de referência, índices de contaminação e modelos de distribuição de ETRs.....	39
3.8	Análise estatística.....	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
4.1	Caracterização físico-química do solo.....	43
4.2	Análise de variância – ANOVA.....	44
4.3	Contaminação dos solos devido à adubação química.....	45
4.3.1	Elemento traço (Mo).....	46

4.3.2	Elementos tóxicos (As, Cd e Pb).....	47
4.3.3	Elementos terras raras – ETRs.....	51
4.3.4	Radionuclídeos.....	58
4.4	Metais nos sedimentos de fundo.....	59
4.5	Modelos de distribuição de ETRs.....	63
4.6	Análise por componentes principais aplicada aos dados de solos.....	64
4.7	Índice de contaminação.....	68
5	CONCLUSÕES.....	70
	REFERÊNCIAS.....	71

1 INTRODUÇÃO

A mais de 400 anos, o Nordeste do Brasil possui, a cultura canavieira como a força motriz econômica para a produção sucroalcooleira, sendo destaque nos estados de Alagoas e Pernambuco (RODRIGUES; ORTIZ, 2006). A safra de 2018/2019 obteve uma produção de 41.592.305 toneladas na região, sendo Pernambuco o segundo maior Estado produtor, com 11.425.388 toneladas. (MAPA, 2019). Todavia, a produção é fortemente dependente de adubação química do solo, em que a fosfatada é tradicionalmente empregada para produção da cultura, sendo aplicada no plantio e/ou na soqueira (EMBRAPA, 2015).

O solo é considerado um recurso natural finito por sua lenta e complexa formação. Mesmo assim, sua utilização para produção agrícola indiscriminada, disposição de rejeitos e manejo inadequado promovem impactos negativos na fertilidade e produtividade, além de problemas com a garantia da segurança alimentar devido à disponibilidade de metais aumentada por processos antropogênicos (KOPITTKE et al., 2019). O uso intensivo do solo está aumentando o seu nível de poluição e contaminação, impactando a produção de alimentos, disponibilidade de água e, de uma maneira geral, a manutenção da vida no planeta (KURIA et al., 2019). Entretanto, mesmo com toda a sua relevância, a temática relacionada com a preservação do solo ainda é desconsiderada nas tomadas de decisões voltadas para a sustentabilidade do planeta (DROBNIK et al., 2018).

A poluição do solo ocorre a partir da presença de determinadas substâncias tóxicas derivadas das ações humanas, que comprometem a sua qualidade e função, podendo acarretar degradação, danificação das funções básicas, prejudicando a saúde populacional e ambiental (SUN et al., 2019). As práticas agrícolas culminaram em séria contaminação do solo, por meio do lançamento de metais, da utilização de pesticidas e fertilizantes químicos (ANDRADE et al., 2019). A intensificação da urbanização e industrialização, também, são igualmente responsáveis pelo aumento da disponibilidade de metais nos solos (LI et al., 2019).

A aplicação indiscriminada de fertilizantes químicos é preocupante, todavia, ainda são os mais utilizados na produção agrícola e sua aplicação é de suma importância para manter o nível nutricional da solução do solo, principalmente, com relação à disponibilidade de fósforo (P), um elemento químico pouco disponível no solo e essencial para as culturas, como a cana-

de-açúcar (ZHANG et al., 2019). Por outro lado, as rochas fosfáticas (ricas em fósforo) usadas para a produção de fertilizantes fosfatados apresentam concentrações significativas de oligoelementos (micronutrientes), elementos químicos tóxicos, elementos químicos terras raras e radionuclídeos em sua constituição (EL-BAHI et al., 2017; OGUNLEYE et al., 2002; XIN et al., 2019), sendo aconselhada uma intensiva monitoração dos locais que aplicam estes insumos (SILVA, 2018). Estudos realizados apontaram o risco da contaminação dos solos com a utilização dos fertilizantes fosfatados no Brasil, devido às suas concentrações significativas de metais tóxicos, destacando-se também os elementos químicos terras raras nos adubos fosfatados (SILVA et al., 2016; SILVA et al., 2017; SILVA et al., 2019).

Os micronutrientes são formados por boro (B), cloreto (Cl), cobre (Cu), ferro(Fe), manganês (Mn), molibdênio (Mo), níquel (Ni) e zinco (Zn), sendo essenciais para as plantas em baixas quantidades por desempenharem papéis catalíticos e agirem na estabilização de proteínas, ao qual, em concentrações elevadas, poderá prejudicar as células vegetais (HANSCH; MENDEL, 2009). O Mo é um elemento presente na composição de enzimas fixadoras de nitrogênio- N, todavia, em concentrações superiores a 5 mg kg⁻¹ pode acarretar toxicidade para as plantas (HRISTOZKOVA et al., 2006; SUN; SELIM et al., 2019).

Os Elementos Terras Raras- ETRs formam um grupo coeso com 17 elementos, constituído por lantânio, lantanóides, ítrio e escândio (OLIVEIRA et al., 2007; KHAN et al., 2017). São aplicados no campo industrial tecnológico e estão presentes na matéria-prima para fabricação de fertilizantes, principalmente os fosfatados, podendo ser enriquecidos artificialmente (OMODARA et al., 2019). Os solos agrícolas que recebem altas dosagens de adubações têm apresentado elevadas concentrações de terras raras, visto que estudos apontaram para um aumento de 19% nos teores deste grupo de elementos químicos no solo em comparação com solos que não receberam fertilização fosfatada (TODOROVSKY et al., 1997). Isto tem sido pouco avaliado em solos brasileiros e seu papel biológico ainda não se encontra bem definido na literatura (PAGANO et al., 2019).

Os elementos químicos tóxicos podem ocorrer no solo em estado natural ou serem disponibilizados pelas ações antropogênicas. Sua presença em concentrações anômalas torna o solo inadequado para cultivos, por interferir na absorção de nutrientes e diminuir as atividades microbianas. A acumulação nos produtos agrícolas traz sérios riscos aos organismos vivos (MARWA et al., 2012). Estudo realizado em fertilizantes fosfatados aplicados em solos da China comprovou teores elevados cádmio (Cd), se destacando o fosfato

monoamônico (MAP) (LI et al., 2019). O arsênio (As) é um elemento químico cancerígeno, usualmente utilizado para indicar a contaminação do solo e encontrado em fertilizantes fosfatados, contudo, estudos para avaliação do acúmulo no solo por fertilização necessita de maiores pesquisas, devido à pouca literatura encontrada (REZENDE; COELHO, 2014; MACHADO et al., 2016).

A presença natural de radionuclídeos em teores anômalos acarreta sérios impactos ambientais e a saúde humana (ERIKSSON et al., 2005). Estudos detectaram elevadas concentrações dos isótopos de rádio (^{226}Ra), tório (^{232}Th) e potássio (^{40}K) em fertilizantes fosfatados, sendo constituinte principais dos insumos minerais do grupo das apatitas, principal fonte de fósforo das rochas (CHAUHAN et al., 2013). As pesquisas realizadas com fertilizantes fosfatados no Brasil apresentaram teores significativos de urânio (U) e tório (Th) em adubos MAP (SAUEIA; MAZZILLI, 2006).

Todas essas substâncias podem ser lixiviadas e mobilizadas do solo, podendo contaminar águas superficiais e serem depositados em sedimentos de fundo (VIG et al., 2003; CHERNOVA et al., 2015). Impactos na biota aquática poderão ser ocasionados a partir do contato com os sedimentos enriquecidos (JI et al., 2019). A avaliação da contaminação do solo e sedimento se torna crucial para as tomadas de medida mitigatórias, sendo encontrado na literatura fórmulas de índices que podem ser aplicadas para este fim (LI et al., 2019; AUNG et al. 2019).

É evidente a necessidade de realizar avaliação de solos com longo históricos de utilização de fertilizantes fosfatados, com ênfase na fração disponível desses elementos químicos no solo. A bibliografia voltada para a influência da adubação fosfatada no aumento de metais no solo é vasta, contudo, poucas procuram observar em qual profundidade estes elementos se encontram numa maior disponibilidade. Silva (2018) avaliou as concentrações de ETRs nos fertilizantes fosfatados e corretivos, indicando uma possível contaminação, todavia, a avaliação no solo não foi realizada. Devido à importância econômica e histórica da cana-de-açúcar e seu constante uso de adubos fosfatados, os solos deste cultivo se tornam o mais indicado para a realização da avaliação.

O objetivo do presente estudo é analisar o aumento da disponibilidade de metais em solos de uma área de cana-de-açúcar com longo histórico de utilização da adubação fosfatada ($750 \text{ kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$), tendo como objetivos específicos:

- Determinar as concentrações de Mo, ETRs- Ce, Dy, Hr, Eu, Gd, Ho, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, elementos tóxicos- As, Cd, Pb e os radionuclídeos- Th, U na fração extraível no solo em duas diferentes profundidades;
- Comparar as concentrações do solo superficial (0-30 cm) com os valores de referência para avaliação na qualidade ambiental do solo para acultura de cana-de-açúcar;
- Avaliar a contaminação dos sedimentos de fundo na área de drenagem por metais e possível contaminação das águas superficiais;
- Determinar o índice de contaminação nos pontos de coleta para cada elemento químico determinado.

2 REVISÃO DE LITERATURA

Nesta seção será apresentada a revisão de literatura da pesquisa.

2.1 A cultura da cana-de-açúcar e o consumo de fertilizantes

A cana-de-açúcar (*Saccharum* sp.) é uma cultura de suma importância, sendo a principal responsável pela fabricação do açúcar e de biocombustíveis (THAMMASITTIRONG et al., 2017; TAMEZ et al., 2019). O Brasil é o maior produtor da cultura, correspondendo a uma produção de 7 milhões toneladas no ano de 2017 (FAO, 2017). Dentre as regiões do Brasil, o Sudeste é o considerado o maior produtor, tendo o Nordeste em terceiro, destacando-se os estados de Alagoas (15.214.785 toneladas em 2018) e Pernambuco (10.392.673 toneladas em 2018) nesta região (BNB, 2018; CONAB, 2018).

Em relação aos aspectos fisiológicos e taxonômicos, a cana-de-açúcar é uma cultura C4, sendo classificada como *Magnoliophyta* (divisão), *Liliopsida* (classe), *Graminales* (ordem), *Poaceae* (família), *Saccharum* (gênero) e possuindo as respectivas espécies: *Saccharum officinarum*, *Saccharum spontaneum*, *Saccharum sinensis*, *Saccharum barbiri* e *Saccharum robustum* (MOURA et al., 2018; SILVA; SILVA, 2012). O cultivo apresenta as respectivas fases referentes ao período vegetativo: plantação, brotação das gemas, perfilhamento, acumulação do açúcar e maturação (KRUTMAN, 1966). A sua propagação é realizada a partir de mudas com 3 a 4 gemas, sendo estas constituídas por células e tecidos em estado de latência e poder de diferenciação, ocorrendo a brotação entre 3 a 5 semanas, após o plantio (AUDE, 1993).

Os principais tipos de solos cultiváveis de cana-de-açúcar no Brasil foram descritos por Demattê (2004), sendo destacada, no Nordeste do Brasil, a produção da cultura em Latossolos e Argissolos (Quadro 1).

Quadro 1- Tipos de solos utilizados para produção de cana-de-açúcar no Brasil e suas respectivas descrições.

Solo	Descrição
Latossolos	Solos profundos, bem drenados, mineralogia derivada das caulinitas e óxidos, tendo textura muito argilosa à médio argilosa e fertilidade variável. São subdivididos em Latossolos roxos, vermelho-escuro, vermelho-amarelo e amarelo.
Nitossolo vermelho e Argissolos	Solos vermelhos, semelhantes aos Latossolos roxos, entretanto, com presença do horizonte B textural e fertilidade variável.
Solos com gradiente textural	Solos com camada superficial mais arenosa e subsuperficial mais argilosa e fertilidade variável.
Solos arenosos profundos	Solos de textura arenosa, com 2 m de profundidade e baixa fertilidade. São inseridos, nesta classe, os Neossolos.
Solos argilosos de drenagem lenta	Solos de mineralogia 2:1, com alta atividade de argila e geralmente de alta fertilidade.

Fonte: Demattê (2004).

O cultivo da cana pode ocorrer em dois sistemas, o de ano e meio (18 meses), sendo plantadas nos meses de janeiro a março, e de ano (12 meses), com plantação do cultivo nos meses de outubro a novembro. O plantio é basicamente realizado em três etapas: corte de mudas e sua distribuição no sulco; corte de colmos e distribuição no sulco; e a cobertura (EMBRAPA, 2015). Com relação ao seu ciclo, o primeiro corte é definido em cana planta e os demais, cana soca, sendo realizados os demais cortes após o rebrotamento da cultura (SILVA; SILVA, 2012).

A aplicação de fertilizantes é essencial para o desenvolvimento da cultura em baixas condições nutricionais dos solos brasileiros. O adubo fosfatado é o mais utilizado, sendo realizada uma aplicação média no solo de 180 kg ha^{-1} de P_2O_5 (EMBRAPA, 2015). Dentre os fertilizantes, o fosfato monoamônico (MAP) torna-se, em certos casos, o mais comercializado por possuir 52% de P_2O_5 em comparação ao superfosfato triplo (TSP) 44% e um custo médio de R\$ 2,14/kg P_2O_5 , tendo TSP um valor de R\$ 2,46/kg P_2O_5 (IAC, 2011). A deficiência de fósforo na cultura implica negativamente no perfilhamento, desenvolvimento

foliar e entrenós, impactando o crescimento e produtividade. Assim, estes fatores são os principais responsáveis pela aquisição de fertilizantes fosfatados, tendo o objetivo de suprir a carência de fósforo no solo (ALVAREZ et al., 1991; ZAMBROSI, 2012).

Os estudos realizados por Segura-Muñoz et al. (2006) avaliaram o acúmulo de Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Pb e Zn em cana-de-açúcar, indicando que a planta possui a capacidade de absorver estes elementos químicos em toda sua estrutura (raiz, colmo e folha). Além disso, a fertilização fosfatada pode estar influenciando na transferência de elementos químicos tóxicos no sistema solo- planta, resultando em valores anômalos. Chua et al. (1998) avaliaram as concentrações de elementos terras raras - ETRs no cultivo, indicando a transferência desses elementos químicos do solo para a planta, provavelmente associado à contribuição da fertilização química para o aumento da disponibilidade.

2.2 O elemento químico fósforo e os fertilizantes fosfatados

O fósforo (P) é um nutriente essencial para o desenvolvimento vegetal (GRIGATTI et al., 2019). As apatitas são os principais minerais primários da fonte de fósforo nas rochas, sendo a liberação do elemento químico ocasionada por meio do processo de intemperização, transformando-se em minerais secundários ou sendo incorporados em compostos orgânicos (SANTOS et al., 2008). Algumas pesquisas também apontam uma pequena entrada de fósforo no solo a partir de deposição seca (KARATHANASIS, 1991, SANTOS et al., 2008, REED et al., 2011). Solos jovens ou moderadamente intemperizados possuem minerais primários fosfatados, mas, na grande maioria, P é encontrado na fase orgânica- Po ou inorgânica/mineral- Pi (SANTOS et al., 2008).

A absorção de P pelas plantas ocorre na forma de íons fosfatos (PO_4^{3-}), sendo suas principais fontes P orgânicoligados a matriz, P na solução do solo, P inorgânico ligado a matriz, P sorvido e ocluído, e minerais contendo fósforo precipitado (WEIHRAUCH; OPP, 2018). A mobilidade do fósforo no solo é caracterizada a partir de extrações sequenciais, utilizando diferentes extratores, sendo classificado em P total, moderadamente lábil e lábil (orgânico e inorgânico), fósforo ligado ao ferro-alumínio, fósforo ligado ao cálcio-magnésio, fósforo húmico e fósforo residual (CUI et al., 2019).

De forma simplificada, o ciclo biogeoquímico do P no solo se inicia por meio do intemperismo, em alguns casos prontamente disponíveis para as plantas, ou, em grande

maioria, precipitado com minerais secundários nos hidróxidos de Al, Fe e Mn, ou adsorvido em superfícies, não podendo ser prontamente disponível para as plantas, ou ainda mineralizado pelos microrganismos. As mudanças de pH, temperatura e potencial redox, irá influenciar na disponibilidade do fósforo e outra parte será perdida por lixiviação ou escoamento. Com a morte dos tecidos vegetais, o P remanescente na biomassa será imobilizado pelos microrganismos e mineralizado, tornando-se novamente disponível (FILIPPELLI, 2008; WU et al., 2013).

Em solos intemperizados, destacando-se os Argissolos, a retenção de P ocorre pela precipitação em solução com íons de Fe, Al e Ca. Com a adsorção do P pelos oxidróxidos de Fe e Al, ocorre a troca dos ligantes hidroxila da superfície dos óxidos por fosfato na solução, formando ligações covalentes. O aumento do pH acarretará menor adsorção do P, devido ao fato das cargas superficiais tornarem-se mais negativas, aumentando a repulsão. Todavia, esta elevação ocasiona menor presença da forma H_2PO_4^- em comparação ao $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$, tendo uma estrutura bivalente e preferencialmente adsorvida. A adsorção de ácidos orgânicos no solo irá realizar uma competição com os sítios de adsorção do P, formando pontos de bloqueios, como nos oxidróxidos, aumentando a disponibilidade do nutriente para a planta. A reação do fosfato com cargas de superfície variável forma os complexos de esfera interna, em que o íon não será interligado a uma molécula de água, tornando-se complexa a sua solubilidade (CASAGRANDE; CAMARGO, 1997; NOVAIS; SMYTH, 1999).

O fósforo influencia grandemente a taxa de crescimento das plantas, pois sua concentração irá influenciar na expressão de genes ribossômicos, sendo um elemento químico essencial para o desenvolvimento genético (ELSER et al., 2003). Por possuir também importância no fluxo energético dos organismos, a deficiência de fósforo promove a redução da biomassa de plantas, podendo ser uma das consequências na alteração da abundância de microrganismos no solo devido à carência do respectivo elemento químico (HUANG et al., 2019). Nas plantas, o fósforo está presente na constituição das moléculas de ATP (adenosina trifosfato), sendo uma das principais fontes de energia (SZEWCZYK; PIKUA, 1998; SCHUMACHER et al., 2003). O DNA extracelular também possui concentrações significativas de fósforo orgânico entre 0,2 a 88 $\mu\text{g/L}$ por constituir componentes orgânicos como os fosfolipídios, fosfoproteínas e os ácidos nucleicos (PINCHUK et al., 2008). No RNA, P desempenha o papel de aumento da síntese protéica (RAVEN, 2013).

Como é óbvia a problemática da disponibilidade de P para as plantas nos solos cultivados, ocorre à necessidade de realização da fertilização/adubação química para a manutenção/aumento da produção agrícola. A prática de utilizar fertilizantes químicos ocasiona problemas como o enriquecimento de elementos químicos presentes na matriz mineral original (oligoelementos, elementos químicos tóxicos, ETRs e radionuclídeos) por estarem presente nos constituintes destes insumos, provenientes da matéria-prima, as rochas fosfáticas, principalmente em fertilizantes fosfatados (SILVA, 2018; ABDELWAHEB et al., 2019; IKOYI et al., 2018; LENG et al., 2019).

Os fertilizantes fosfatados são subdivididos em superfosfato simples- SSP, superfosfato triplo- TSP e fosfato monoamônio- MAP e fosfato dioamônio- DAP. A sua produção é feita a partir da extração do minério de rochas ricas em fosfato de cálcio, pertencente ao grupo das apatitas. Após lavagem dos minérios, o material é submetido a operações de beneficiamento, sendo gerando um produto concentrado. A solubilização do material concentrado ocorre a partir de ataque ácido, sendo obtidos os superfosfatos:

- SSP é resultado do ataque com ácido sulfúrico;
- TSP é resultado do ataque com ácido fosfórico,
- a reação de amônia com ácido fosfórico irá produzir o MAP e DAP (FERNANDES et al., 2010).

O Brasil é o quarto maior consumidor de fertilizantes no mundo, contudo, a utilização do insumo por hectare, ainda, é baixa em comparação aos países da Europa e China. Entre os anos 2000 a 2010, o consumo de fósforo na produção agrícola passou de 2,5 para 3,4 milhões de toneladas/ano, tendo um percentual de 28% na utilização de fertilização fosfatada em 2010. A cultura de soja é a maior consumidora (36%), seguida do milho e algodão (ambos 15%) (COSTA; SILVA, 2012). Em 2017, os fertilizantes fosfatados SSP e MAP foram os tipos mais produzidos no país e estando dentre os mais consumidos dos insumos agrícolas, sendo a região Centro-Oeste a maior consumidora (IPNI, 2018).

2.3 Oligoelementos em solos e culturas vegetais

Os micronutrientes B, Cu, Cl, Fe, Mn, Mo e Zn são essenciais para as plantas, pois sua deficiência afeta o crescimento da cultura (IPNI, 1998). Suas concentrações no solo são influenciadas por características físico-químicas e material de origem, precipitação e prática

de manejo (SHUKLA; ANSHUMALI, 2018). Para tornar os micronutrientes disponíveis na rizosfera, a planta libera uma série de compostos orgânicos (carboidratos, aminoácidos, enzimas, por exemplo) e íons inorgânicos, como os fosfatos e prótons, para realizar alterações na química e biologia da rizosfera (RENGEL, 2015).

Os micronutrientes agem no metabolismo da planta, transformação do nitrogênio, na síntese de proteínas, contribuindo para o desenvolvimento e formação estrutural dos tecidos vegetais (SKRZYPCZAK et al., 2019). As plantas necessitam de micronutrientes em baixas concentrações, pois, em valores elevados, apresentam toxicidade ao cultivo, como é o caso de B e Cu, cujas concentrações de 10 mg kg⁻¹ são consideradas tóxicas (GUPTA et al., 2019). Os solos geralmente possuem concentrações próximas aos ideais de micronutrientes, todavia, os fertilizantes podem alterar as concentrações na solução do solo para esse grupo de elementos químicos (VALE; ALCARDE, 1999; COLE et al., 2016).

