

EDVALDO RENNER DA COSTA CARDOSO

**CONTAMINAÇÃO POR ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS
ORIUNDOS DE REJEITO DE MINERAÇÃO DE Pb: UMA ABORDAGEM A
PARTIR DO SOLO E DA POEIRA.**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

Orientador: Emanuelle Mercês Barros Soares

Coorientadores: Isabela Cristina Filardi Vasques
Oldair D'Arco Vinhas Costa

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2024**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

C268c
2024
Cardoso, Edvaldo Renner da Costa, 1993-
Contaminação por elementos potencialmente tóxicos
oriundos de rejeito de mineração e Pb: uma abordagem a partir
do solo e da poeira / Edvaldo Renner da Costa Cardoso. –
Viçosa, MG, 2024.

1 tese eletrônica (71 f.): il. (algumas color.).

Inclui apêndices.

Orientador: Emanuelle Mercês Barros Soares.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Solos, 2024.

Inclui bibliografia.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2024.186>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Chumbo - Minas e mineração. 2. Barragens de rejeitos.
3. Extração (Química). 4. Solos - Poluição. I. Soares, Emanuelle
Mercês, 1979-. II. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Solos. Programa de Pós-Graduação em Solos e
Nutrição de Plantas. III. Título.

CDD 22. ed. 628.16841

Bibliotecário(a) responsável: Bruna Silva CRB-6/2552


EDVALDO RENNER DA COSTA CARDOSO

**CONTAMINAÇÃO POR ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS
ORIUNDOS DE REJEITO DE MINERAÇÃO DE Pb: UMA ABORDAGEM A
PARTIR DO SOLO E DA POEIRA.**


Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 29 de fevereiro de 2024.

Assentimento:

Documento assinado digitalmente
 **EDVALDO RENNER DA COSTA CARDOSO**
Data: 05/07/2024 14:52:24-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Edvaldo Renner da Costa Cardoso
Autor

Documento assinado digitalmente
 **EMANUELLE MERCES BARROS SOARES**
Data: 25/07/2024 09:58:59-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Emanuelle Mercês Barros Soares
Orientador

Aos meus pais, irmãos e amigos.

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Aos meus pais, Maurício Cardoso e Domingas Cardoso pelo amor, cuidado e incentivo em toda a minha vida acadêmica, assim como aos meus irmãos Dalcitya, Paulo Jorge e Carline pela compreensão durante a jornada.

Aos meus orientadores, Dra. Emanuelle Mercês, Dra. Isabela Cristina e D. Oldair Costa pelos ensinamentos e paciência no decorrer do doutorado.

Aos professores do departamento de Solos e Nutrição de plantas também pelos ensinamentos, em especial ao Prof. Dr. José João Souza, Prof. Dr. Igor de Assis, Prof. Dr. Rafael Teixeira, Prof. Dr. Hidelblandi de Melo, Prof. Dr. Raphael Bragança, Prof. Dr. Maurício Fontes e Prof. Dr. João Ker aos quais pude recorrer de forma direta em algum período durante o doutorado.

Aos amigos com quem tive o privilégio de dividir o ambiente de trabalho e lazer: Artur, Marlúcio, Marllon, Jéssica, Daniel, Maria, Aniely, Rugana, Fernanda, Luísa, Keise, Rosemery, Stallone, Valdécio e a todos os outros.

À Universidade Federal de Viçosa, pela oportunidade de realizar a pós-graduação, bem como ao excelente corpo técnico do Departamento de Solos, em especial ao João, Humberto, Janilson, Adriana, José Maurício, Carlinhos e Júlio, por todo o apoio durante a condução do trabalho.

Às senhoras responsáveis pela limpeza no departamento, sem vocês certamente o ambiente de trabalho não seria o mesmo.

À prefeitura municipal de Boquira – BA, em especial ao Luís (Secretário de Agricultura) por todo apoio durante a coleta de amostras e fornecimento de informações pertinentes.

Ao Programa Solos e Nutrição de Plantas – UFV, pela oportunidade e apoio durante a minha trajetória no doutorado e a Capes pela concessão da bolsa.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de estudos.

RESUMO

Cardoso, Edvaldo Renner da Costa, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2024. **Contaminação por elementos potencialmente tóxicos oriundos de rejeito de mineração de Pb: uma abordagem a partir do solo e da poeira.** Orientadora: Emanuelle Mercês Barros Soares. Coorientadores: Isabela Cristina Filardi Vasques e Oldair D'Arco Vinhas Costa.