O molibdênio é essencial para formação e atividade da enzima redutase do nitrato, auxiliando na fixação do nitrogênio na planta, como também, possui suma importância na conversão de fósforo inorgânico para formas orgânicas na planta (IPNI, 1998). No solo, Mo é capaz de realizar ligações com o ferro (III), alumínio (III) e matéria orgânica, podendo formar complexos de superfície de esfera externa sob pH elevado (GUTAFSSON; TIBERG, 2015). Em concentrações superiores a 5 mg kg⁻¹, Mo apresenta toxicidade, podendo ser acumulada por organismos vivos, ocasionando provavelmente fortes diarreias e desenvolver deficiência de Cu no organismo de animais (IPNI, 1998; SUN; SELIM, 2017).

2.4 Os elementos químicos tóxicos em solos e culturas vegetais

Os elementos químicos tóxicos são encontrados nos solos, fertilizantes e demais insumos agrícolas, sendo acumulados nas culturas e atingindo possivelmente a cadeia alimentar (GUPTA et al., 2019). Sua ingestão pode ocasionar sérios riscos à saúde humana e/ou animal e impactar negativamente, em alguns casos de forma irreversível, a qualidade do solo de modo a prejudicar sua fertilidade e, consequentemente, sua utilização (IBRAHIM et al., 2019).

Diferentemente de compostos orgânicos não persistentes, os elementos químicos tóxicos não são biodegradáveis, possuindo alta persistência no solo (ASHRAF et al., 2019) como é o caso de arsênio (As), cádmio (Cd), chumbo (Pb) e mercúrio (Hg) (GALUSKA et al.,

2016; SHI et al., 2018; TANG et al., 2019). As, Cd e Pb foram encontrados em fertilizantes minerais, todavia, os seus respectivos conteúdos no solo, após 10 anos de fertilização orgânica e mineral, estavam abaixo dos limites ambientais recomendados pelas agências reguladoras mundiais (COUTO et al., 2018). Solos em constante fertilização química têm incremento significativo de Cd e Pb (BALDANTONI et al., 2016).

Em uma área manejada com agricultura convencional por meio do emprego de fertilização química, demonstrou-se que ocorreu um aumento significativo nos teores de Cd em alface e partes comestíveis de morangos (HATTAB et al., 2019). O acúmulo de Cd nas plantas pode ocasionar danos no sistema fotossintético, impossibilitando a abertura dos estômatos e impactando negativamente os teores de clorofila (FASAHAT, 2015).

A acumulação de As nos vegetais leva ao estresse vegetal e a produção de espécies reativas de oxigênio- ERO, levando a peroxidação lipídica da membrana e danos nos aminoácidos, nucleotídeos da purina e proteínas (BAKHAT et al., 2019). A exposição das plantas a altos níveis de Pb leva a inibição do crescimento, clorose foliar e diminuição da fotossíntese. Nesse caso, o consumo de plantas com alto teor de Pb pode levar à acumulação no corpo humano, afetando a saúde humana (YAHAGHAI et al., 2019).

Uma avaliação dos riscos dos metais tóxicos em arroz apontou para um aumento de 50% no número de câncer correlacionado aos altos níveis de Pb e As, pois a diminuição do pH do solo favoreceu a mobilidade desses respectivos elementos químicos (MAO et al., 2019). Na avaliação dos solos de uma área de mineração de Cu-Mo na Armênia, Pb apresentou riscos cancerígenos às crianças que moravam na região (TEPANOSYAN et al., 2018).

2.5 Os elementos terras raras em solos e culturas vegetais

Elementos Terras Raras- ETRs possuem propriedades físico-químicas semelhantes, formando um grupo coeso de 17 elementos químicos constituído pela série dos lantanídeos Lantânio (La), Cério (Ce), Praseodímio (Pr), Samário (Sm), Európio (Eu), Gadolínio (Gd), Térbio (Tb), Disprósio (Dy), Hólmio (Ho), Erbóio (Er), Túlio (Tm), Ítérbio (Yb) e Lutécio (Lu), incluindo Ítrio (Y) e Escândio (Sc). Podem ainda ser subdivididos em dois grupos: Elementos Terras Raras Leves- ETRL (até Gd) e Elementos Terras Raras Pesados- ETRP (EPA, 2012). São encontrados principalmente em fertilizantes fosfatados, em que alguns

estudos apontam benefícios com relação sua aplicação na agricultura; outros mencionam malefícios, sendo esses dois parâmetros relacionados aos níveis de concentração no solo e absorção pela planta (TURRA, 2017).

ETRs possuem esta denominação devido ao fato de, quando descobertos, eram difíceis de serem isolados e refinados a metais puros, entretanto, a maioria dos ETRs são abundantes na crosta terrestre (CASTOR; HEDRICK, 2006). Os ETRs são extraídos principalmente dos minerais fosfatos, carbonatos, silicatos e fluoretos, sendo aplicados na indústria de catalisadores, metalurgia, ligas de baterias e fertilizantes, por exemplo (CHARALAMPIDES et al., 2015).

No solo, as concentrações de ETRs estão interligadas ao material de origem, em que, solos originados de rochas ígneas apresentam maiores concentrações de ETRs (RAMOS et al., 2016). Em fertilizantes, os ETRs podem ser resultantes da matéria-prima empregada para a produção do adubo ou pelo enriquecimento artificial, sendo a China uma das principais usuárias de fertilizantes beneficiado com ETRs (OTERO et al., 2005).

A adsorção de ETRs no solo depende do pH e da capacidade de troca catiônica, se tornando mais disponível conforme diminuição do pH e do potencial redox. Os silicatos de alumínio e óxidos de ferro e manganês possuem maior capacidade adsorção dos ETRs. Na solução do solo, as concentrações de ETRs são controladas por sua solubilidade, tendo os ETRs pesados uma formação de complexos mais estáveis com ligantes orgânicos e inorgânicos do solo, tornando-se menos solúveis em comparação com os ETRs leves (BRIOSCHI et al., 2013).

Na planta, a acidificação da rizosfera causa alterações físico-químicas aprimoradas nas partículas minerais (óxidos de Fe e colóides de argilominerais) presentes próximas as raízes, resultando na solubilidade dos ETRs e adsorção pelas raízes. Nas partes aéreas, as concentrações de ETRs são 10 a 100 vezes menores em comparação com as raízes. Após absorção pelas raízes, os ETRs passam por uma filtração na endoderme devido à estria caspariana, influenciando nas concentrações diferentes entre raízes e órgãos aéreos. Na seiva do xilema, as concentrações de ETRs estão interligadas com os teores de Fe, tendo o controle principalmente pela complexação da solução com ligantes orgânicos (BRIOSCHI et al., 2013).

O enriquecimento de ETRs no solo proporcionado por ações antropogênicas como a utilização de fertilizantes fosfatados na agricultura pode acarretar danos à agricultura e à saúde humana, principalmente devido aos papéis biológicos desses elementos químicos pouco

conhecido (RAMOS et al., 2016). Estudos com Y no solo apontaram impactos negativos da qualidade química, danificando a variedade e a distribuição microbiana, permanecendo os microrganismos resistentes aos metais, prejudicando a mobilidade de nutrientes para a planta (LUO et al., 2018). Contudo, experimentos realizados com os efeitos de La sobre a germinação de sementes de *Salvia miltiorrhiza* apresentaram impactos positivos em baixa concentração, promovendo aumento na taxa de germinação, no teor de açúcar e proteína solúvel. Contudo, em altas concentrações (acima de 30 mg/L), ocasionou inibições no crescimento e desenvolvimento da cultura (SUN et al., 2018).

Aplicações de Eu para compreender seus efeitos na síntese de proteínas por *Amarathus caudatus* indicaram que este elemento químico pode substituir cálcio (Ca), devido às semelhanças em seus raios atômicos. Deste modo, foi encontrada influência negativa na transdução de sinal de Ca, interferindo no mecanismo do processo fisiológico da planta (ZENG et al., 2003).

Quanto aos efeitos dos ETRs na saúde humana, Li et al. (2013) apontaram que, em uma área de mineração, os ETRs acumularam-se em vegetais, sangue e cabelo humano, podendo ocasionar impactos a saúde em longo prazo. Zhuang et al. (2017) complementaram o estudo anterior, constatando que as ações em adultos com a ingestão de alimentos em altos teores de ETRs menos prejudiciais em comparação às crianças. Alguns dos efeitos à saúde também foram estudados por Gwenzi et al. (2018), no qual o acúmulo de ETRs no organismo por ingestão de alimentos pode causar fibrose sistêmica nefrogênica, efeitos antitesticulares epneumoconiose, por exemplo.

2.6 Radionuclídeos naturais em solos e culturas vegetais

Os fertilizantes fosfatados são produzidos a partir de rochas fosfáticas, as quais contêm concentrações de urânio, tório e seus filhos (CONCEIÇÃO; BONOTTO, 2006). As atividades de ^{226}Ra , ^{235}U , ^{232}Th , ^{40}K e ^{137}Cs nos fertilizantes fosfatado MAP, ureia e nas amostras de solos fertilizados e não fertilizados em diferentes profundidades foram determinadas, demonstrando que os valores reportados estão dentro das faixas médias mundiais, salvo para o MAP (Fosfato Monoamônico) (BRAMKI et al., 2018). Uma avaliação de radionuclídeos em fertilizantes reportou baixos valores, contudo, os fosfatados se

destacaram com as maiores concentrações de ^{238}U e ^{226}Ra , sendo este fator relacionado ao seu material de origem (rochas fosfáticas) (LAURIA et al., 2009).

A avaliação de radionuclídeos acumulados em solos e vegetais foi analisada, demonstrando maiores concentrações de ^{232}Th em comparação com ^{226}Ra para solo e ^{40}K para os vegetais, sem consequências graves para a saúde humana (KHANDAKER et al., 2016). Uma análise de radionuclídeos em alimentos do Japão evidenciou baixas concentrações de atividade (atividades mássicas), reforçando que o país possui alta garantia de segurança alimentar relacionada à contaminação por radionuclídeos (WELLER et al., 2018).

Por estar associado, dentre os principais problemas, ao aumento da incidência de câncer na população, preocupações sobre a ingestão de radionuclídeos naturais e exposição à radiação ionizante são crescentes, necessitando de constante monitoração do solo, água, planta e atmosfera (GBADAMOSI et al., 2018), mesmo no caso das baixas concentrações de radionuclídeos nos solos e plantas. Ainda assim, o impacto dos fertilizantes químicos sobre radionuclídeos naturais merece atenção para evitar-se o aumento da dose nas áreas cultivadas.

2.7 Mobilidade, dispersão, contaminação e acumulação de elementos químicos em sedimentos

Os aspectos químicos e mineralógicos do solo influenciam a mobilidade dos metais, pois solos constituídos de óxidos, pouco ácidos e com a presença de minerais silicatos tipo 2:1 tendem a obter alta imobilização de metais (MARTINS et al., 2012). Vig et al. (2003) relataram que a disponibilidade dos metais no solo está relacionada com sua classificação, pH, natureza dos elementos químicos, microrganismos e matéria orgânica. Bertol et al. (2011) avaliaram efeito da adubação mineral e orgânica sobre a mobilidade dos elementos químicos em Latossolos, tendo o solo tratado com adubo orgânico uma menor mobilidade de K, Ca e Mg devido a uma maior ocupação das cargas dos colóides do solo.

As reações de sorção e dessorção são os processos controladores da disponibilidade e lixiviação de metais. A disponibilidade dos metais no solo pode ser classificada de acordo com o quadro 2 (ROCA, 2010).

Quadro 2- Formas de retenção dos metais no solo e seu grau de disponibilidade.

Formas de retenção dos metais pesados no solo	Disponibilidade
Íons na solução do solo	Prontamente disponível
Íons em complexos orgânicos e inorgânicos trocáveis	Disponível
Metais quelados ou complexados por componentes orgânicos	Pouco disponível
Metal precipitado ou coprecipitado	Disponível caso ocorra mudança química
Incorporação em matriz biológica	Disponível após decomposição
Metal na estrutura do mineral	Disponível após alteração mineral

Fonte: Roca (2010).

Uma vez ligados ao solo, os metais podem ser removidos por escoamento superficial e contaminar as águas superficiais de riachos, sendo depositados como sedimentos de fundo nas áreas de acumulação após drenagem. Chernova et al. (2015) avaliaram a contaminação de águas superficiais com Ni, Cu, Zn, Cd e Pb a partir dos sedimentos de fundo, sendo encontradas concentrações anômalas devido à presença das atividades de mineração na região.

A possível biodisponibilidade elevada de metais em sedimentos de fundo promove a contaminação das águas, produzindo impactos negativos para o desenvolvimento dos organismos vivos presentes (ZHANG et al., 2017; JI et al., 2019). El-Amier et al. (2017) relataram que os sedimentos de fundo funcionam como uma importante fonte de poluentes, como os metais, podendo ser acumulados pelos organismos aquáticos. Dentre as fontes poluidoras responsáveis pela presença de metais nos sedimentos de fundo, os resíduos agrícolas (fertilizantes e pesticidas) dispostos em solos são as maiores e merecem a devida atenção.

Ambas as avaliações da contaminação no solo e no sedimento de fundo podem ser realizadas a partir da aplicação de índices. Li et al. (2019) avaliaram a contaminação dos solos utilizando o modelo do índice de geoacumulação (Igeo), definido como uma razão do metal e seu valor de referência multiplicado pelo $\log_2$, em uma escala de 0 (sem contaminação) a $\geq 5,6$ (contaminação extrema). O Igeo também foi aplicado por Aung et al. (2019) para avaliação da poluição por metais em sedimentos de fundo, sendo realizada uma multiplicação do $\log_2$ e valor obtido na mostra, dividido pelo valor obtido da multiplicação entre o valor de referência

do metal na crosta terrestre e constante (1,5). O índice de poluição foi empregado para avaliação da poluição por metais pesados em solos por Chen et al. (2005), sendo uma razão entre o valor da concentração do MP e seu valor de referência, tendo uma escala de $IP < 1$ (baixa poluição), $1 < IP < 3$ (poluição média) e $IP > 3$ (poluição alta). Um fator de contaminação foi aplicado nos estudos de Singh et al. (2017), sendo a razão entre o valor obtido do metal e seu respectivo valor na crosta terrestre.

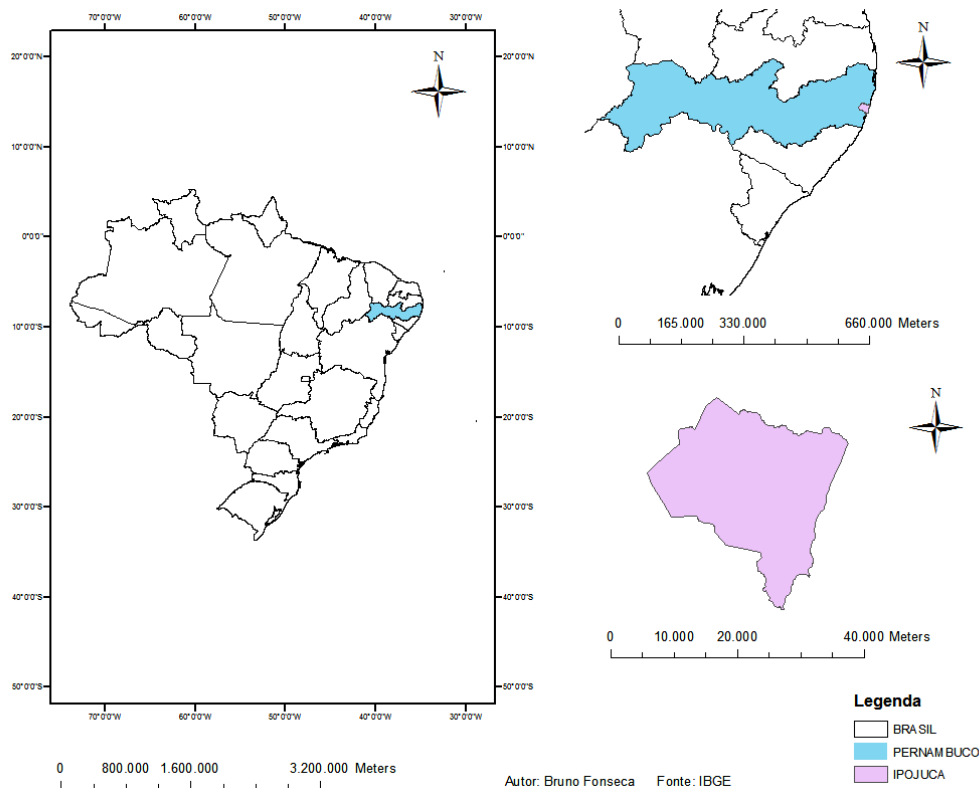
3 MATERIAL E MÉTODOS

Nesta seção serão apresentados os materiais e metodologias para execução do trabalho.

3.1 Área de estudo

A área de estudo está localizada na Zona da Mata Sul do Estado de Pernambuco, no município de Ipojuca (Figura 1). Segundo dados do governo estadual, o município, no ano de 2015, apresentou uma estimativa populacional de 91.341 habitantes. Em 2014, o município possuía 7.070 lavouras, tendo, no ano de 2013, uma participação de 9,21% no PIB do estado (BDE, 2016). Nos aspectos fisiográficos, o clima é do tipo tropical chuvoso, com verão seco, tendo uma vegetação predominante do tipo Florestas subperenifólia (CPRM, 2005). Os principais tipos de solos presentes na região são os Argissolos, Espodossolos, Latossolos e Neossolos (SRH/PE, 2010).

Figura 1- Localização da área de estudo no município de Ipojuca, Pernambuco, Brasil.



Fonte: O autor (2019).

A área estudada pertence a uma usina de cana-de-açúcar, a qual foi fundada no ano de 1889. Em 1929, o local possuía capacidade de processar 350 toneladas de cana e fabricar 2.000 litros de álcool em 22 horas (FUNDAJ, 2003). O tipo de solo do local é Argissolo, sendo caracterizado por um solo mineral não hidromórfico, tendo o horizonte B textural com características distintas dos horizontes superficiais. Na região, os Argissolos que ocorrem em sua maioria são amarelos e /ou vermelhos- amarelos, distróficos, com acidez oscilante de moderada a alta e baixa fertilidade natural (SRH/PE, 2010).

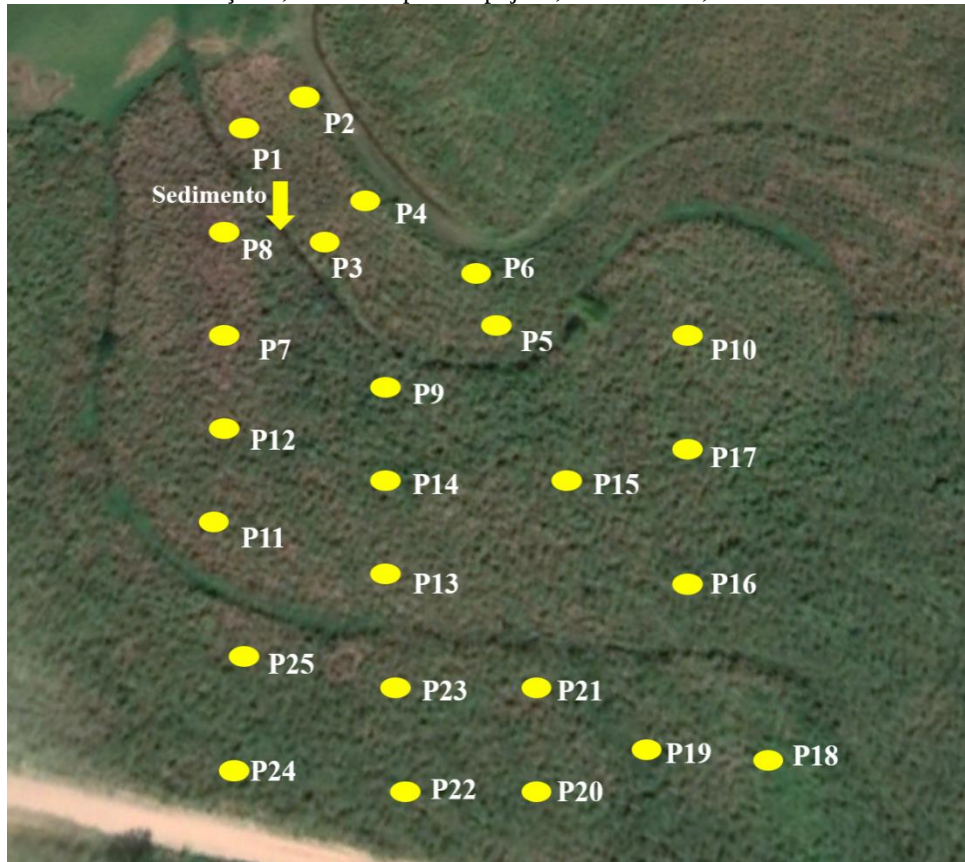
O fertilizante utilizado para produção é do tipo MAP, sendo realizada a aplicação duas vezes ao ano (250 kg no plantio e 500 kg na cana soca), possuindo um histórico de uso em 100 anos. Com relação ao ciclo da cana, o local realiza a plantação após 12 meses da última colheita (cana planta), estando durante o período de coleta deste estudo no 2º ciclo da cana soqueira. A aplicação de fertilizante foi realizada no mês de outubro de 2018, tendo sido realizada as coletas nos meses de novembro e dezembro de 2018.

3.2 Amostragem do solo

Para a amostragem de solo, uma área de 11.595,95 m² foi selecionada por ter sido a última a receber fertilização fosfatada antes do período da coleta, sendo escolhidos pontos nas linhas de cultivo (25 pontos), com distância aproximada de 20 metros para cada ponto e classificados nas diferentes elevações do terreno (Figura 2). Em todos os pontos foram obtidas amostras simples de solonas profundidades 0-10 cm (Figura 3) e 10-30 cm (Figura 4) independentemente, utilizando um trado tipo sonda da Sondaterra, totalizando 50 amostras. A Tabela 1 mostra a elevação do terreno nos locais de amostragem, indicando que as amostras foram coletadas em nível, enquanto a Tabela 2 mostra as coordenadas geográficas dos pontos amostrais. As coordenadas geográficas foram obtidas utilizando o Google Maps, bem como, as elevações do terreno foram observadas utilizando Google Earth.

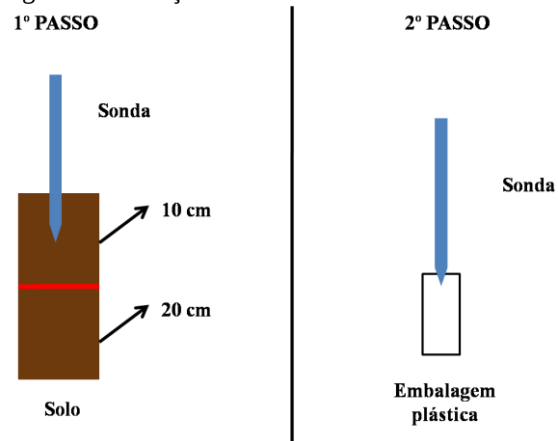
Uma observação importante constada na área estudada é a inclinação do terreno. Os pontos 1,2,3,4,5 e 6 estão localizados numa área ígreme. Os pontos 18,19,20,21,22,23,24,25 estão inseridos em um espaço levemente íngreme, ao qual, os demais estão localizados em uma área plana do terreno. Devido a respectivas características, amostras compostas (n=3) foram obtidas nas três diferentes inclinações do local de estudo para caracterização físico-química.

Figura 2- Distribuição dos pontos para obtenção das amostras de solo e perfil de sedimento na área de cultivo de cana-de-açúcar, no município de Ipojuca, Pernambuco, Brasil.



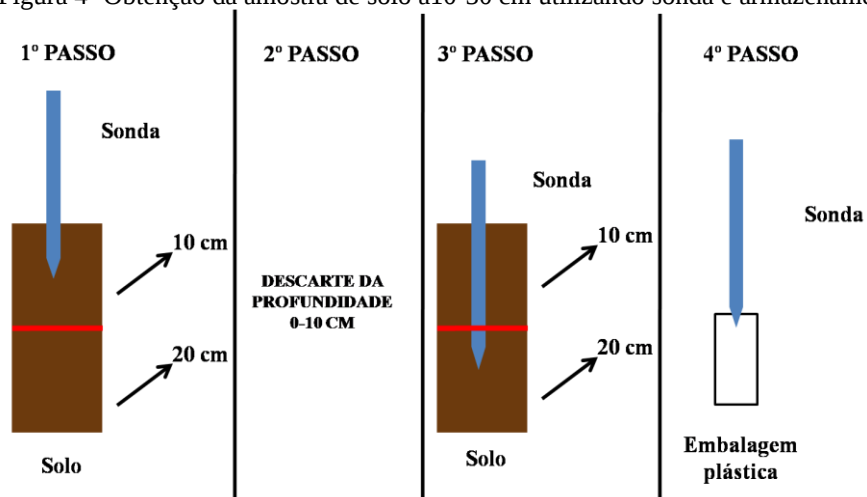
Fonte: O autor (2019).

Figura 3- Obtenção da amostra de solo a 0-10 cm utilizando sonda e armazenamento em embalagem plástica.



Fonte: O autor (2019).

Figura 4- Obtenção da amostra de solo a 10-30 cm utilizando sonda e armazenamento em embalagem plástica.



Fonte: O autor (2019).

Tabela 1- Elevação do terreno para cada ponto coletado em metros (m) nas linhas de cultivo da área de estudo.

Ponto	Elevação (m)	Ponto	Elevação (m)	Ponto	Elevação (m)	Ponto	Elevação (m)
P1	12	P8	12	P15	13	P22	14
P2	12	P9	13	P16	14	P23	14
P3	12	P10	13	P17	13	P24	14
P4	12	P11	13	P18	14	P25	14
P5	12	P12	13	P19	14		
P6	12	P13	13	P20	14		
P7	13	P14	13	P21	14		

Fonte: O autor (2019).

Tabela 2- Coordenadas geográficas dos pontos de coleta das amostras de solo.

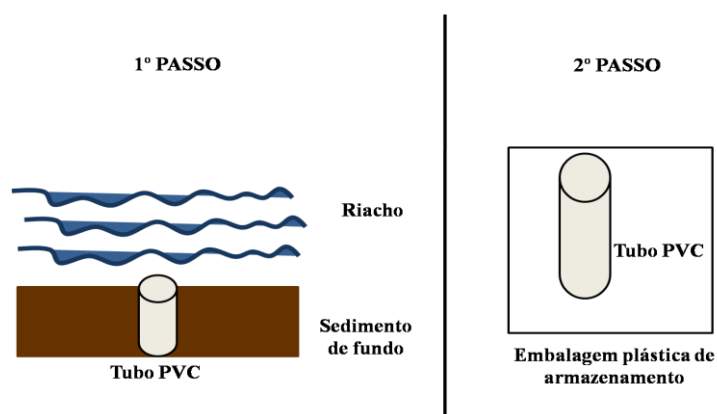
Pontos	Latitude	Longitude	Pontos	Latitude	Longitude
P1	8°23'57.90"S	35°2'38.46"O	P14	8°23'55.77"S	35°2'38.91"O
P2	8°23'58.04"S	35°2'38.94"O	P15	8°23'55.56"S	35°2'39.15"O
P3	8°23'57.25"S	35°2'38.70"O	P16	8°23'55.00"S	35°2'39.33"O
P4	8°23'57.57"S	35°2'39.09"O	P17	8°23'55.29"S	35°2'39.59"O
P5	8°23'56.82"S	35°2'39.43"O	P18	8°23'54.77"S	35°2'37.73"O
P6	8°23'57.20"S	35°2'39.64"O	P19	8°23'55.38"S	35°2'37.39"O
P7	8°23'56.17"S	35°2'38.86"O	P20	8°23'55.82"S	35°2'36.76"O
P8	8°23'56.38"S	35°2'39.04"O	P21	8°23'55.90"S	35°2'37.01"O
P9	8°23'55.94"S	35°2'39.09"O	P22	8°23'56.21"S	35°2'36.22"O
P10	8°23'55.84"S	35°2'39.60"O	P23	8°23'56.46"S	35°2'36.60"O
P11	8°23'55.83"S	35°2'38.49"O	P24	8°23'56.74"S	35°2'35.85"O
P12	8°23'55.97"S	35°2'38.67"O	P25	8°23'56.89"S	35°2'36.13"O
P13	8°23'55.56"S	35°2'38.68"O	Perfil de Sedimento	8°23'57.5"S	35°2'38.4"O

Fonte: O autor (2019).

3.3 Amostragem de sedimento de fundo

Para fins de avaliação do carreamento de metais por escoamento superficial e subsuperficial e possível contaminação de água superficial em curso hídrico próximo, um perfil de sedimento de fundo (26 cm), utilizando cano de PVC, foi obtido em um canal de drenagem da área de estudo. O ponto foi selecionado a partir da observação de um maior acúmulo de sedimento advindo das áreas de cultivo. O perfil foi dividido em sete camadas para posterior análise (Figura 5).

Figura 5- Ilustração da amostragem de sedimento do canal de drenagem utilizando tubo de PVC para obtenção das amostras e posterior armazenamento em embalagem plástica.



Fonte: O autor (2019).

3.4 Preparação das amostras

O material obtido após realização da coleta foi transportado ao Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste- CRCN/NE para secagem em estufa à 60 °C até obtenção de peso constante. Posteriormente, as amostras foram cominuídas em almofariz e pistilo até tamanho de partículas de 0,5 mm. A caracterização físico-química foi realizada de acordo com o manual da EMBRAPA (2017).

3.5 Preparação química (digestão) das amostras

Porções analíticas de aproximadamente 0,1g foram transferidas para tubos de teflon com capacidade de 30 mL, adicionando-se 9 mL de HNO₃ (ácido nítrico) concentrado P.A. destilado para evitar a contaminação das soluções das amostras com elementos químicos. Os frascos de digestão foram vedados, agitados manualmente e levados a banho de ultrassom com aquecimento de 100 °C durante 30 minutos para a realização da pré-digestão (FERREIRA, 2016). Após este procedimento, as seguintes etapas foram realizadas para a obtenção da solução das amostras:

- Abertura dos tubos, retirando a pressão interna e posterior vedação;
- Aquecimento das soluções em forno digestor micro-ondas com ciclo pré-programado para atingir a temperatura de 175 °C durante 20 minutos;

- Filtragem utilizando papel de filtro quantitativo (filtragem lenta) e armazenamento da solução em tubos estéreis,
- Adição de água ultrapura até completar o volume de 50 mL.

3.6 Análises químicas

3.6.1 Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS)

A determinação de Ce (cério), Dy (disprósio), Er (érbio), Eu (európio), Gd (gadolínio), Ho (hólmio), Lu (lutécio), Nd (neodímio), Pr (praseodímio), Sm (samário), Tb (térbio), Yb (Itérbio), Mo (molibidênio), Cd (cádmio), Pb (chumbo), Th (tório) e U (urânio) foi realizada por ICP-MS. O equipamento NexION 300 ICP- MS, Perkin Elmer SCIEX (Figura 6) foi utilizado para a análise. Curvas analíticas multielementares foram confeccionadas a partir de soluções-padrão (Merck) de 1.000 mg L^{-1} com as concentrações conhecidas para cada elemento químico determinado.

Figura 6- Espectrômetro NexION 300 ICP- MS, Perkin Elmer SCIEX.



Fonte: O autor (2019).

Após a obtenção dos resultados dos analitos, as concentrações dos elementos químicos nas amostras e materiais de referência foram copiladas em programa de computador

Microsoft Excel 2007[®] para estimativa das incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança.

3.6.2 Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (GFAAS)

A determinação de As (arsênio) nas amostras foi realizada utilizando o Espectrômetro de Absorção Atômica Agilent modelo AA240Z (correção Zeeman) com forno de grafite Agilent modelo GTA 120 (Figura 7). A preparação da curva de calibração foi realizada com solução padrão (Merck) com concentração conhecida do elemento químico. A obtenção dos resultados e estimativa de incerteza foi realizada como descrito na Seção 3.6.1.

Figura 7- Espectrômetro de Absorção Atômica com Forno Grafite.



Fonte: O autor (2019).

3.7 Comparação com valores de referência, índices de contaminação e modelos de distribuição de ETRs

Os dados obtidos nas amostras de solo foram comparados com os valores de referência da Instrução Normativa publicada pela CPRH (2004) para elementos químicos tóxicos, com os valores obtidos por Silva et al. (2016) para os elementos químicos terras raras e Ferreira (2016) para os radionuclídeos (Tabela 3).

Tabela 3- Valores de referência de solo para equiparação dos dados obtidos das mostras de solo analisadas no presente estudo.

Analito	Categoria	Valores de referência (mg kg ⁻¹)	Referência
Molibdênio- Mo	Nutriente	0,5	
Arsênio- As		0,6	CPRH
Cádmio- Cd	Tóxicos	0,5	(2004)
Chumbo- Pb		13	
Cério- Ce		43,48	
Praseodímio- Pr		9,61	
Neodímio- Nd		17,7	
Samário- Sm		3,37	
Európio- Eu		0,6	
Gadolínio- Gd		2,32	Silva et al.
Itérbio- Yb	ETRs	0,67	(2016)
Lutécio- Lu		0,05	
Disprósio- Dy		0,93	
Érbio- Er		0,59	
Hólmio- Ho		0,17	
Térbio- Tb		0,5	
Tório- Th		12	Ferreira
Urânio- U	Radionuclídeos	2	(2016)

Fonte: O autor (2019).

O índice de contaminação foi calculado a partir dos valores da concentração do elemento químico determinados nos solos e aqueles de referência a partir da fórmula estabelecida por Chen et al. (2005), sendo classificado como:

- $IC \leq 1$ (baixa contaminação);
- $1 < IC \leq 3$ (contaminação média),
- $IC > 3$ (alta contaminação).

Para as amostras de sedimento de fundo, a contaminação foi avaliada pelo índice de geoacumulação (Igeo), utilizado originalmente por Mullher (1969) e aplicado nos estudos de Aung et al. (2019), de acordo com a respectiva equação:

$$I_{geo} = \log_2 C_n / (1,5 \times B_n) \quad (1)$$

Em que, C_n é a concentração obtida nas amostras de sedimento e B_n é a média de referência de sedimento argiloso de fundo (TUREKIAN; WEDEPOHL, 1961). Os resultados obtidos foram classificados em:

- <0 (praticamente não contaminado);
- Entre 0 e 1 (não contaminado a moderadamente contaminado);
- Entre 1 e 2 (moderadamente contaminado);
- Entre 2 e 3 (moderadamente a fortemente contaminado);
- Entre 3 e 4 (fortemente contaminado);
- Entre 4 e 5 (fortemente a extremamente contaminado),
- >5 (extremamente contaminado).

Para os ETRs do solo, modelos de distribuição foram obtidos através da normalização dos resultados de acordo com Figueiredo (1985). O procedimento consiste na razão entre os valores obtidos nas amostras e as concentrações de ETRs em condrito carbonáceo do tipo C1 de acordo com Korotev (1996). Para elaboração do gráfico normalizado, os dados das duas diferentes camadas de solo foram comparados com os valores de solo de Mata Atlântica, em estudo realizado por Silva Filho (2018).

3.8 Análise estatística

A avaliação da normalidade dos dados foi realizada a partir da aplicação do teste de Shapiro-Wilk, em que as variáveis cujos valores de p -valor foram inferiores a 0,05 foram aplicadas a transformação para aproximar a distribuição da normalidade. ANOVA foram aplicadas para avaliação das diferenças significativas entre as profundidades de solo.

A análise de componentes principais (PCA) foi aplicada considerando-se as concentrações dos elementos químicos (As, Ce, Gd, Mo, Pb e U), pH e os valores de fósforo para as amostras de solo coletadas nas elevações do terreno. Diferentes inclinações do terreno podem afetar a mobilidade dos elementos químicos. Cd e a grande parte dos lantanídeos foram desconsideradas na análise estatística devido ao fato de que as

concentrações do primeiro elemento químico estiveram menores que a concentração mínima determinável de $0,003 \text{ mg kg}^{-1}$, enquanto que os lantanóides possuem alta correlação entre si, por isso, foram escolhidos, apenas, Ce e Gd para representar os lantanóides leves, que seriam os mais passíveis de mudanças na biodisponibilidade.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados e discussão dos dados obtidos no presente estudo.

4.1 Caracterização físico-química do solo

A análise físico-química do solo foi realizada, de acordo com os pontos amostrados nas respectivas linhas de cultivo, que são localizadas paralelamente às curvas de nível, por isso, optou-se por verificar as diferenças entre as amostras de cada linha de cultivo (altitude de 12 m, 13 m, 14m). As diferenças obtidas no pH estiveram relacionadas com as linhas de cultivo e possivelmente ao grau de inclinação do terreno, pois o menor valor foi encontrado para a linha de 12 m de altitude, que possui inclinação maior. Provavelmente, a calagem pode ter sido menos eficiente na área com menor inclinação do terreno. As concentrações de P obtidas estiveram entre 7 e 80 mg dm⁻³. Resultados obtidos nos estudos de Erthal et al. (2010) em Argissolos foram inferiores com relação ao respectivo elemento químico, tendo sido obtida uma concentração de 3,3 mg dm⁻³, bem como nos estudos de Monteiro et al. (2006), reportando uma concentração entre 1 e 2 mg dm⁻³. Os resultados obtidos ratificaram a influência do adubo nas características químicas do solo na área de estudo (Tabela 4).

Tabela 4- Caracterização físico-química do solo da área de estudo de cana de açúcar com aplicação de fertilizante fosfatado monoamônio (MAP) em longo período (100 anos).

Elevação do terreno	pH (água) 1:2,5	Ca	Mg	Al	Na	K	P	C.O.
		cmolc dm ⁻³					mg dm ⁻³	g kg ⁻¹
12m	4,7	1,62	1,25	1,19	0,08	0,13	7	17,68
13m	5,8	7,5	1,16	0	0,05	0,04	80	26,98
14m	5,3	5,81	0,98	0,14	0,08	0,11	28	13,66
Elevação do terreno	M.O. g kg ⁻¹	H+Al cmolc dm ⁻³	D.P. kg dm ⁻³	Areia	Silte	Argila	Classificação Textural	
				%				
12m	30,48	9,12	2,2	42	17,7	40,28	Argiloso	
13m	46,51	5,85	2,4	51	19,7	29,33	Franco Argilo Arenoso	
14m	23,55	5,89	2,3	39,8	21,9	38,33	Franco Argiloso	

pH: potencial hidrogeniônico; Ca: cálcio; Mg: magnésio; Al: alumínio; Na: sódio; K: potássio; P: fósforo; C.O.: carbono orgânico; M.O.: matéria orgânica; H+ Al: hidrogênio + alumínio; D.P.: densidade de partículas; C.T. classificação textural.

A soma de bases (SB) foi 3 $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ para a elevação do terreno em 12 m, 8,7 $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ para 13 m e 6,9 $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ para 14 m. A capacidade de troca catiônica (CTC) efetiva foi 4,19 $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ (12 m), 8,7 $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ (13 m) e 7,04 $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ (14 m). A saturação por base foi 24,75 % (12 m), 59,79 % (13 m) e 53,94 % (14 m). De acordo com os requisitos de fertilidade de solo de Ronquim (2010), as altitudes de 13 e 14 m reportam um melhor nível de fertilidade, por apresentar um percentual superior a 50% de SB.

Nos aspectos físicos, o solo é caracterizado quanto a sua textura como Argilosa (12 m), Franco Arenoso Argiloso (13 m) e Franco Argilosa (14 m). Os valores de densidade de partículas (DP) foram similares entre as linhas. Monteiro et al. (2010) relataram que no presente estudo, pode observar que os valores de M.O. não foram influenciados pelos resultados de DP.

4.2 Análise de variância – ANOVA

A aplicação da análise de variância aos dados das concentrações dos elementos químicos indicou que, em nível de 95% de confiança, não foram encontradas diferenças entre as profundidades 0-10 cm e 10-30 cm (Tabela 7). Desse modo, na Tabela 7, são apresentados os valores médios, de média geométrica, mínimos, máximos, de coeficiente de variação e número de amostras analisadas para os elementos químicos determinados nos solos nas duas profundidades. Como requisito da ANOVA, foi testada a normalidade dos resíduos após a aplicação aos dados transformados (transformação = logaritmo) conforme mostra a Tabela 5. Após o procedimento, os valores de p foram iguais ou superiores a 0,05, em que se obteve uma significância de 95% dos dados, comprovando a normalidade dos resíduos.

No solo, os valores de CV% obtidos demonstraram variabilidade considerável para as concentrações de cada elemento químico estudado, numa escala de 28 a 112%, apresentando que a área analisada possui heterogeneidade de valores entre os pontos coletados. Menores diferenças de concentração foram obtidas para Th e U (28 e 30%), tendo a maior para Cd.

Tabela 5- Valores médios, de média geométrica, mínimos, máximos, de coeficiente de variação e número de amostras analisadas para os elementos químicos determinados nos solos nas duas profundidades.

Elemento químico	Média	Média geométrica	Min	Max	CV%	n	Probabilidade	
							ANOVA	Resíduo
As	0,216	0,184	0,0348	0,609	56	50	0,75	0,39
Cd	0,00895	0,00692	0,00170	0,0709	112	50	0,35	0,08
Mo	0,0454	0,0393	0,010	0,100	50	50	0,84	0,11
Pb	7,41	6,93	2,65	13,4	36	50	0,19	0,16
Th	7,61	7,31	3,90	13,1	28	50	0,63	0,25
U	0,425	0,406	0,183	0,795	30	50	0,93	0,20
Ce	27,6	25,6	9,90	56,2	39	50	0,57	0,10
Pr	2,75	2,55	1,09	5,51	39	50	0,67	0,38
Nd	10,4	9,63	4,01	21,0	39	50	0,65	0,38
Sm	1,74	1,60	0,65	3,59	40	50	0,67	0,36
Eu	0,211	0,186	0,050	0,49	48	50	0,46	0,05
Gd	1,61	1,48	0,55	3,62	42	50	0,74	0,71
Tb	0,131	0,120	0,050	0,28	41	50	0,73	0,11
Dy	0,587	0,536	0,190	1,310	41	50	0,70	0,24
Ho	0,0674	0,0610	0,020	0,155	43	50	0,77	0,14
Er	0,151	0,136	0,040	0,350	44	50	0,84	0,20
Yb	0,0948	0,0846	0,022	0,222	46	50	0,94	0,47
Lu	0,0101	0,00876	0,00200	0,0240	51	50	0,98	0,22

Fonte: O autor (2019).

4.3 Contaminação dos solos devido à adubação química

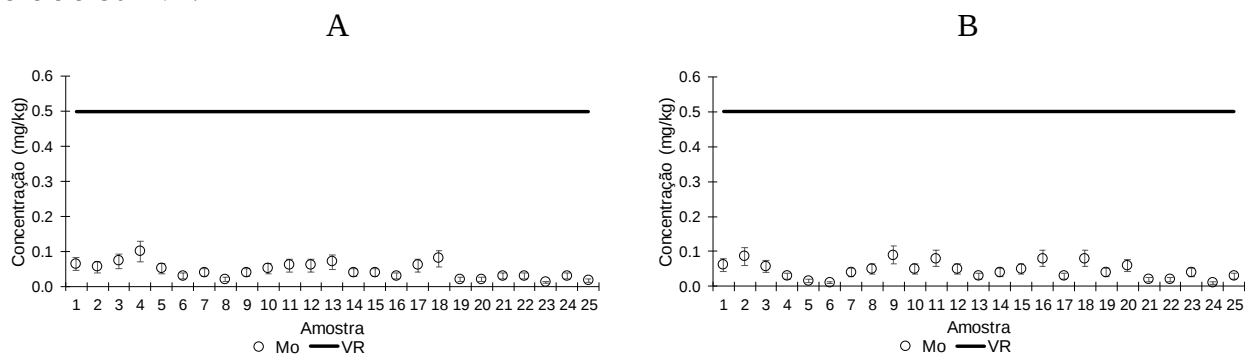
As concentrações de cada elemento químico determinado foram comparadas com os valores de referências (VR) para as duas diferentes profundidades analisadas no presente estudo. Em sua maioria, os metais da área sob cultivo de cana-de-açúcar mostraram concentrações inferiores ou semelhantes ao respectivo VR.

4.3.1 Elemento traço (Mo)

O molibdênio é um elemento químico de transição, existente em vários estágios de oxidação, variando de 0 a VI, sendo este último o mais encontrado em solos agrícolas (KAISER et al., 2005). O Mo é requerido pelas bactérias, auxiliando o processo de fixação do nitrogênio e para redução do nitrato em nitrito (WILLIAMS; SILVA, 2002). Na solução do solo, este elemento químico pode ser complexado por Na- sódio, K- potássio, Ca- cálcio e Mg- magnésio, sendo diminuída a quantidade do elemento químico ligados aos óxidos, tornando-se mais disponível para planta. A disponibilidade também aumenta com a elevação do pH (KAISER et al., 2005).

Nas cinquenta amostras analisadas de solo, os valores médios foram 0,045 mg kg⁻¹ para a profundidade 0-10 cm e 0,046 mg kg⁻¹ para a profundidade 10-30 cm. Os valores mínimos e máximos foram praticamente idênticos (0,010-0,010 mg kg⁻¹ e 0,100- 0,090 mg kg⁻¹) para as camadas 0-10 cm e 10-30 cm, respectivamente. Valores extremamente baixos foram encontrados para as concentrações disponíveis de Moneste estudo quando comparados com o valor de referência (Figura 8).

Figura 8- Comparação entre os valores obtidos para Mo nas profundidades 0-10 cm (A) e 10-30 cm (B) e o valor de referência – VR.



Fonte: O autor (2019).

Em solos cultivados da África Subsaariana, a média de Mo no solo foi 0,022 mg kg⁻¹, tendo uma concentração média extraível em argissolos (tipo de solo utilizada no presente estudo) de 0,018 mg kg⁻¹ (KESKINEN et al., 2019). Neste estudo, as concentrações foram superiores, em ambas profundidades, aos valores encontrados por Keskinen et al. (2019). Os autores destacam a influência dos fertilizantes em áreas de cultivo para o aumento das

concentrações de metais no solo, sendo os valores nessas áreas superiores em comparação a locais não cultivados.

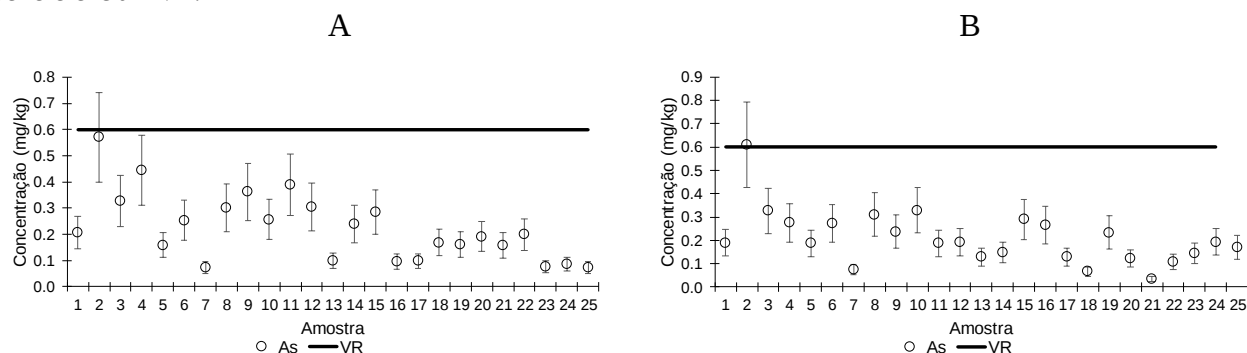
Em um estudo realizado com Feijão Caupi, a adição de superfosfato simples proporcionou menores concentrações de Mo nas sementes da cultura, estando este fator atrelado ao P devido ao fato desse fertilizante formar complexos polianiônicos com o molibdato, tornando o Mo menos disponível (TORQUATO, 2009). Carvalho et al. (2012) relata que os fertilizantes fosfatados são uma importante fonte de micronutrientes ao solo. Os autores corroboram os resultados neste trabalho, podendo-se afirmar que as concentrações obtidas foram influenciadas pela fertilização com MAP. Todavia, trabalhos sobre a influência de fertilizantes fosfatados no modo solo são escassos na literatura.

O Boletim Técnico 100 do Estado de São Paulo indica a concentração ideal de Mo em folhas de cana de açúcar entre 0,05 e 0,20 mg kg⁻¹ (SPIRONELLO et al., 1996). Os resultados obtidos aqui demonstraram que não ocorre, provavelmente, risco de toxicidade do Mo para as plantas.

4.3.2 Elementos tóxicos (As, Cd e Pb)

Para As, os valores médios obtidos foram 0,22 mg kg⁻¹ (0-10 cm) e 0,21mg kg⁻¹ (10-30 cm). Os valores mínimos e máximos obtidos foram 0,035-0,073mg kg⁻¹ e 0,570-0,609 mg kg⁻¹ nas respectivas profundidades de 0-10 e 10-30 cm. Em sua maioria, os pontos apresentaram valores menores que os valores de referência para arsênio (Figura 9). Apenas o ponto 2 apresentou valores próximos ao valor de referência de 0,6 mg kg⁻¹ para ambas as profundidades, indicando uma possível contaminação no solo.

Figura 9- Comparação entre os valores obtidos para As nas profundidades 0-10 cm (A) e 10-30 cm (B) e o valor de referência – VR.



Fonte: O autor (2019).

Os fertilizantes fosfatados apresentam concentrações de As, destacando-se o MAP com valor de aproximadamente 9 mg kg^{-1} . No Brasil, o teor médio de As em fertilizantes fosfatados é $6,6 \text{ mg kg}^{-1}$, sendo menor que a concentração média nos fertilizantes utilizados na China ($13,5 \text{ mg kg}^{-1}$), Estados Unidos ($10,5 \text{ mg kg}^{-1}$) e Europa ($7,6 \text{ mg kg}^{-1}$) (SILVA et al., 2017). As concentrações encontradas neste estudo podem estar sendo influenciadas pela adubação química para alguns pontos, independentemente da profundidade de amostragem do solo.

Em estudos realizados por Marwa et al. (2012), foram avaliadas as concentrações de As em áreas com fertilização mineral para o cultivo de trigo. Os resultados obtidos demonstraram inexistência de contaminação com As na área, embora os valores encontrados tivessem variado entre 0,02 e $14,66 \text{ mg kg}^{-1}$. Wang et al. (2018) avaliaram as concentrações de As em solos de cana-de-açúcar, tendo obtido valores médios de $18,74 \text{ mg kg}^{-1}$. Entretanto, a área de cultivo está a jusante de algumas minas de metais, cuja água utilizada na irrigação pode estar enriquecida nesse elemento químico.

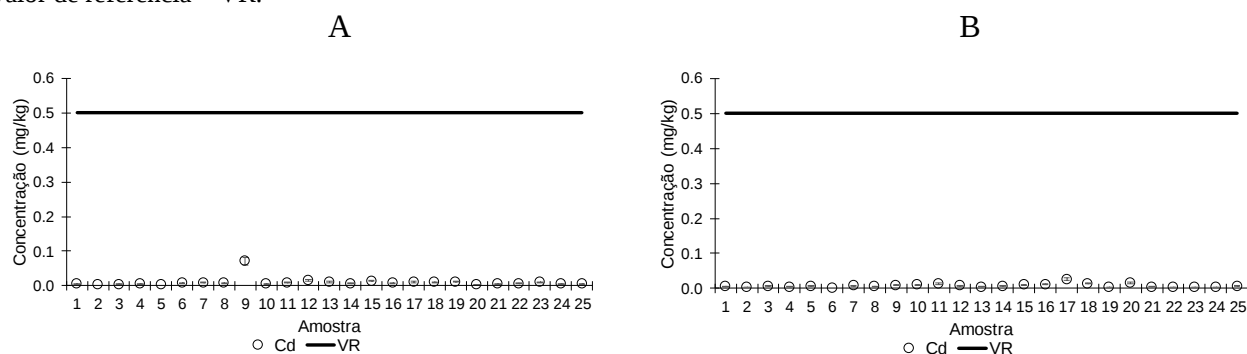
Na vegetação, Asé absorvido pelas culturas até concentrações menores que 1 mg kg^{-1} (INÁCIO et al., 2013). No tecido foliar, as concentrações de As são consideradas normais entre 1 e $1,7 \text{ mg kg}^{-1}$ (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). Os resultados obtidos enfatizaram que a área não possui nível crítico desse elemento químico, pois o solo não foi considerado fonte do elemento químico devido à maior concentração de $0,609 \text{ mg kg}^{-1}$ ser inferior ao limite que a planta pode adsorver. Contudo, não se pode descartar a possibilidade de absorção direta do elemento químico dos adubos aplicados nas áreas. Silva et al. (2017) relataram que os fertilizantes fosfatados, dentre eles o MAP, proporcionaram maiores adições

de As em solos do Brasil. Todavia, mesmo com a longa utilização do fertilizante, a contaminação por As não foi comprovada pelos autores.

As diferenças entre as concentrações de As dos pontos podem estar relacionadas com fósforo. Por possuírem similaridade química, arsenatos e fosfatos competem entre si pelos sítios de adsorção do solo ou por ligações disponíveis, tendo a mobilidade do As afetada pelo P em solo (HYPOLITO, 2001). Trabalhos sobre a distribuição de As em áreas de cana-de-açúcar são escassos na literatura.

As concentrações de Cd apresentaram valores bastante inferiores ao valor de referência (Figura 10), obtendo-se média de $0,010 \text{ mg kg}^{-1}$ para a profundidade de 0-10 cm e $0,008 \text{ mg kg}^{-1}$ para a profundidade 10-30 cm.

Figura 10- Comparação entre os valores obtidos para Cd nas profundidades 0-10 cm (A) e 10-30 cm (B) e o valor de referência – VR.



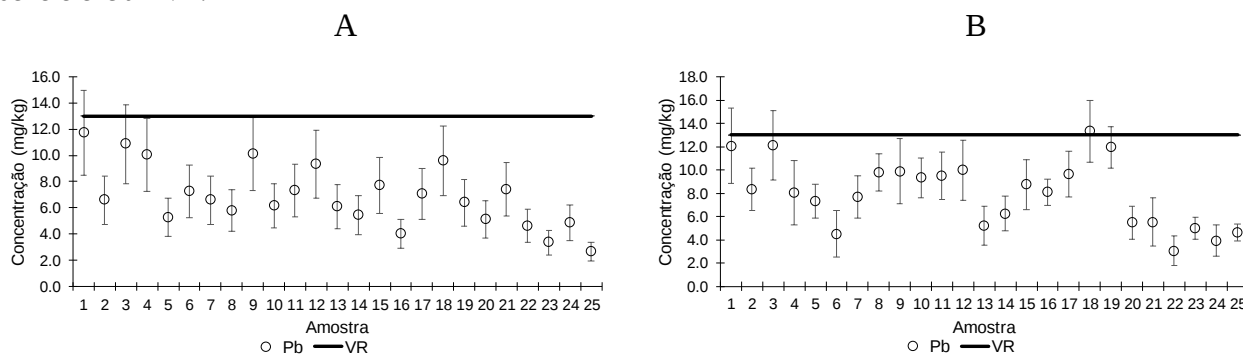
Fonte: O autor (2019).

A influência da adubação fosfatada nas concentrações de Cd no solo foi estudada por Ramalho et al. (1999) durante 25 anos para o cultivo de cana de açúcar, demonstrando um enriquecimento do respectivo metal no solo. As concentrações de Cd em áreas com adubação química variaram de $0,66$ a $1,33 \text{ mg kg}^{-1}$ em comparação com a área controle cujos valores estiveram entre $0,50$ e $1,16 \text{ mg kg}^{-1}$. Neste trabalho, as concentrações deste elemento químico foram inferiores aos dados obtidos por Ramalho et al. (1999) sem variação quanto à profundidade dos solos. De acordo com Kabata-Pendias e Pendias (2001), são consideradas normais em tecidos vegetais as concentrações de Cd no intervalo $>1 \leq 7 \text{ mg kg}^{-1}$. Desse modo, os solos da área estudada não apresentam fonte expressiva desse elemento químico, de acordo com a fração extraível para as plantas cultivadas.

Os valores de Pb para as amostras de solos nas duas profundidades aproximaram-se ao valor de referência (Figura 11). De fato, as médias $6,85 \text{ mg kg}^{-1}$ para a profundidade 0-10 cm

e $7,98 \text{ mg kg}^{-1}$ na profundidade 10-30 cm foram elevadas dentre todos os elementos químicos tóxicos avaliadas.

Figura 11- Comparação entre os valores obtidos para Pb nas profundidades 0-10 cm (A) e 10-30 cm (B) e o valor de referência – VR.



Fonte: O autor (2019).

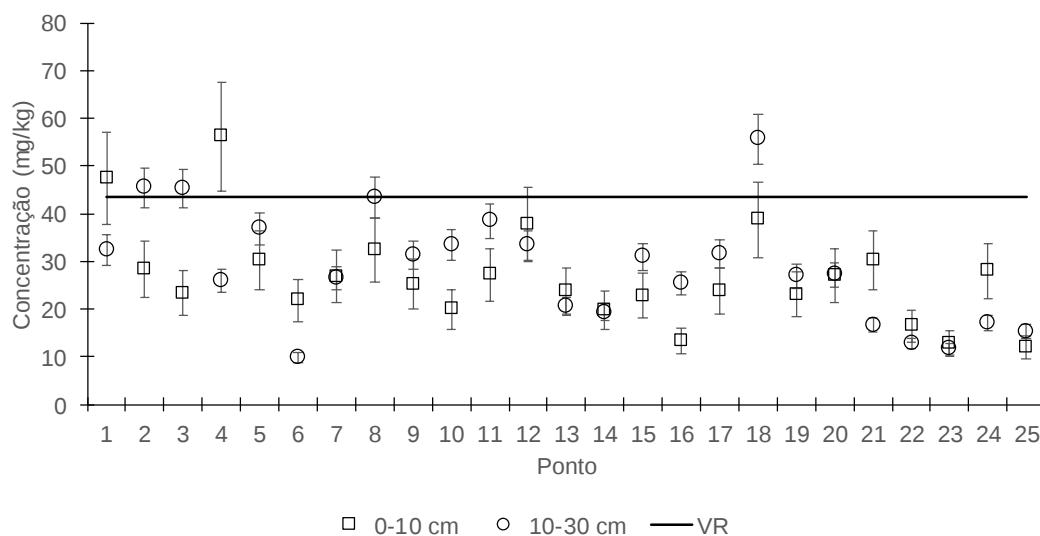
O estudo realizado por Mendes et al. (2006) demonstrou que as concentrações de Pb em fertilizantes fosfatados foram superiores em comparação a Cd. Thomas et al. (2012) observaram que o aumento da quantidade de fertilizante fosfatado não implica grandemente em elevação das concentrações de Pb no solo, estando o aumento relacionado a uma maior imobilização do respectivo metal no solo.

Pb apresenta, segundo Sharma e Dubey (2005), um efeito como poluente no solo na faixa entre 400 e 800 mg kg^{-1} . Contudo, as plantas apresentam uma inibição no crescimento com a concentração acima de 10 mg kg^{-1} no solo, causando danos aos microtúbulos das plantas ou vazamento de íons de K nas células radiculares. No presente estudo, diversos valores mostraram-se superiores a 10 mg kg^{-1} (Figura 11), demonstrando que Pb tem potencial para ocasionar problemas para o desenvolvimento da cana-de-açúcar. Kabata-Pendias e Pendias (2001) indicaram que a média de Pb em alimentos seria na faixa de $0,47 \text{ mg kg}^{-1}$ a $2,5 \text{ mg kg}^{-1}$ em gramíneas, bem como, o respectivo metal não possui um sistema fácil de translocação até a parte superior da planta. Como o presente trabalho determinou concentrações extraíveis, o solo da área de estudo pode fornecer valores superiores de Pb, ocasionando provavelmente impactos negativos à saúde humana, pois uma concentração de $0,025 \text{ mg kg}^{-1}$ é considerada tolerável para ingestão humana (WHO, 2010).

4.3.3 Elementos terras raras - ETRs

A figura 12 mostra a comparação entre os valores de Ce para as profundidades de solos amostradas, em que 5 pontos amostrais apresentaram valores acima do valor de referência. Para Ce, foram encontradas concentrações médias de $26,74 \text{ mg kg}^{-1}$ na profundidade de 0-10 cm e $29,08 \text{ mg kg}^{-1}$ na profundidade de 10-30 cm.

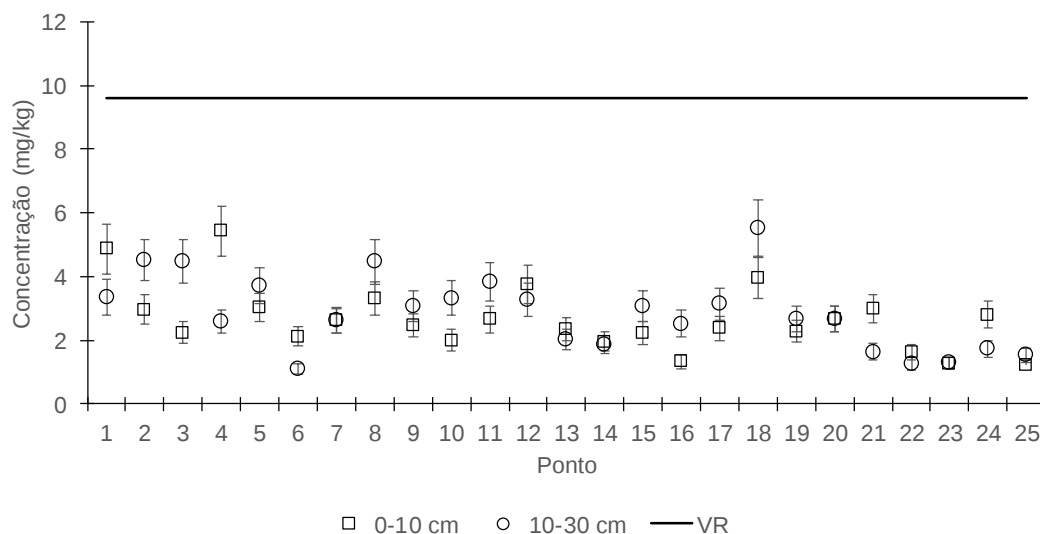
Figura 12- Comparação entre os valores obtidos para Ce nas profundidades 0-10 cm e 10-30 cm e o valor de referência – VR.



Fonte: O autor (2019).

Diferentemente de Ce, Pr apresentou valores inferiores ao valor de referência para todos os pontos amostrais (Figura 13). Valores médios de $2,65 \text{ mg kg}^{-1}$ na camada 0-10 cm e de $2,90 \text{ mg kg}^{-1}$ para a camada de 10-30 cm foram determinados. Os valores mínimos obtidos foram $1,20 \text{ mg kg}^{-1}$ (0-10 cm) e $1,09 \text{ mg kg}^{-1}$ (10-30 cm), tendo os seus valores máximos na ordem de $5,43 \text{ mg kg}^{-1}$ (0-10 cm) e $5,51 \text{ mg kg}^{-1}$ (10-30 cm).

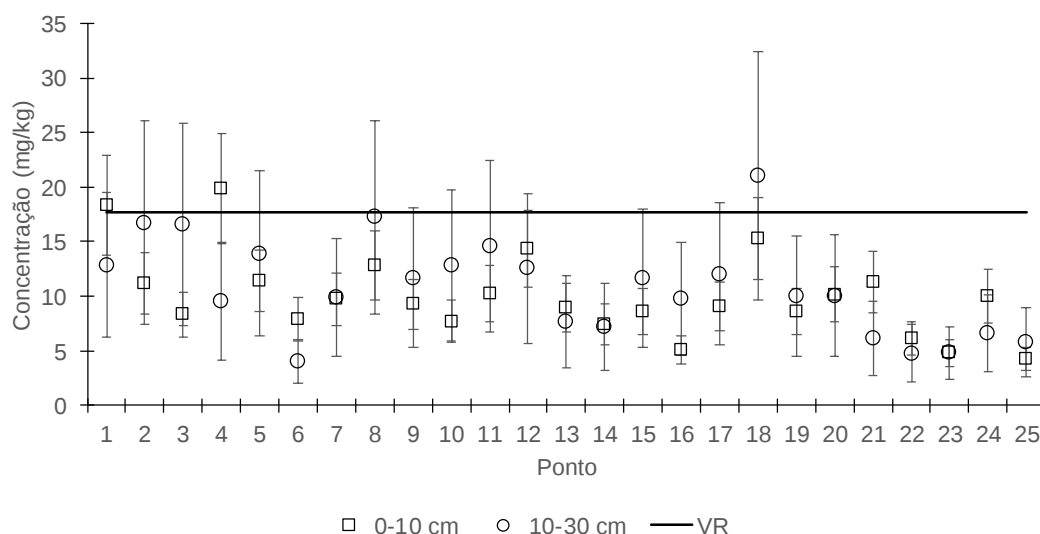
Figura 13- Comparação entre os valores obtidos para Pr nas profundidades 0-10 cm e 10-30 cm e o valor de referência – VR.



Fonte: O autor (2019).

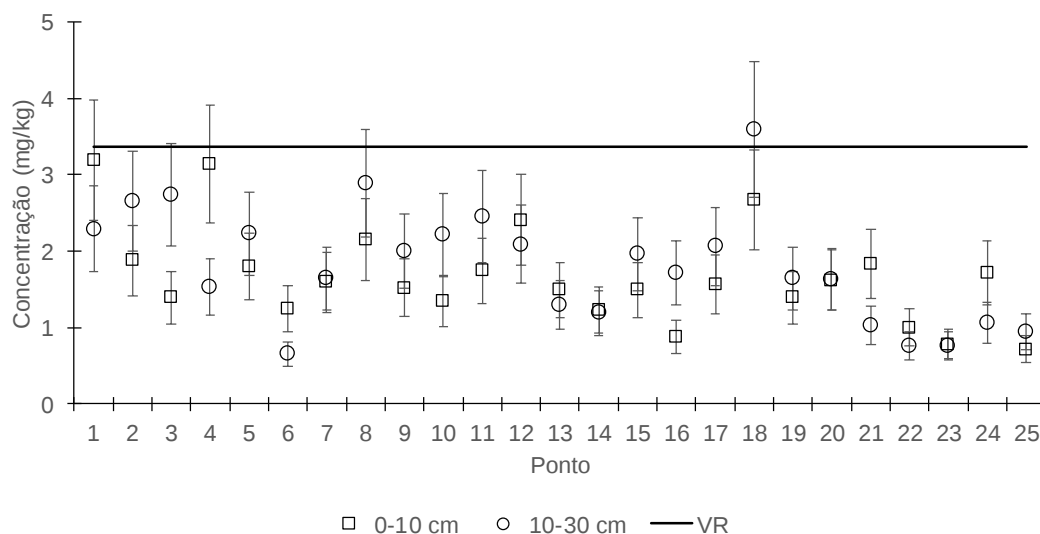
Ambos os ETRs Nd e Sm apresentaram concentrações acima dos valores de referência em alguns pontos, de acordo com as figuras 14 e 15. Nd apresentou concentrações médias na profundidade 0-10 cm de $10,0 \text{ mg kg}^{-1}$ e $11,0 \text{ mg kg}^{-1}$ na profundidade de 10-30 cm, enquanto, para Sm, concentrações médias de $1,67 \text{ mg kg}^{-1}$ (0-10 cm) e $1,83 \text{ mg kg}^{-1}$ (10-30 cm) foram encontradas. Os valores mínimos obtidos foram $0,71 \text{ mg kg}^{-1}$ (0-10 cm) e $0,65 \text{ mg kg}^{-1}$ (10-30 cm), sendo os valores máximos $3,19 \text{ mg kg}^{-1}$ (0-10 cm) e $3,59 \text{ mg kg}^{-1}$ (10-30 cm).

Figura 14- Comparação entre os valores obtidos para Nd nas profundidades 0-10 cm e 10-30 cm e o valor de referência – VR.



Fonte: O autor (2019).

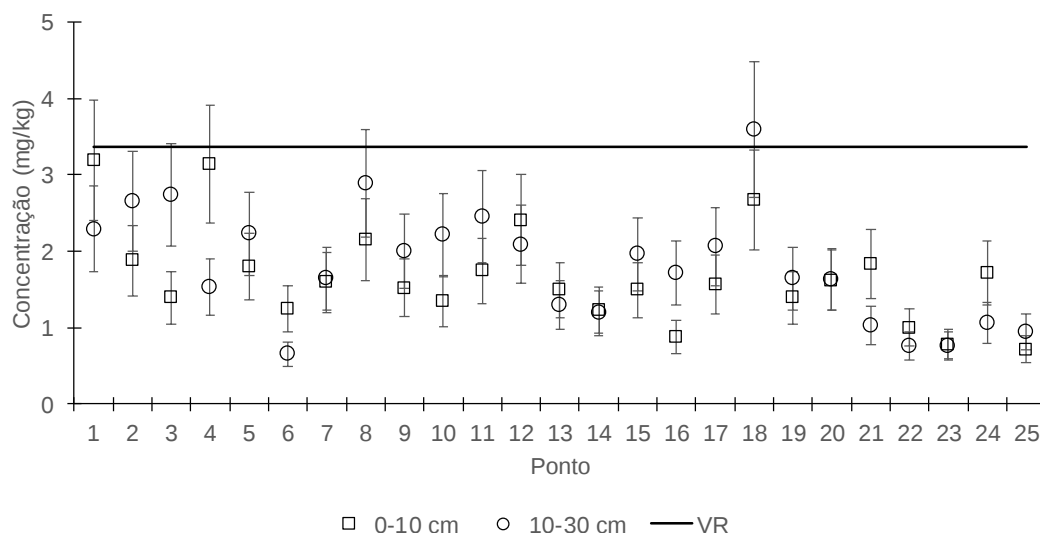
Figura 15- Comparação entre os valores obtidos para Sm nas profundidades 0-10 cm e 10-30 cm e o valor de referência – VR.



Fonte: O autor (2019).

As concentrações de Eu estiveram abaixo do valor de referência (Figura 16) com valores médios na camada 0-10 cm de $0,20 \text{ mg kg}^{-1}$ e $0,22 \text{ mg kg}^{-1}$ para a camada de 10-30 cm. Os valores mínimos obtidos foram $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$ (0-10 cm) e $0,06 \text{ mg kg}^{-1}$ (10-30 cm). As concentrações máximas foram $0,43 \text{ mg kg}^{-1}$ (0-10 cm) e $0,49 \text{ mg kg}^{-1}$ (10-30 cm).

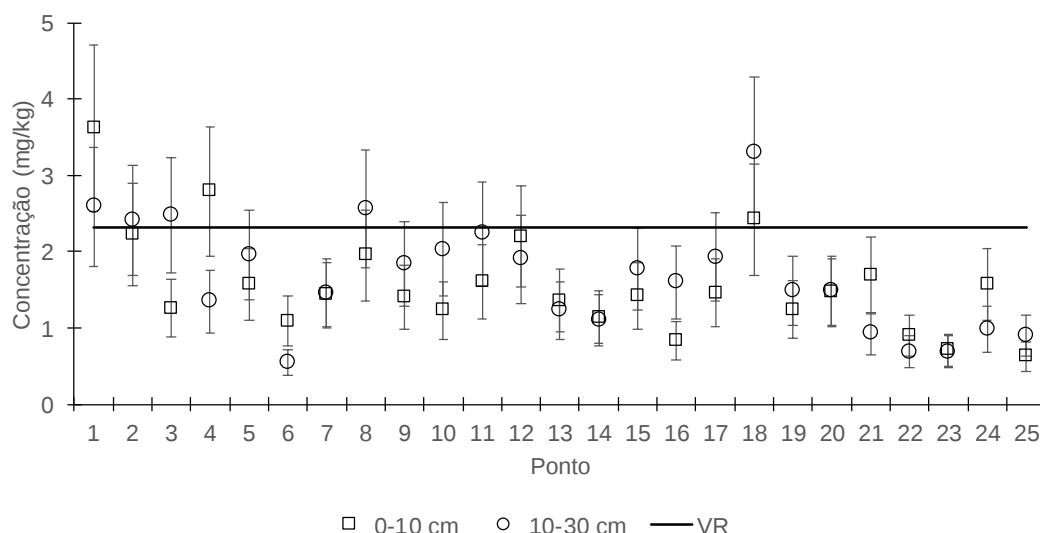
Figura 16- Comparação entre os valores obtidos para Eu nas profundidades 0-10 cm e 10-30 cm e o valor de referência – VR.



Fonte: O autor (2019).

Apenas um valor de concentração de Gd foi superior ao valor de referência, de acordo com a figura 17. As concentrações médias de Gd para as camadas de solos avaliadas foram bastante semelhantes ($1,56 \text{ mg kg}^{-1}$ para 0-10 cm e $1,69 \text{ mg kg}^{-1}$ para 10-30 cm). Os valores mínimos obtidos foram $0,63 \text{ mg kg}^{-1}$ (0-10 cm) e $0,55 \text{ mg kg}^{-1}$ (10-30 cm), enquanto os valores máximos de $3,62 \text{ mg kg}^{-1}$ (0-10 cm) e $3,30 \text{ mg kg}^{-1}$ (10-30 cm) foram determinados nas amostras de solo.

Figura 17- Comparação entre os valores obtidos para Gd nas profundidades 0-10 cm e 10-30 cm e o valor de referência – VR.

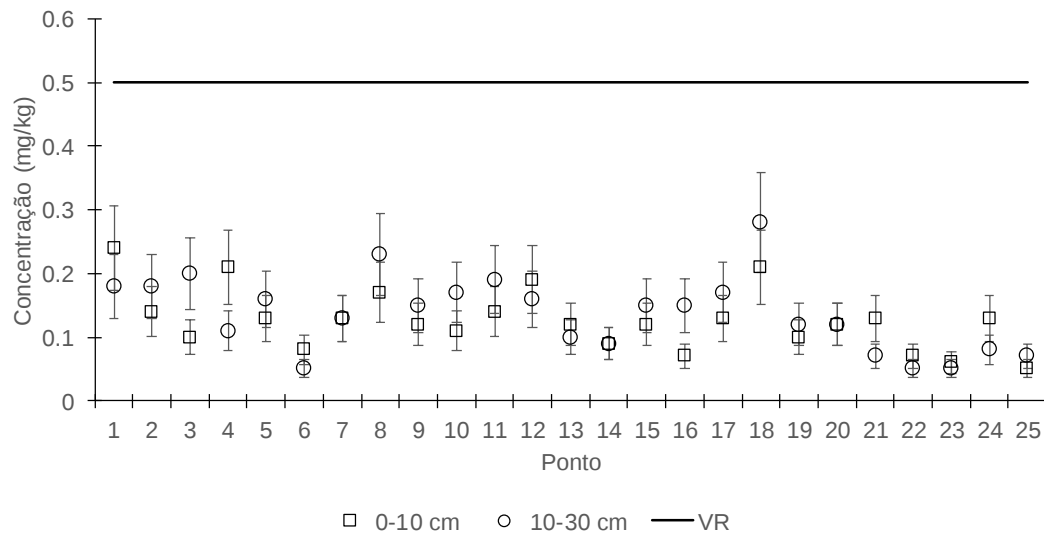


Fonte: O autor (2019).

Para os ETRs com número atômico acima de 65, as concentrações de Tb, Er, Yb e Lu (Figuras 18, 19, 20 e 21, respectivamente) foram inferiores aos valores de referência. Todavia, para Dy e Ho, foi observado um comportamento semelhante aos lantanóides leves, em que as concentrações desses elementos químicos estiveram próximas, e superiores em alguns pontos, aos valores de referência de acordo com as figuras 22 e 23.

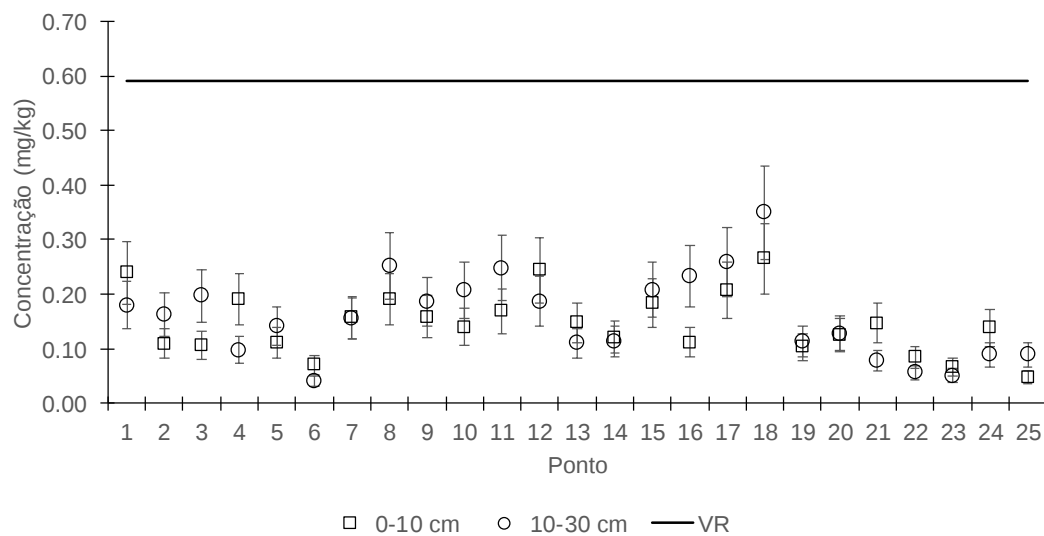
De acordo com o estudo de Silva et al. (2019), os fertilizantes fosfatados possuem maior acumulação de ETRs leves (Ce, La, Nd, Pr, Sm, Sc e Eu) em comparação aos ETRs pesados (Y, Dy, Gd, Er, Yb, Ho, Tb e Lu), com exceção do MAP e TSP. Este fator pode estar relacionado (para ambos fertilizantes) a uma maior solubilidade dos ETRs leves ao ácido fosfórico (H_3PO_4) e sua possível perda no processo de fabricação do fertilizante. Os autores também observaram que o MAP possui maiores percentuais de ETRs solúveis, bem como Ce, La, Nd e Y seriam os ETRs com maiores taxas de enriquecimento no solo.

Figura 18- Comparação entre os valores obtidos para Tb nas profundidades 0-10 cm e 10-30 cm e o valor de referência – VR.



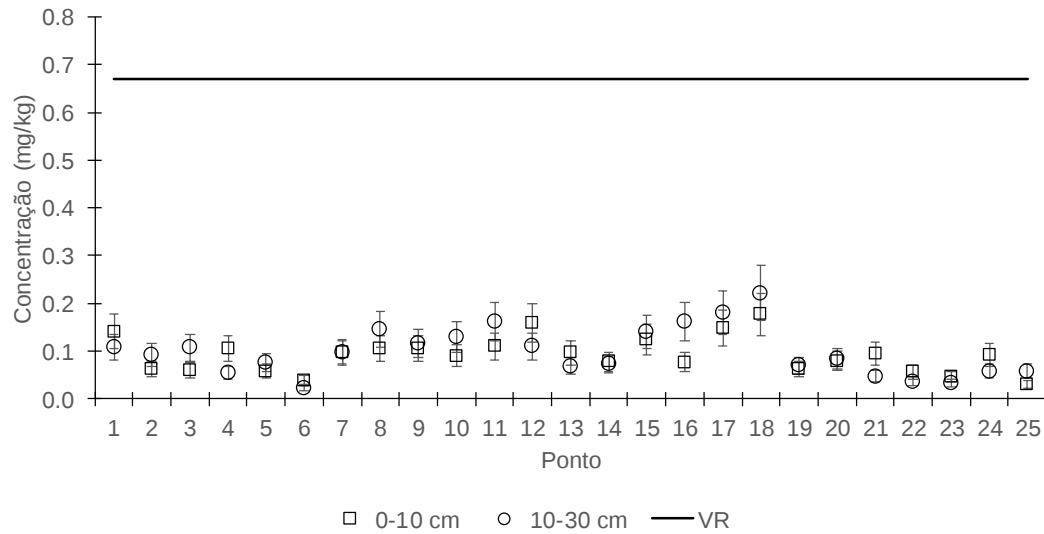
Fonte: O autor (2019).

Figura 19- Comparação entre os valores obtidos para Er nas profundidades 0-10 cm e 10-30 cm e o valor de referência – VR.



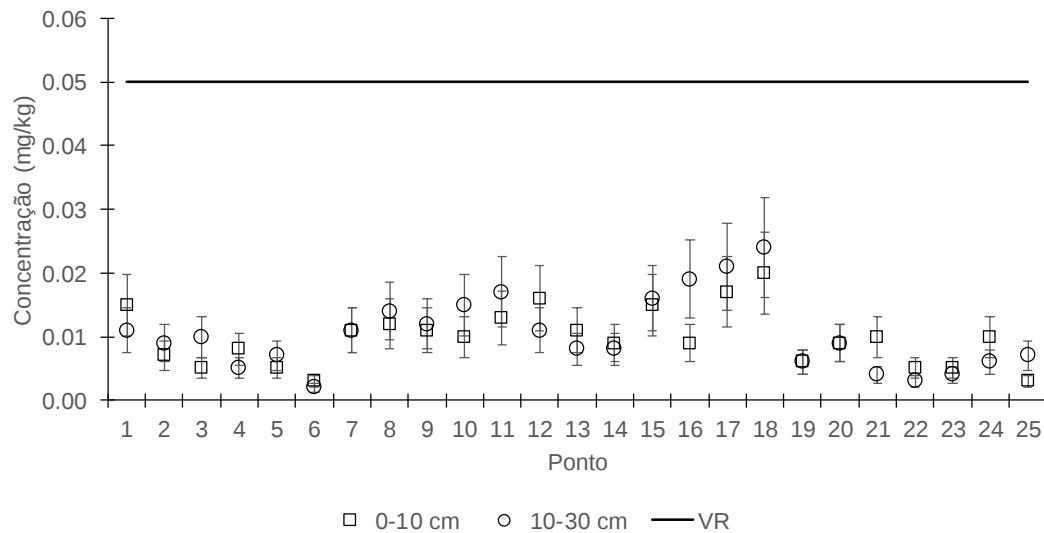
Fonte: O autor (2019).

Figura 20- Comparação entre os valores obtidos para Yb nas profundidades 0-10 cm e 10-30 cm e o valor de referência – VR.



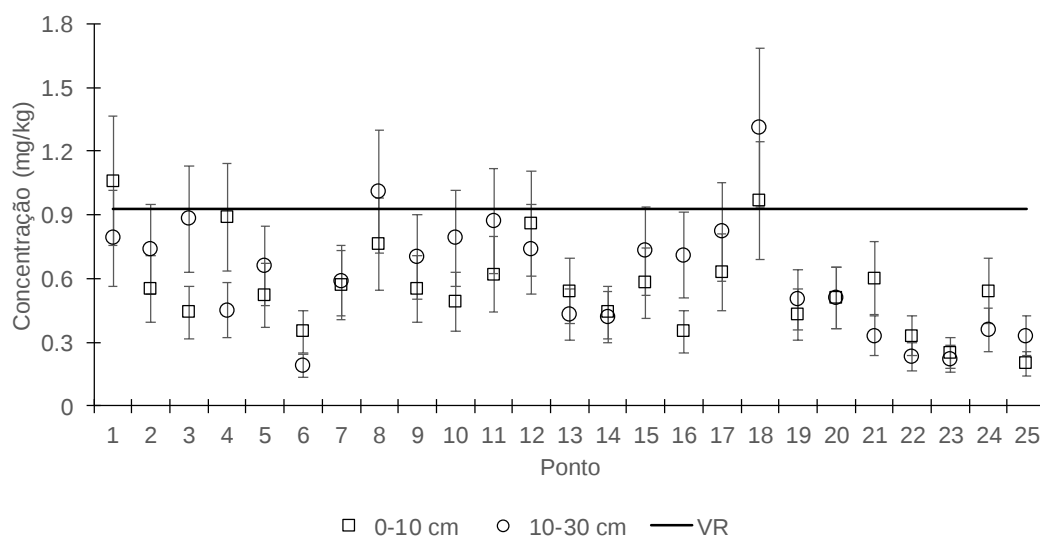
Fonte: O autor (2019).

Figura 21- Comparação entre os valores obtidos para Lu nas profundidades 0-10 cm e 10-30 cm e o valor de referência – VR.



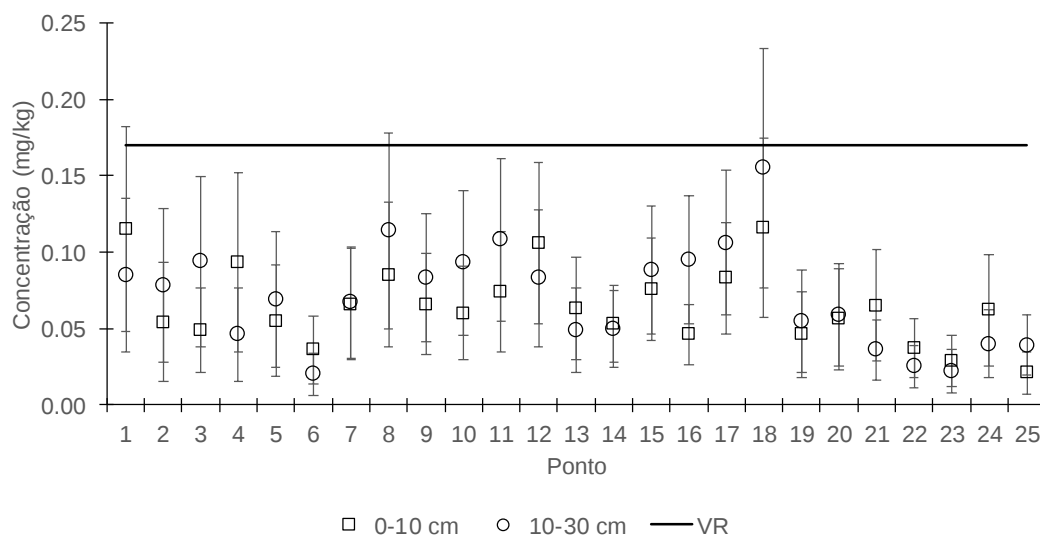
Fonte: O autor (2019).

Figura 22- Comparação entre os valores obtidos para Dy nas profundidades 0-10 cm e 10-30 cm e o valor de referência – VR.



Fonte: O autor (2019).

Figura 23- Comparação entre os valores obtidos para Ho nas profundidades 0-10 cm e 10-30 cm e o valor de referência – VR.



Fonte: O autor (2019).

Os estudos de Loell et al. (2011) em solos da região agrícola de Wetterau na Alemanha apresentaram concentrações médias superiores em comparação com o presente estudo. Para Ce, foram obtidos valores, possivelmente disponíveis de $5,34 \text{ mg kg}^{-1}$, enquanto as concentrações encontradas nesse estudo atingiram $26,74 \text{ mg kg}^{-1}$ (0-10 cm) e $29,08 \text{ mg kg}^{-1}$ (10-30 cm), contudo, para os ETRs pesados, as concentrações foram inferiores. Para Lu, a concentração obtida por Loell et al. (2011) foi $0,6 \text{ mg kg}^{-1}$, bastante superior às concentrações

médias de $0,009 \text{ mg kg}^{-1}$ (0-10 cm) e $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$ (10-30 cm) obtidas no presente estudo. Aparentemente, houve influência do pH na disponibilidade de ETRs no solo estudado, pois, em sua maioria, os solos utilizados na pesquisa de Loell et al. (2011) mostraram valores de pH superiores a 6, enquanto nesse trabalho, os valores de pH não ultrapassaram 5,8.

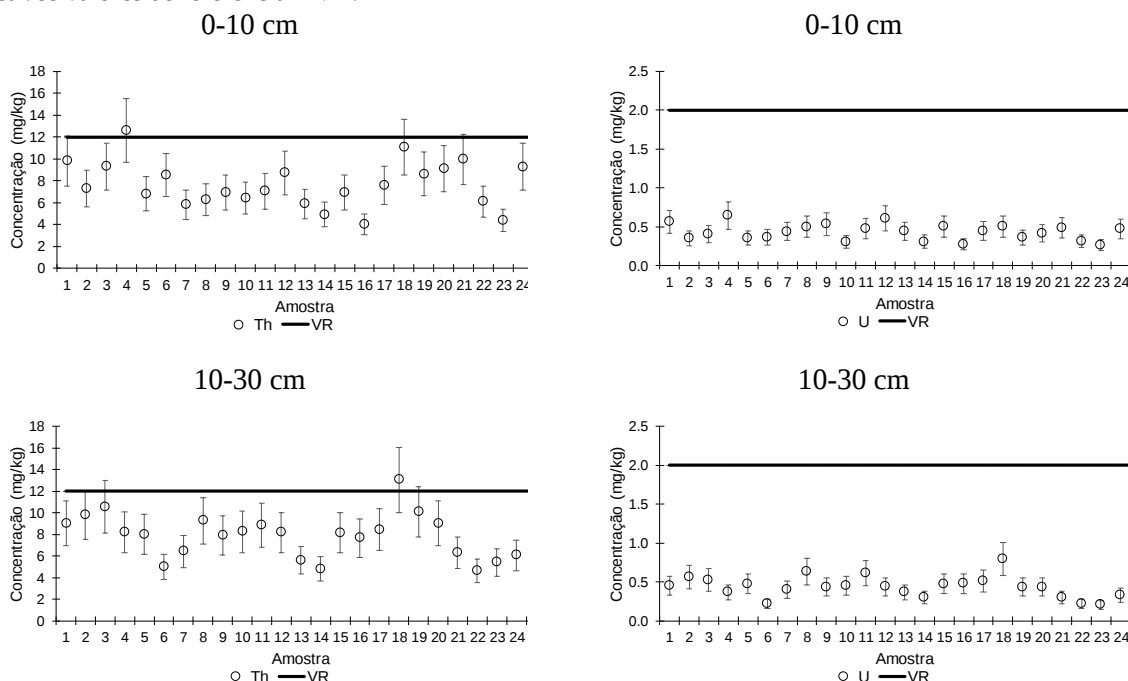
As pesquisas realizadas por Carpenter et al. (2015) evidenciaram os efeitos negativos dos ETRs com concentrações entre 149 mg kg^{-1} a 319 mg kg^{-1} para Pr e Nd, $26,85 \text{ mg kg}^{-1}$ para Sm, $23,25 \text{ mg kg}^{-1}$ para Tb, $78,65 \text{ mg kg}^{-1}$ para Dy e $40,95 \text{ mg kg}^{-1}$ para Er. Os resultados obtidos neste estudo apontaram para solo com concentração extraível significativamente inferior, o que provavelmente não afetaria o desenvolvimento vegetal. Os estudos realizados por Squadrone et al. (2019) obtiveram concentrações de ETRs inferiores a $0,10 \text{ mg kg}^{-1}$ em frutas, indicando que uma acumulação poderia ocorrer nos colmos das plantas de cana-de-açúcar da área cultivada, principalmente para os ETRs leves.

4.3.4 Radionuclídeos

Não houve evidência de enriquecimento para os elementos químicos Th e U nos solos das áreas cultivadas, de acordo com a figura 24. As concentrações médias de Th natural (Th-232) foram $7,48 \text{ mg kg}^{-1}$ para a camada 0-10 cm e $7,74 \text{ mg kg}^{-1}$ para a camada 10-30 cm. No entanto, as concentrações de U foram bastante inferiores em comparação com os valores de referência – VR, pois os valores médios obtidos foram $0,42 \text{ mg kg}^{-1}$ (0-10 cm) e $0,43 \text{ mg kg}^{-1}$ (10-30 cm) para um valor de referência de 2 mg kg^{-1} .

Para solos de referência dos Estados Unidos, as concentrações de Th e U situam-se entre $3,8 \text{ mg kg}^{-1}$ a $12,4 \text{ mg kg}^{-1}$, sendo possível o enriquecimento do solo com esses elementos a partir da utilização contínua de fertilizantes fosfatados (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

Figura 24- Comparação entre os valores obtidos para Th e U nas profundidades 0-10 cm e 10-30 cm e os respectivos valores de referência – VR.



Fonte: O autor (2019).

Os estudos de Ferreira (2016) demonstraram que ocorreu uma baixa transferência de U e Th no sistema solo-planta, demonstrando que as respectivas concentrações determinadas poderão apresentar baixo impacto ao desenvolvimento do cultivo.

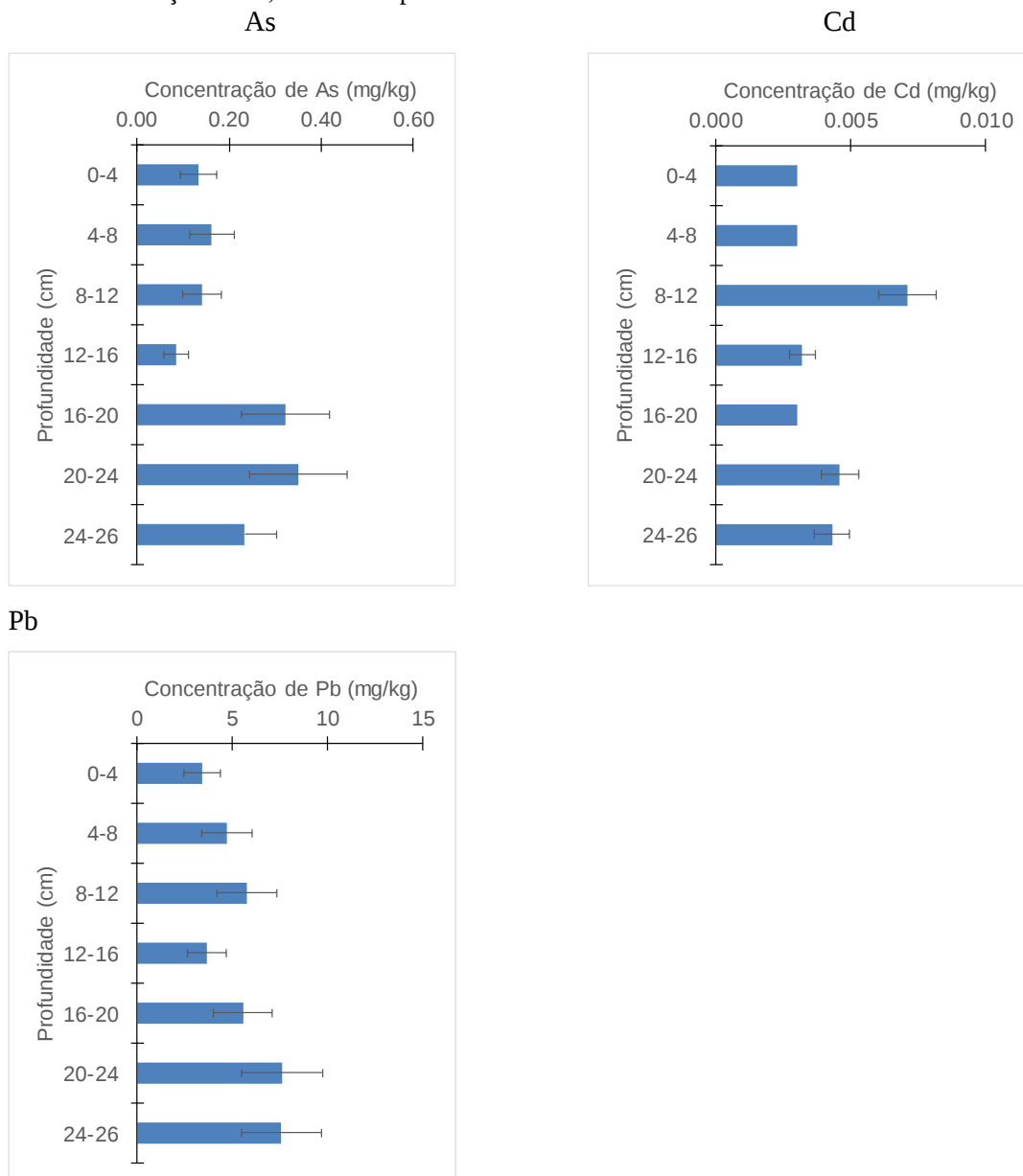
4.4 Metais nos sedimentos de fundo

A presença de metais nos sedimentos de fundo pode indicar a influência do escoamento superficial e subsuperficial proveniente dos solos da área estudada, além de uma possível contaminação das águas superficiais. As concentrações de Mo estiveram abaixo da concentração mínima determinável de $0,012 \text{ mg kg}^{-1}$ para praticamente todas as amostras tomadas do perfil de sedimento de fundo, com o único valor determinado de $0,20 \text{ mg kg}^{-1}$ na amostra correspondente à profundidade de 12-14 cm.

O As apresentou-se como enriquecido nas últimas camadas, destacando as profundidades 16-20 cm ($0,32 \text{ mg kg}^{-1}$) e 20-24 cm ($0,35 \text{ mg kg}^{-1}$). Este mesmo comportamento foi obtido para Pb, sendo as maiores concentrações nas camadas 20-24 cm ($7,63 \text{ mg kg}^{-1}$) e 24-26 cm ($7,58 \text{ mg kg}^{-1}$). Cd, como ocorrido para o Mo, reportou baixos

níveis de detecção, tendo um maior acúmulo na profundidade 8-12 cm ($0,007 \text{ mg kg}^{-1}$) (Figura 25).

Figura 25- Distribuição de As, Cd e Pb no perfil de sedimento de fundo.

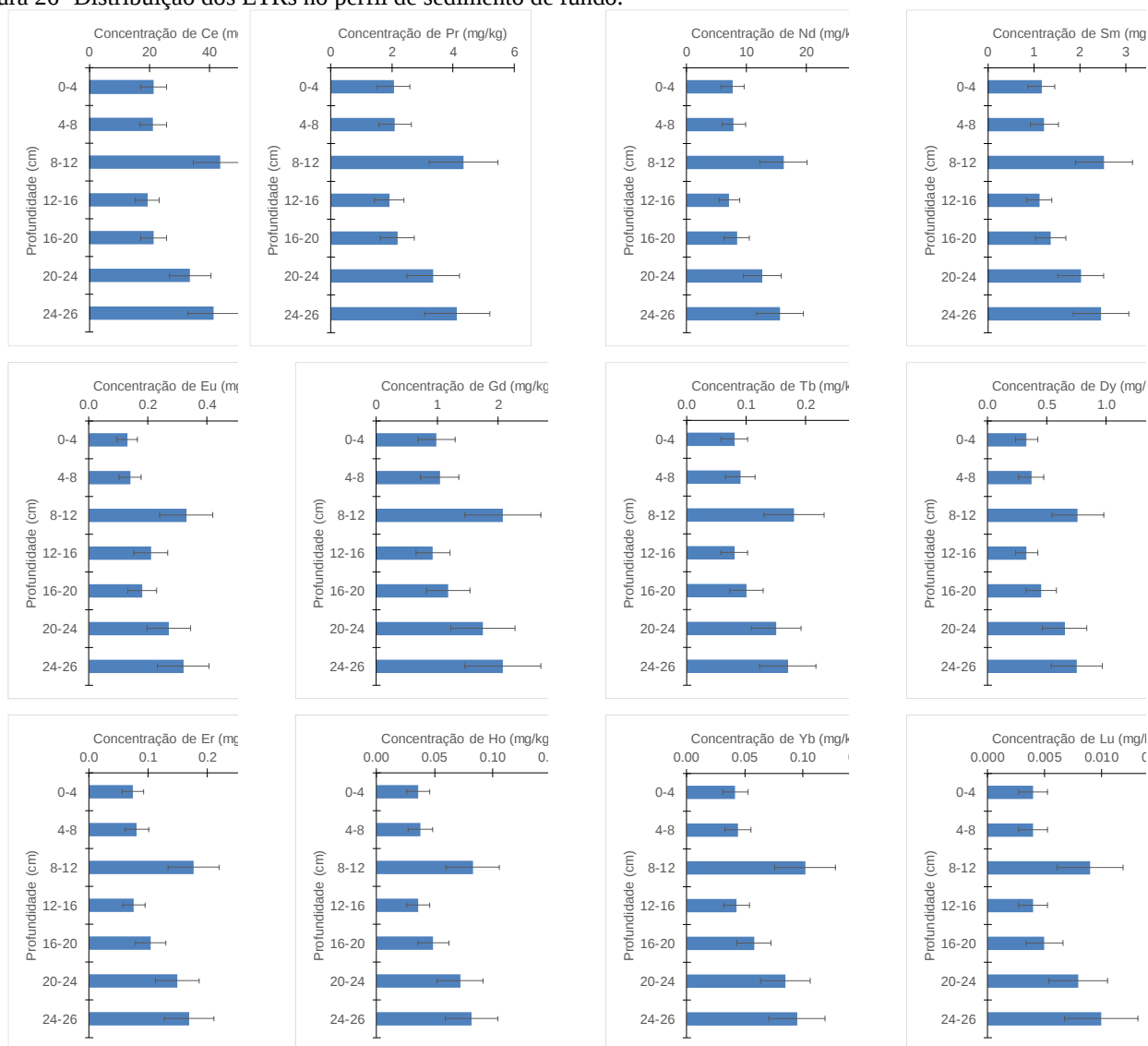


Fonte: O autor (2019).

Os ETRs obtiveram o mesmo comportamento de acúmulo, de acordo com os resultados para todos os elementos químicos avaliados, tendo uma maior concentração na profundidade 8-12 cm, um decréscimo nas profundidades 12-16 cm e 16-20 cm, e um novo enriquecimento do respectivo grupo de metais nas profundidades 20-24 cm e 24-26 cm. Foi o elemento

químico com maior concentração determinada, possuindo um valor médio no perfil de sedimento de 28 mg kg^{-1} , tendo um maior acúmulo na profundidade 8-12 cm ($43,66 \text{ mg kg}^{-1}$) (Figura 26).

Figura 26- Distribuição dos ETRs no perfil de sedimento de fundo.

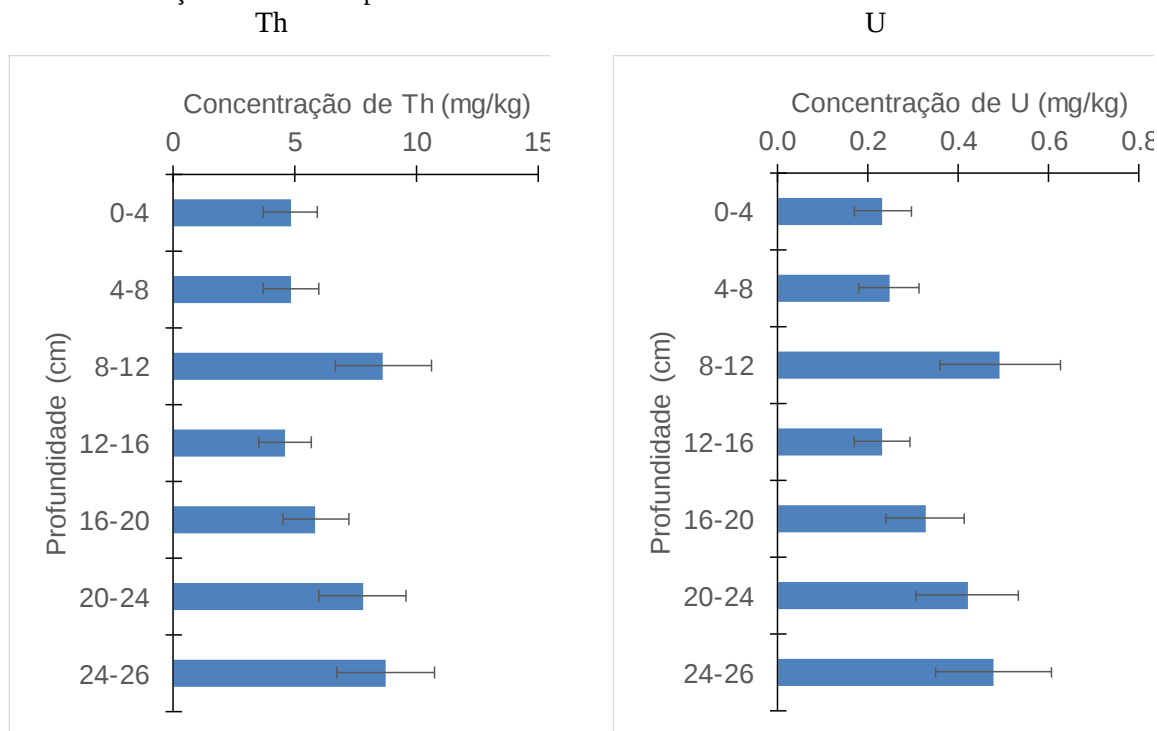


Fonte: O autor (2019).

A mesma distribuição observada para os ETRs foi constatada para os radionuclídeos Th e U (Figura 27). Os valores de U foram inferiores a 1 mg kg^{-1} , possuindo baixa concentração do elemento químico, tendo sido determinado um maior acúmulo na profundidade 8-12 cm ($0,49 \text{ mg kg}^{-1}$). As concentrações de Th possuíram um valor médio em

todo o perfil de sedimento de $6,09 \text{ mg kg}^{-1}$, possuindo sua maior concentração na profundidade 8-12 cm ($8,634 \text{ mg kg}^{-1}$).

Figura 27- Distribuição de Th e U no perfil de sedimento de fundo.



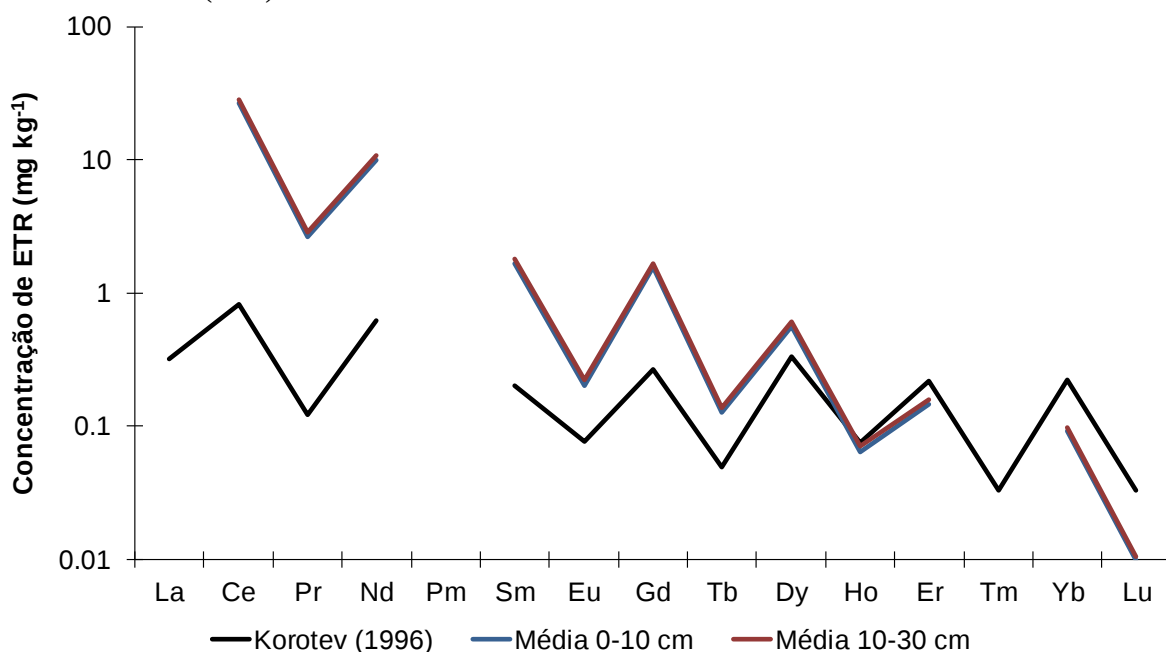
Fonte: O autor (2019).

Hahn et al. (2018) avaliaram as concentrações de metais de sedimento de fundo em barragens, tendo obtido concentrações superiores em comparação aos valores determinados no presente estudo. A média de As nas barragens variou de 40 mg kg^{-1} a aproximadamente 120 mg kg^{-1} , porém, em áreas de cana-de-açúcar, concentrações médias em todo o perfil atingiram $0,20 \text{ mg kg}^{-1}$. Chen et al. (2016) encontraram maiores concentrações de metais nas camadas inferiores com relação às superiores, indicando uma deposição contínua dos respectivos elementos químicos nos sedimentos de fundo. Esta mesma observação foi constatada na área estudada, demonstrando que as concentrações determinadas possivelmente estiveram nos sedimentos.

4.5 Modelos de distribuição de ETRs

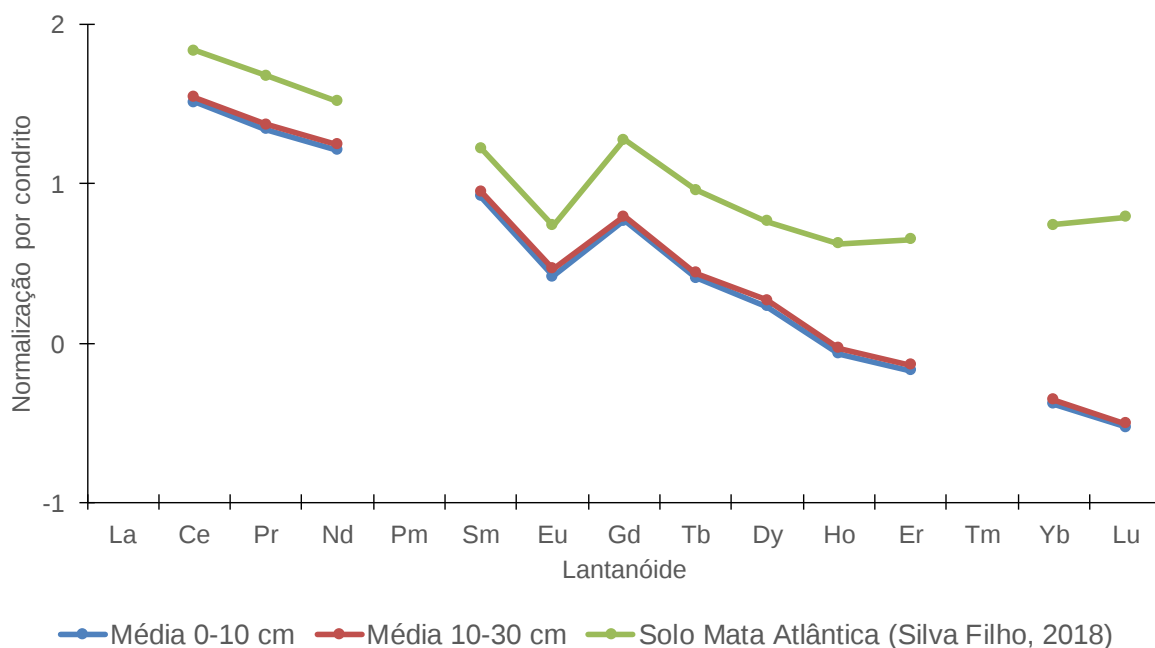
A padronização das concentrações dos lantanóides é uma técnica bastante interessante para estudos ambientais, uma vez que os ETRs costumam demonstrar um padrão de distribuição muito parecido. Por isso, a padronização foi realizada a partir dos resultados de condrito como indicado por Figueiredo (1985). Para as amostras de solo (Figura 28), o modelo de distribuição foi considerado normal, porém houve um decréscimo na concentração de Ho em comparação com o condrito. Todavia, a normalização por condrito indicou claramente a depleção de Ce em solos da Zona da Mata de Pernambuco (Figura 29). Houve uma tendência de solos não cultivados de Mata Atlântica apresentar enriquecimento de lantanóides pesados como Er, Yb e Lu.

Figura 28- Modelo de distribuição dos elementos químicos terras raras para as profundidades de solo e do condrito de Korotev (1996).



Fonte: O autor (2019).

Figura 29- Modelo de distribuição dos elementos químicos terras raras nas profundidades de solo.



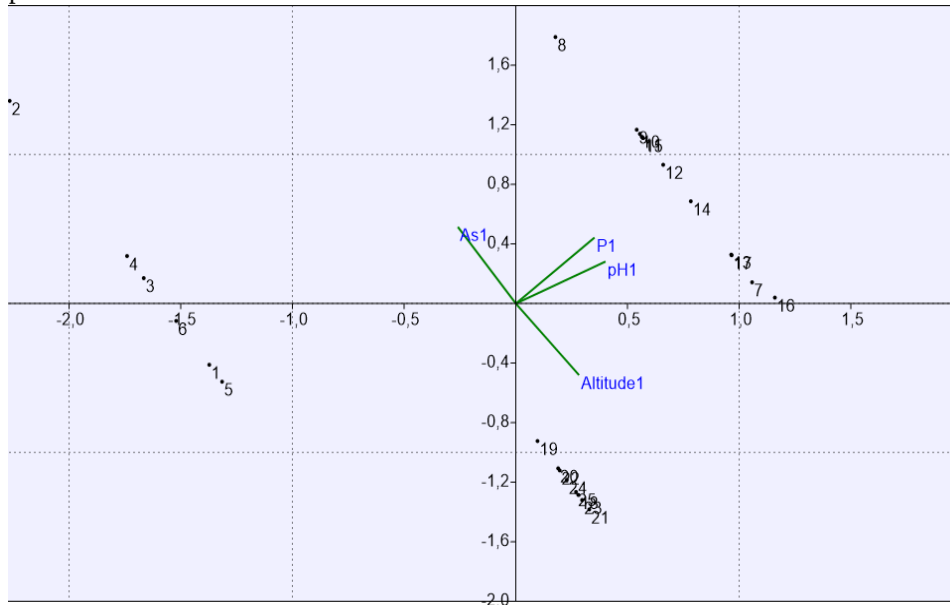
Fonte: O autor (2019).

4.6 Análise por componentes principais aplicada aos dados de solos

A análise multivariada (PCA) possibilitou uma melhor compreensão dos resultados obtidos no estudo. A análise possibilitou averiguar se há agrupamento entre as concentrações obtidas no estudo para tentar elucidar a possível fonte conjunta proveniente da adubação química, principalmente a fosfatada. Para os metais Mo e Pb e o metaloide As, foram compilados dados com a concentração de fósforo, a altitudedos pontos e o pH. Para os metais ETRs, Ce e Gd foram relacionadas com as concentrações de fósforo, urânio e a altitude das linhas de cultivo (Figuras 30, 31, 32, 33 e 34).

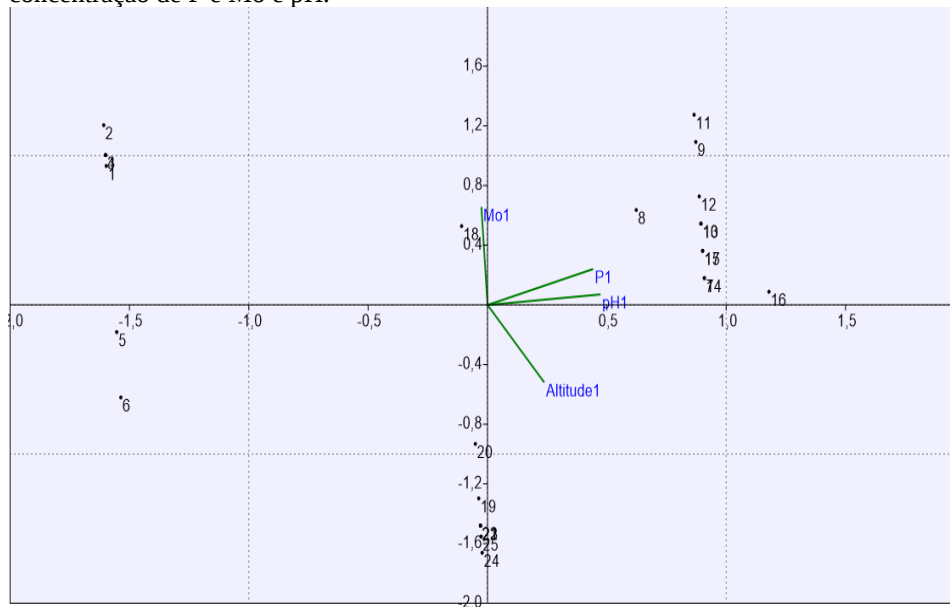
O As, Mo e Pb possuíram o mesmo comportamento quanto aos resultados de PCA. Ao aumentar a altitude, os pontos possuem uma tendência de diminuição da concentração dos respectivos elementos químicos e do fósforo, bem como uma diminuição no pH. Outro ponto observado é que as concentrações de As, Mo e Pb não foram dependentes de P e pH, demonstrando que o cultivo pode ser uma fonte complexa dos elementos químicos estudados nos solos (Figuras 30, 31 e 32).

Figura 30- Análise de componentes principais (PCA) relacionando os fatores altitude, concentração de P, As e pH.



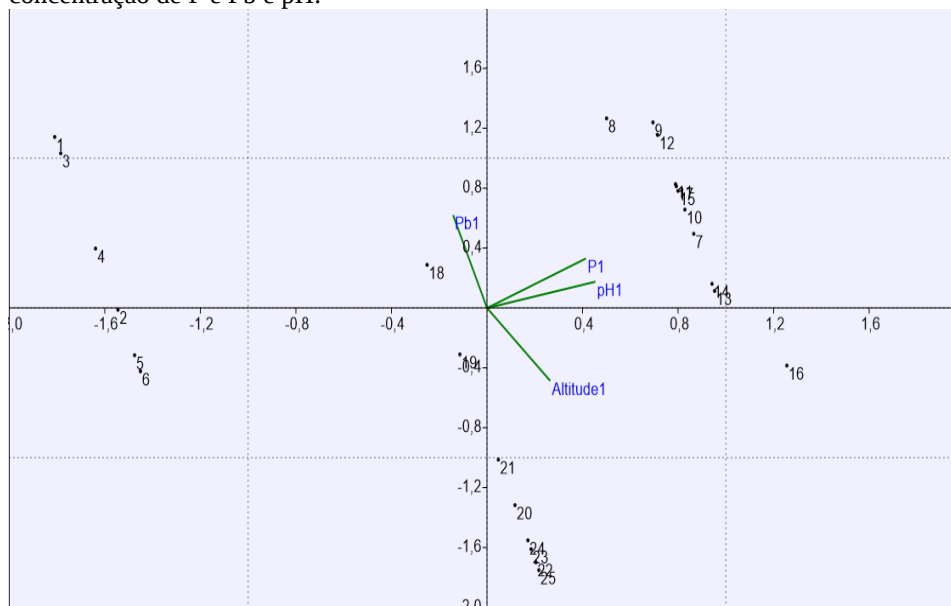
Fonte: O autor (2019).

Figura 31- Análise de componentes principais (PCA) relacionando os fatores altitude das linhas de cultivo, concentração de P e Mo e pH.



Fonte: O autor (2019).

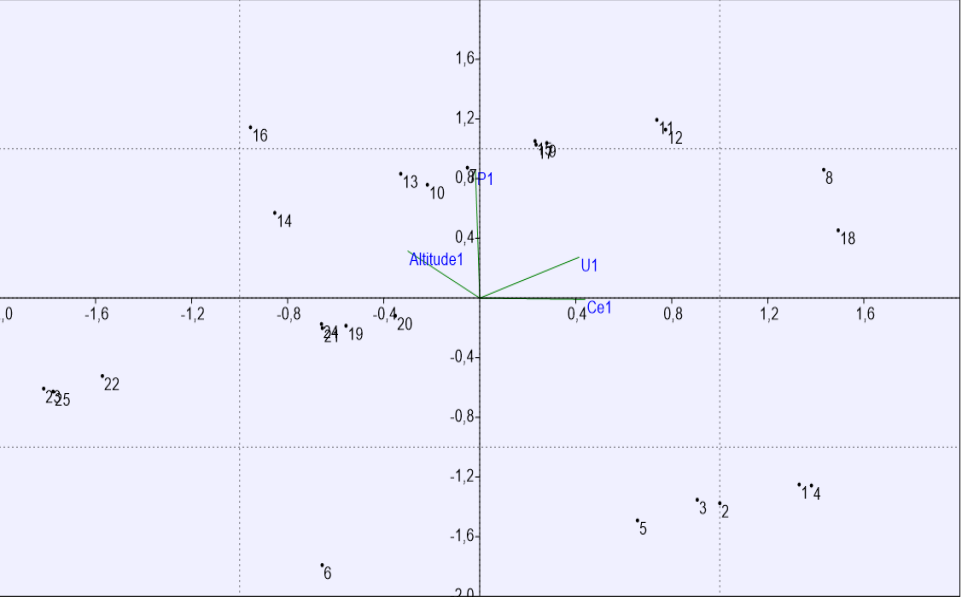
Figura 32- Análise de componentes principais (PCA) relacionando os fatores altitude das linhas de cultivo, concentração de P e Pb e pH.



Fonte: O autor (2019).

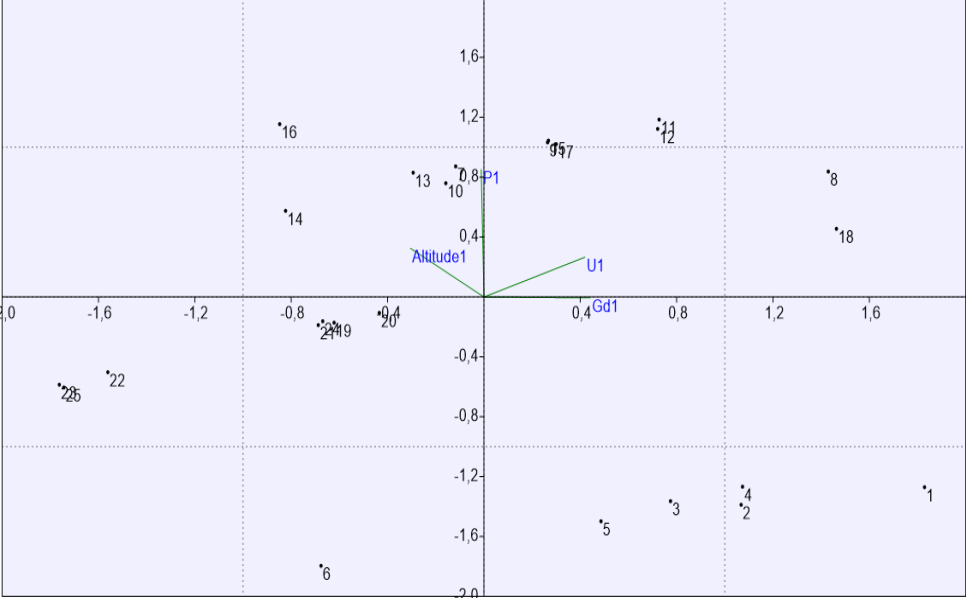
Os metais Ce e Gd, pertencentes aos ETRs, os solos das linhas de cultivo referente às maiores altitudes apresentaram maiores concentrações dos ETRs. Os lantanóides estudados apresentaram correlação com U, indicando uma fonte conjunto para esses elementos químicos. Mas ainda, com os resultados de normalização, é possível que os fertilizantes estejam afetando a distribuição dos ETRs, principalmente alguns pesados como Ho (Figuras 33 e 34).

Figura 33- Análise de componentes principais (PCA) relacionando os fatores altitude das linhas de cultivo, concentração de Ce, U e P e pH.



Fonte: O autor (2019).

Figura 34- Análise de componentes principais (PCA) relacionando os fatores altitude das linhas de cultivo, concentração de Gd, U e P e pH.



Fonte: O autor (2019).

4.7 Índice de contaminação

O índice de contaminação foi aplicado para a avaliação da poluição do solo, sendo a avaliação do sedimento obtida por meio do índice de geoacumulação (Igeo). Para os sedimentos de fundo, não ocorreu uma acumulação significativa dos elementos químicos estudados, devido isso, não foi construída uma tabela com seus respectivos valores, por estarem próximos de 0 em todas as camadas. Os resultados indicam que a terra trazida pelo escoamento subsuperficial e superficial pode estar sendo transportada para outro local, sendo necessária uma avaliação mais pormenorizada sobre os efeitos dos adubos químicos na contaminação de sedimentos e água.

Para o solo, os pontos, em sua maioria, não apresentaram algum tipo de contaminação, contudo, foram destacados, os elementos terras raras, com grau de contaminação médio ($1 < IC \leq 3$) nos pontos P1, P2, P3, P4, P8 e P18. Este fator indica que as concentrações poderão aumentar e possivelmente poluir a área com As, Ce, Nd, Sm, Gd e Dy, bem como, o radionuclídeo Th (Tabela 6).

Tabela 6- Índice de contaminação (IC) para os solos de área sob cultivo intenso de cana-de-açúcar, inclusive fertilizada com fosfatado monoamônio (MAP) em longo período (100 anos).

	As	Th	Ce	Nd	Sm	Gd	Dy
Ponto	P2	P4	P1	P1	P18	P1	P1
IC	1,01	1,04	1,09	1,03	1,06	1,56	1,13
Profundidade do solo	30 cm	10 cm	10 cm	10 cm	30 cm	10 cm	10 cm
Ponto amostral	-	P18	P4	P18	-	P4	P8
IC	-	1,08	1,29	1,18	-	1,2	1,08
Profundidade do solo	-	30 cm	10 cm	30 cm	-	10 cm	30 cm
Ponto amostral	-	-	P2	-	-	P18	P18
IC	-	-	1,04	-	-	1,04	1,4
Profundidade do solo	-	-	30 cm	-	-	10 cm	30 cm
Ponto amostral	-	-	P3	-	-	P1	-
IC	-	-	1,04	-	-	1,11	-
Profundidade do solo	-	-	30 cm	-	-	30 cm	-
Ponto amostral	-	-	P18	-	-	P2	-
IC	-	-	1,27	-	-	1,03	-
Profundidade do solo	-	-	30 cm	-	-	30 cm	-
Ponto	-	-	-	-	-	P3	-
IC	-	-	-	-	-	1,06	-
Profundidade do solo	-	-	-	-	-	30 cm	-
Ponto	-	-	-	-	-	P8	-
IC	-	-	-	-	-	1,1	-
Profundidade do solo	-	-	-	-	-	30 cm	-
Ponto	-	-	-	-	-	P18	-
IC	-	-	-	-	-	1,42	-
Fração do solo	-	-	-	-	-	20 cm	-

Fonte: O autor (2019).

5 CONCLUSÕES

- A determinação da fração disponível (extraível) dos elementos químicos no solo foi realizada com eficácia para todas as amostras de solo. As profundidades 0-10 cm e 10-30 cm não possuíram diferenças significativas em nível de 95% de confiança;
- Ao comparar as concentrações obtidas das amostras de solo e seus respectivos valores de referência, em sua maioria, os pontos apresentaram valores semelhantes ou inferiores, não demonstrando que a área possui anomalia dos elementos químicos estudados. Todavia, os elementos químicos Pb e ETRs apresentam riscos para o desenvolvimento vegetal (Pb) e saúde humana (ETRs);
- A determinação dos elementos químicos no perfil de sedimento de fundo foi realizada com eficácia, contudo, o Mo apresentou um baixo nível de detecção. As camadas mais profundas reportaram uma maior acumulação dos metais, indicando uma deposição contínua. Ao calcular os valores do índice de geoacumulação, os resultados demonstraram que não ocorrer impactos negativos as águas superficiais;
- Os cálculos dos índices de contaminação para solo demonstraram que os pontos P1, P2, P3, P4, P8 e P18 reportaram contaminação média para As, Ce, Dy, Gd, Nd, Sm e Th, indicando que as concentrações no solo estão aumentando continuamente, podendo prejudicar a qualidade ambiental da área.

REFERÊNCIAS

- ABDELWAHEB, M.; JEBALI, K.; DHAOUADI, H.; *et al.* Adsorption of nitrate, phosphate, nickel and lead on soils: Risk of groundwater contamination. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 179, p. 182–187, 2019.
- ANDRADE, M. B.; SOUSA, R. L. F.; COUTINHO, E. L. M.; *et al.* Multivariate analysis and modeling of soil quality indicators in long-term management systems. **Science of The Total Environment**, v. 657, p. 457–465, 2019.
- AUNG, P. P.; MAO, Y.; HU, T.; *et al.* Metal concentrations and pollution assessment in bottom sediments from Inle Lake, Myanmar. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 207, p. 106357, 2019.
- AUNG, P. P.; MAO, Y.; HU, T.; *et al.* Metal concentrations and pollution assessment in bottom sediments from Inle Lake, Myanmar. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 207, p. 106357, 2019.
- BAKHAT, H. F.; ZIA, Z.; ABBAS, S.; *et al.* Factors controlling arsenic contamination and potential remediation measures in soil-plant systems. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 9, p. 100263, 2019.
- BALDANTONI, D.; MORRA, L.; SAVIELLO, G.; *et al.* Nutrient and toxic element soil concentrations during repeated mineral and compost fertilization treatments in a Mediterranean agricultural soil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 24, p. 25169–25179, 2016.
- BANCO DO NORDESTE DO BRASIL- BNB. Produção de cana-de-açúcar no Nordeste. 2018. Disponível em: https://www.bnb.gov.br/documents/1342439/4128151/181_06_11_2018.pdf/d1d4290d-1d9e-a214-f50a-9ce50ced36be.
- BERTOL, O. J.; LANA, M. C.; FEY, E.; *et al.* Mobilidade de íons em solo sob sistema de semeadura direta submetido às adubações mineral e orgânica¹. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, n. 4, p. 1311–1321, 2011.
- BERTOL, O. J.; LANA, M. C.; FEY, E.; *et al.* Mobilidade de íons em solo sob sistema de semeadura direta submetido às adubações mineral e orgânica¹. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, n. 4, p. 1311–1321, 2011.
- BRAMKI, A.; RAMDHANE, M.; BENRACHI, F. Natural radioelement concentrations in fertilizers and the soil of the Mila region of Algeria. **Journal of Radiation Research and Applied Sciences**, v. 11, n. 1, p. 49–55, 2018.

BRIOSCHI, L.; STEINMANN, M.; LUCOT, E.; *et al.* Transfer of rare earth elements (REE) from natural soil to plant systems: implications for the environmental availability of anthropogenic REE. **Plant and Soil**, v. 366, n. 1–2, p. 143–163, 2013.

CARPENTER, D.; BOUTIN, C.; ALLISON, J. E.; *et al.* Uptake and Effects of Six Rare Earth Elements (REEs) on Selected Native and Crop Species Growing in Contaminated Soils. **PLOS ONE**, v. 10, n. 6, p. e0129936, 2015.

CARVALHO, V. G. B.; NASCIMENTO, C. W. A. do; BIONDI, C. M. Potencial de fertilizantes e corretivos no aporte de micronutrientes ao solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 36, n. 3, p. 931–938, 2012.

CASTOR, S.B.; HEDRICK, J.B. **Rare Earth Elements**. Industrial Minerals Volume, 7th Edition, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Littleton, Colorado, 769-792, 2006.

CHARALAMPIDES, G.; VATALIS, K. I.; APOSTOLOS, Ba.; *et al.* Rare Earth Elements: Industrial Applications and Economic Dependency of Europe. **Procedia Economics and Finance**, v. 24, p. 126–135, 2015.

CHAUHAN, P.; CHAUHAN, R.P.; GUPTA, M. Estimation of naturally occurring radionuclides in fertilizers using gamma spectrometry and elemental analysis by XRF and XRD techniques. **Microchemical Journal**, v. 106, p. 73–78, 2013.

CHEN, C.; JU, Y.; CHEN, C.; *et al.* Vertical profile, contamination assessment, and source apportionment of heavy metals in sediment cores of Kaohsiung Harbor, Taiwan. **Chemosphere**, v. 165, p. 67–79, 2016.

CHEN, T.; ZHENG, Y.; LEI, M.; *et al.* Assessment of heavy metal pollution in surface soils of urban parks in Beijing, China. **Chemosphere**, v. 60, n. 4, p. 542–551, 2005.

CHERNOVA, E.N.; POTIKHA, E.V.; NESTERENKO, O.E. The Content of Heavy Metals in Bottom Sediments of the Streams of the Sikhote-Alin Biosphere Reserve and the Streams Draining Mines of the Transit Zone of the Reserve. **Achievements in the Life Sciences**, v. 9, n. 1, p. 9–14, 2015.

CHERNOVA, E.N.; POTIKHA, E.V.; NESTERENKO, O.E. The Content of Heavy Metals in Bottom Sediments of the Streams of the Sikhote-Alin Biosphere Reserve and the Streams Draining Mines of the Transit Zone of the Reserve. **Achievements in the Life Sciences**, v. 9, n. 1, p. 9–14, 2015.

CHUA, H.; ZHAO, Y.G.; KWANG, Y.H.; *et al.* Accumulation of environmental residues of rare earth elements in sugarcane. **Environment International**, v. 24, n. 3, p. 287–291, 1998.

COLE, J. C.; SMITH, M. W.; PENN, C. J.; *et al.* Nitrogen, phosphorus, calcium, and magnesium applied individually or as a slow release or controlled release fertilizer increase growth and yield and affect macronutrient and micronutrient concentration and content of field-grown tomato plants. **Scientia Horticulturae**, v. 211, p. 420–430, 2016.

COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS- CPRM. Diagnóstico do município de Ipojuca. 2005. Disponível em: http://rigeo.cprm.gov.br/xmlui/bitstream/handle/doc/16288/Rel_Ipojuca.pdf?sequence=1.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO- CONAB. Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar. 2018. Disponível em: [file:///C:/Users/Adelson/Downloads/BoletimZCanaZ1ZLevantamentoZ18-19%20\(2\).pdf](file:///C:/Users/Adelson/Downloads/BoletimZCanaZ1ZLevantamentoZ18-19%20(2).pdf).

CONCEIÇÃO, F. T.; BONOTTO, D. M. Radionuclides, heavy metals and fluorine incidence at Tapira phosphate rocks, Brazil, and their industrial (by) products. **Environmental Pollution**, v. 139, n. 2, p. 232–243, 2006.

COSTA, L. M.; SILVA, M. F. O. A indústria química e o setor de fertilizantes. 2012. Disponível em: https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/2025/1/A%20ind%C3%BAstria%20qu%C3%ADmica%20e%20o%20setor%20de%20fertilizantes_P_A.pdf.

CPRH AGÊNCIA ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE- CPRH. Instrução Normativa CPRH. Disponível em: <https://www legisweb.com.br/legislacao/?id=279789>.

DEMATTE, J. L. I. Manejo e conservação de solos, na cultura da cana. 2004. Disponível em: <https://www.esalq.usp.br/visaoagricola/sites/default/files/cana-solos.pdf>.

DROBNIK, T.; GREINER, L.; KELLER, A.; *et al.* Soil quality indicators – From soil functions to ecosystem services. **Ecological Indicators**, v. 94, p. 151–169, 2018.

EL-AMIER, Y. A.; ELNAGGAR, A. A.; EL-ALFY, M. A. Evaluation and mapping spatial distribution of bottom sediment heavy metal contamination in Burullus Lake, Egypt. **Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 4, n. 1, p. 55–66, 2017.

EL-BAHI, S.M.; SROOR, A.; MOHAMED, G. Y.; *et al.* Radiological impact of natural radioactivity in Egyptian phosphate rocks, phosphogypsum and phosphate fertilizers. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 123, p. 121–127, 2017.

ELSER, J. J.; ACHARYA, K.; KYLE, M.; *et al.* Growth rate-stoichiometry couplings in diverse biota. **Ecology Letters**, v. 6, n. 10, p. 936–943, 2003.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA- EMBRAPA. Manejo da Adubação Fosfatada para Cana-de-Açúcar no Cerrado. 2015. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/161535/1/CT-29.pdf>.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY- EPA. RARE EARTH ELEMENTS: A REVIEW OF PRODUCTION, PROCESSING, RECYCLING, AND ASSOCIATED ENVIRONMENTAL ISSUES. 2012. Disponível em: https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_report.cfm?Lab=NRMRL&dirEntryId=251706.

ERIKSSON, M.; OSÁN, J.; JERNSTRÖM, J.; *et al.* Source term identification of environmental radioactive Pu/U particles by their characterization with non-destructive

spectrochemical analytical techniques. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 60, n. 4, p. 455–469, 2005.

FASAHAT, P. Recent progress in understanding cadmium toxicity and tolerance in rice. **Emirates Journal of Food and Agriculture**, v. 27, n. 1, p. 94, 2015.

FERNANDES, F. R. C.; LUZ, A. B.; CASTILHOS, Z. C.; *et al* (Orgs.). **Agrominerais para o Brasil**. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral, 2010.

FERREIRA, F. S. **Elementos químicos em ecossistemas: caracterização ambiental para restauração de áreas impactadas**. Dissertação, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 100 p., 2016.

FIGUEIREDO, M. C. H. Introdução à geoquímica dos elementos terras raras. **Boletim IG-USP. Série Científica**, v. 16, n. 0, p. 15, 1985.

FILIPPELLI, G. M. The Global Phosphorus Cycle: Past, Present, and Future. **Elements**, v. 4, n. 2, p. 89–95, 2008.

GAŁUSZKA, A.; MIGASZEWSKI, Z.; DUCZMAL-CZERNIKIEWICZ, A.; *et al*. Geochemical background of potentially toxic trace elements in reclaimed soils of the abandoned pyrite-uranium mine (south-central Poland). **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 13, n. 11, p. 2649–2662, 2016.

GBADAMOSI, M.R.; AFOLABI, T.A.; BANJOKO, O.O.; *et al*. Spatial distribution and lifetime cancer risk due to naturally occurring radionuclides in soils around tar-sand deposit area of Ogun State, southwest Nigeria. **Chemosphere**, v. 193, p. 1036–1048, 2018.

GRIGATTI, M.; BOANINI, E.; BOLZONELLA, D.; *et al*. Organic wastes as alternative sources of phosphorus for plant nutrition in a calcareous soil. **Waste Management**, v. 93, p. 34–46, 2019.

GUPTA, N.; YADAV, K. K.; KUMAR, V.; *et al*. Trace elements in soil-vegetables interface: Translocation, bioaccumulation, toxicity and amelioration - A review. **Science of The Total Environment**, v. 651, p. 2927–2942, 2019.

GUSTAFSSON, J. P.; TIBERG, C. Molybdenum binding to soil constituents in acid soils: An XAS and modelling study. **Chemical Geology**, v. 417, p. 279–288, 2015.

GWENZI, W.; MANGORI, L.; DANHA, C.; *et al*. Sources, behaviour, and environmental and human health risks of high-technology rare earth elements as emerging contaminants. **Science of The Total Environment**, v. 636, p. 299–313, 2018.

HAHN, J.; OPP, C.; EVGRAFOVA, A.; *et al*. Impacts of dam draining on the mobility of heavy metals and arsenic in water and basin bottom sediments of three studied dams in Germany. **Science of The Total Environment**, v. 640–641, p. 1072–1081, 2018.

HÄNSCH, Robert; MENDEL, Ralf R. Physiological functions of mineral micronutrients (Cu, Zn, Mn, Fe, Ni, Mo, B, Cl). **Current Opinion in Plant Biology**, v. 12, n. 3, p. 259–266, 2009.

HATTAB, S.; BOUGATTASS, I.; HASSINE, R.; *et al.* Metals and micronutrients in some edible crops and their cultivation soils in eastern-central region of Tunisia: A comparison between organic and conventional farming. **Food Chemistry**, v. 270, p. 293–298, 2019.

HRISTOZKOVA, M.; GENEVA, M.; STANCHEVA, I. Response of pea plants (*Pisum sativum* L.) to reduced supply with molybdenum and copper. **International Journal of Agriculture and Biology**, v. 8, n. 2, p. 218–220, 2006.

HUANG, J.; LIU, J.; ZHANG, W.; *et al.* Effects of urbanization on plant phosphorus availability in broadleaf and needleleaf subtropical forests. **Science of The Total Environment**, v. 684, p. 50–57, 2019.

IKOYI, I.; FOWLER, A.; SCHMALENBERGER, A. One-time phosphate fertilizer application to grassland columns modifies the soil microbiota and limits its role in ecosystem services. **Science of The Total Environment**, v. 630, p. 849–858, 2018.

INSTITUTO AGRONÔMICO DE CAMPINAS- IAC. Fertilizantes: cálculo de fórmulas comerciais. 2011. Disponível em: http://www.iac.sp.gov.br/publicacoes/publicacoes_online/pdf/boletimtecnicoIAC-208.pdf.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 413p, 2001.

KAISER, B. N.; GRIDLEY, K. L.; NGAIRE BRADY, J.; *et al.* The Role of Molybdenum in Agricultural Plant Production. **Annals of Botany**, v. 96, n. 5, p. 745–754, 2005.

KARATHANASIS, A. D. Phosphate Mineralogy and Equilibria in Two Kentucky Alfisols Derived from Ordovician Limestones. **Soil Science Society of America Journal**, v. 55, n. 6, p. 1774–1782, 1991.

KESKINEN, R.; NYAMBURA, M.; HEIKKINEN, J.; *et al.* Readily available concentrations of selected micronutrients and harmful metals in soils of Sub-Saharan Africa. **Geoderma**, v. 347, p. 203–209, 2019.

KHAN, Aysha Masood; BAKAR, Nor Kartini Abu; BAKAR, Ahmad Farid Abu; *et al.* Chemical speciation and bioavailability of rare earth elements (REEs) in the ecosystem: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 29, p. 22764–22789, 2017.

KOPITTKKE, P. M.; MENZIES, Neal W.; WANG, Peng; *et al.* Soil and the intensification of agriculture for global food security. **Environment International**, v. 132, p. 105078, 2019.

KRUTMAN, S. Do Grande período de variedades de cana. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. Brasília, v. 11. p. 395–400, 1966.

KURIA, A. W.; BARRIOS, E.; PAGELLA, T.; *et al.* Farmers' knowledge of soil quality indicators along a land degradation gradient in Rwanda. **Geoderma Regional**, v. 16, p. e00199, 2019.

LAURIA, D.C.; RIBEIRO, F.C.A.; CONTI, C.C.; *et al.* Radium and uranium levels in vegetables grown using different farming management systems. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 100, n. 2, p. 176–183, 2009.

LENG, L.; BOGUSH, A. A.; ROY, A.; *et al.* Characterisation of ashes from waste biomass power plants and phosphorus recovery. **Science of The Total Environment**, v. 690, p. 573–583, 2019.

LEROY, M. **Madame Curie**. [s.l.: s.n.], 1943

LI, C.; SUN, G.; WU, Z.; *et al.* Soil physiochemical properties and landscape patterns control trace metal contamination at the urban-rural interface in southern China. **Environmental Pollution**, v. 250, p. 537–545, 2019.

LI, H.; YANG, Z.; DAI, M.; *et al.* Input of Cd from agriculture phosphate fertilizer application in China during 2006–2016. **Science of The Total Environment**, p. 134149, 2019.

LI, X.; CHEN, Z.; CHEN, Z.; *et al.* A human health risk assessment of rare earth elements in soil and vegetables from a mining area in Fujian Province, Southeast China. **Chemosphere**, v. 93, n. 6, p. 1240–1246, 2013.

LUO, C.; DENG, Y.; LIANG, J.; *et al.* Exogenous rare earth element-yttrium deteriorated soil microbial community structure. **Journal of Rare Earths**, v. 36, n. 4, p. 430–439, 2018.

MACHADO, R. C.; PEREIRA-FILHO, E. R.; NOGUEIRA, A. R. A. Strategy of Sample Preparation for Arsenic Determination in Mineral Fertilizers. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27, n. 7, p. 1273–1278, 2016.

MARTINS, C. A.; NOGUEIRA, N. O.; *et al.* A dinâmica de metais-traço no solo. **Revista Brasileira de Agrociência**, v. 17, n. 3, p. 383-391, 2011.

MARWA, E. M.M.; MEHARG, A. A.; RICE, C. M. Risk assessment of potentially toxic elements in agricultural soils and maize tissues from selected districts in Tanzania. **Science of The Total Environment**, v. 416, p. 180–186, 2012.

MARWA, E. M.M.; MEHARG, A. A.; RICE, C. M. Risk assessment of potentially toxic elements in agricultural soils and maize tissues from selected districts in Tanzania. **Science of The Total Environment**, v. 416, p. 180–186, 2012.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO- MAPA. SAPCANA - Sistema de Acompanhamento da Produção Canavieira. 2019.

MOURA, J.B.; SOUZA, R.F.; VENTURA, M.V.A.; *et al.* Influence of nitrogen fixing bacteria in the establishment of pre-broken sugar cane. **Asian Journal of Microbiology, Biotechnology & Environmental Sciences Paper**, v. 21, p. 22–26, 2018.

MULLER, G. Index of Geoaccumulation in Sediments of the Rhine River. **GeoJournal**, v. 2, p. 108–118, 1969.

NOVAIS, R.F.; SMYTH, T.J. **Fósforo em solo e planta em condições tropicais**. Viçosa: UFV, DPS, 399 p, 1999.

OGUNLEYE, P.O.; MAYAKI, M.C.; AMAPU, I.Y. Radioactivity and heavy metal composition of Nigerian phosphate rocks: possible environmental implications. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 62, n. 1, p. 39–48, 2002.

OLIVEIRA, S. M. B.; SILVA, P. S. C.; MAZZILLI, B. P.; *et al.* Rare earth elements as tracers of sediment contamination by phosphogypsum in the Santos estuary, southern Brazil. **Applied Geochemistry**, v. 22, n. 4, p. 837–850, 2007.

OMODARA, L.; PITKÄÄHO, S.; TURPEINEN, E.; *et al.* Recycling and substitution of light rare earth elements, cerium, lanthanum, neodymium, and praseodymium from end-of-life applications - A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 236, p. 117573, 2019.

OTERO, N.; VITÒRIA, L.; SOLER, A.; *et al.* Fertiliser characterisation: Major, trace and rare earth elements. **Applied Geochemistry**, v. 20, n. 8, p. 1473–1488, 2005.

PAGANO, G.; THOMAS, P. J.; DI NUNZIO, A.; *et al.* Human exposures to rare earth elements: Present knowledge and research prospects. **Environmental Research**, v. 171, p. 493–500, 2019.

PINCHUK, G. E.; AMMONS, C.; CULLEY, D. E.; *et al.* Utilization of DNA as a Sole Source of Phosphorus, Carbon, and Energy by *Shewanella* spp.: Ecological and Physiological Implications for Dissimilatory Metal Reduction. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 74, n. 4, p. 1198–1208, 2008.

RAMOS, S. J.; DINALI, G. S.; OLIVEIRA, C.; *et al.* Rare Earth Elements in the Soil Environment. **Current Pollution Reports**, v. 2, n. 1, p. 28–50, 2016.

RAVEN, J. A. RNA function and phosphorus use by photosynthetic organisms. **Frontiers in Plant Science**, v. 4, 2013. Disponível em: <http://journal.frontiersin.org/article/10.3389/fpls.2013.00536/abstract>.

REED, S. C.; TOWNSEND, A. R.; TAYLOR, P. G.; *et al.* Phosphorus Cycling in Tropical Forests Growing on Highly Weathered Soils. In: BÜNEMANN, Else; OBERSON, Astrid; FROSSARD, Emmanuel (Orgs.). **Phosphorus in Action**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, v. 26, p. 339–369, 2011.

RENGEL, Z. Availability of Mn, Zn and Fe in the rhizosphere. **Journal of soil science and plant nutrition**, v. 15, n. 2, p. 397–409, 2015.

REZENDE, H. C.; COELHO, N. M. M. Determination of Total Arsenic and Arsenic(III) in Phosphate Fertilizers by Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry After Ultrasound-Assisted Extraction Based on a Control Acid Media. **Journal of AOAC International**, v. 97, n. 3, p. 736–741, 2014.

SANTOS, D. R.; GATIBONI, L. C.; KAMINSKI, J. Fatores que afetam a disponibilidade do fósforo e o manejo da adubação fosfatada em solos sob sistema plantio direto. **Ciência Rural**, v. 38, n. 2, p. 576–586, 2008.

SAUEIA, C.H.R.; MAZZILLI, B.P. Distribution of natural radionuclides in the production and use of phosphate fertilizers in Brazil. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 89, n. 3, p. 229–239, 2006.

SECRETARIA DE RECURSOS HÍDRICOS- SRH/PE. PLANO HIDROAMBIENTAL DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO IPOJUCA. 2010.

SEGURA-MUÑOZ, S.I.; DA SILVA OLIVEIRA, A.; NIKAIDO, M.; *et al.* Metal levels in sugar cane (*Saccharum spp.*) samples from an area under the influence of a municipal landfill and a medical waste treatment system in Brazil. **Environment International**, v. 32, n. 1, p. 52–57, 2006.

SHARMA, P.; DUBEY, R. S. Lead toxicity in plants. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v. 17, n. 1, p. 35–52, 2005.

SHI, T.; MA, J.; WU, X.; *et al.* Inventories of heavy metal inputs and outputs to and from agricultural soils: A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 164, p. 118–124, 2018.

SHUKLA, K.; ANSHUMALI. Soil micronutrient pools and their transfer to paddy-crops in semi-arid agro-ecosystems, Central India. **Soil and Tillage Research**, v. 180, p. 164–174, 2018.

SILVA FILHO, C. A. **Elementos terras raras na vegetação nativa de Pernambuco**. Dissertação, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 99 p., 2018.

SILVA, F.B.V.; NASCIMENTO, C.W.A.; ALVAREZ, A.M.; *et al.* Inputs of rare earth elements in Brazilian agricultural soils via P-containing fertilizers and soil correctives. **Journal of Environmental Management**, v. 232, p. 90–96, 2019.

SILVA, F.B.V.; NASCIMENTO, C.W.A.; ALVAREZ, A.M.; *et al.* Inputs of rare earth elements in Brazilian agricultural soils via P-containing fertilizers and soil correctives. **Journal of Environmental Management**, v. 232, p. 90–96, 2019.

SILVA, F. B. V.; NASCIMENTO, C. W. A.; ARAÚJO, P. R. M. Environmental risk of trace elements in P-containing fertilizers marketed in Brazil. **Journal of soil science and plant nutrition**, v. 17, n. 3, p. 635–647, 2017.

SILVA, J. P. N.; SILVA, M. R. N. Noções da Cultura da Cana-de-Açúcar. 2012. Disponível em: http://estudio01.proj.ufsm.br/cadernos/ifgo/tecnico_acucar_alcool/nocoos_cultura_cana_acucar.pdf.

SILVA, Y. J. A. B.; NASCIMENTO, C. W. A.; SILVA, Y. J. A. B.; *et al.* Rare Earth Element Concentrations in Brazilian Benchmark Soils. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 40, 2016.

SKRZYPCZAK, D.; WITEK-KROWIAK, A.; DAWIEC-LIŚNIEWSKA, A.; *et al.* Immobilization of biosorbent in hydrogel as a new environmentally friendly fertilizer for micronutrients delivery. **Journal of Cleaner Production**, v. 241, p. 118387, 2019.

SQUADRONE, S.; BRIZIO, P.; STELLA, C.; *et al.* Rare earth elements in marine and terrestrial matrices of Northwestern Italy: Implications for food safety and human health. **Science of The Total Environment**, v. 660, p. 1383–1391, 2019.

SUN, Q.; SUN, L.; FENG, S.; *et al.* Effect of La 3+ on seed germination and seedling growth of *Salvia miltiorrhiza*. **Journal of Rare Earths**, v. 36, n. 8, p. 898–902, 2018.

SUN, W.; SELIM, H. M. Molybdenum-phosphate retention and transport in soils. **Geoderma**, v. 308, p. 60–68, 2017.

SUN, W.; SELIM, H. M. Transport and retention of Molybdenum (VI) on iron oxide-coated sand: A modified multi reaction model. **Applied Geochemistry**, v. 108, p. 104387, 2019.

SUN, Y.; QIU, T.; GAO, M.; *et al.* Inorganic and organic fertilizers application enhanced antibiotic resistome in greenhouse soils growing vegetables. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 179, p. 24–30, 2019.

TANG, J.; ZHANG, J.; REN, L.; *et al.* Diagnosis of soil contamination using microbiological indices: A review on heavy metal pollution. **Journal of Environmental Management**, v. 242, p. 121–130, 2019.

TEPANOSYAN, G.; SAHAKYAN, L.; BELYAEVA, O.; *et al.* Continuous impact of mining activities on soil heavy metals levels and human health. **Science of The Total Environment**, v. 639, p. 900–909, 2018.

TODOROVSKY, D. S.; MINKOVA, N. L.; BAKALOVA, D. P. Effect of the application of superphosphate on rare earths' content in the soil. **Science of The Total Environment**, v. 203, n. 1, p. 13–16, 1997.

TURRA, C. Sustainability of rare earth elements chain: from production to food – a review. **International Journal of Environmental Health Research**, v. 28, n. 1, p. 23–42, 2018.

VALE, F.; ALCARDE, J. C. Solubilidade e disponibilidade dos micronutrientes em fertilizantes. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 23, n. 2, p. 441–451, 1999.

VIG, K. Bioavailability and toxicity of cadmium to microorganisms and their activities in soil: a review. **Advances in Environmental Research**, v. 8, n. 1, p. 121–135, 2003.

WANG, X.; DENG, C.; YIN, J.; *et al.* Toxic heavy metal contamination assessment and speciation in sugarcane soil. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 108, p. 042059, 2018.

WEIHRAUCH, C.; OPP, C. Ecologically relevant phosphorus pools in soils and their dynamics: The story so far. **Geoderma**, v. 325, p. 183–194, 2018.

WELLER, A.; HORI, M.; SHOZUGAWA, K.; *et al.* Rapid ultra-trace determination of Fukushima-derived radionuclides in food. **Food Control**, v. 85, p. 376–384, 2018.

WILLIAMS, R. J. P.; SILVA, J. J. R. F. The Involvement of Molybdenum in Life. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 292, n. 2, p. 293–299, 2002.

WU, Y.; ZHOU, J.; YU, D.; *et al.* Phosphorus biogeochemical cycle research in mountainous ecosystems. **Journal of Mountain Science**, v. 10, n. 1, p. 43–53, 2013.

YAHAGHI, Z.; SHIRVANI, M.; NOURBAKHS, F.; *et al.* Uptake and effects of lead and zinc on alfalfa (*Medicago sativa* L.) seed germination and seedling growth: Role of plant growth promoting bacteria. **South African Journal of Botany**, v. 124, p. 573–582, 2019.

ZENG, F.; TIAN, H. E.; WANG, Z.; *et al.* Effect of Rare Earth Element Europium on Amaranthin Synthesis in *Amaranthus caudatus* Seedlings. **Biological Trace Element Research**, v. 93, n. 1–3, p. 271–282, 2003.

ZHANG, Y.; HAN, Y.; YANG, J.; *et al.* Toxicities and risk assessment of heavy metals in sediments of Taihu Lake, China, based on sediment quality guidelines. **Journal of Environmental Sciences**, v. 62, p. 31–38, 2017.

ZHANG, Y.; XIE, D.; NI, J.; *et al.* Optimizing phosphate fertilizer application to reduce nutrient loss in a mustard (*Brassica juncea* var. *tumida*)-maize (*Zea mays* L.) rotation system in Three Gorges Reservoir area. **Soil and Tillage Research**, v. 190, p. 78–85, 2019.

ZHUANG, M.; ZHAO, J.; LI, S.; *et al.* Concentrations and health risk assessment of rare earth elements in vegetables from mining area in Shandong, China. **Chemosphere**, v. 168, p. 578–582, 2017.