O presente trabalho debruçou sobre os impactos da mineração e suas consequências para os vários ecossistemas, especialmente devido à liberação de elementos potencialmente tóxicos (EPTs) oriundos de rejeitos da mineração de chumbo, no município de Boquira, Bahia, Brasil. O município encontra-se localizado no interior do estado da Bahia, a 649 km de Salvador e se constituiu na década de 1980, no auge do período de extração de minério de Pb, em uma das principais minas do país. Mesmo com o fim da exploração mineral, os rejeitos encontram-se até os dias atuais dispostos de forma inadequada, sem barreiras de contenção ou quaisquer ações de remediação ou recuperação da área. Neste sentido, o presente trabalho propôs-se a avaliar a contaminação por EPTs no entorno da pilha de rejeitos, sob a hipótese de que a contaminação que se sabe estar nos rejeitos esta sendo transferida para as diversas matrizes ambientais e não só no entorno da pilha de rejeitos como também em locais mais afastados. A caracterização química dos rejeitos de mineração e estudos sobre a bioacessibilidade da poeira da cidade são discutidos como medidas para avaliar os impactos da presença da pilha de rejeitos no município, trazendo dados que possam orientar a tomada de decisão por parte das autoridades competentes. Um fracionamento químico foi conduzido em solo incubado com o rejeito, avaliando as frações de Pb mais lábeis, sob influência de plantas encontradas na região. As espécies alvo do estudo (*Prosopis juliflora*, *Anadenanthera peregrina*, *Moringa oleífera* e *Urochloa ruziziensis*) apresentam eficiência na fitoestabilização de Pb no solo com diferentes níveis de contaminação, sendo a *Moringa oleífera* a espécie que promove maiores teores de Pb disponibilizados nas maiores doses estudadas. Por outro lado, no que diz respeito aos ensaios de bioacessibilidade oral e pulmonar de EPTs na poeira encontrada na zona urbana do município, observou-se que as crianças possuem um risco potencial maior em decorrência da exposição ao Pb quando comparadas com adultos, tendo-se obtido um índice de perigo (HI) > 1 para as mesmas.

Palavras-chave: Bioacessibilidade; Elementos potencialmente tóxicos; Extração sequencial.

ABSTRACT

Cardoso, Edvaldo Renner da Costa, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, february, 2024. **Contamination by potentially toxic elements from Pb mining waste: an approach from soil and dust.** Adviser: Emanuelle Mercês Barros Soares. Co-advisers: Isabela Cristina Filardi Vasques and Oldair D'Arco Vinhas Costa.

The present study focused on the impacts of mining and its consequences on various ecosystems, especially due to the release of potentially toxic elements (PTEs) originating from lead mining tailings in the municipality of Boquira, Bahia, Brazil. The municipality is located in the interior of the state of Bahia, 649 km from Salvador, and was established in the 1980s, at the peak of the period of lead ore extraction, as one of the country's main mines. Even with the end of mineral exploitation, the tailings are still inadequately disposed of to this day, without containment barriers or any remediation or recovery actions in the area. In this sense, the present study aimed to evaluate the contamination by PTEs in the vicinity of the tailings pile, under the hypothesis that the contamination known to be in the tailings is being transferred to various environmental matrices not only in the vicinity of the tailings pile but also in more distant locations. The chemical characterization of mining tailings and studies on the bioaccessibility of city dust are discussed as measures to assess the impacts of the presence of the tailings pile in the municipality, providing data that may guide decision-making by the competent authorities. Chemical fractionation was conducted on soil incubated with the tailings, evaluating the most labile Pb fractions under the influence of plants found in the region. The target species of the study (*Prosopis juliflora*, *Anadenanthera peregrina*, *Moringa oleifera*, and *Urochloa ruziziensis*) show efficiency in the phyto-stabilization of Pb in the soil with different levels of contamination, with *Moringa oleifera* being the species that promotes higher levels of Pb released at the highest doses studied. On the other hand, regarding the oral and pulmonary bioaccessibility tests of PTEs in the dust found in the urban area of the municipality, it was observed that children have a higher potential risk due to exposure to Pb when compared to adults, obtaining a hazard index (HI) > 1 for them.

Keywords: Bioaccessibility; Potentially toxic elements; Sequential chemical extraction.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	9
REFERÊNCIAS	11
CAPÍTULO 1- Efeito rizosférico de espécies leguminosas e gramínea na disponibilidade e frações químicas de Pb em substrato de rejeito de mineração	14
RESUMO	14
ABSTRACT	14
1. INTRODUÇÃO	16
2. MATERIAL E MÉTODOS	18
2.1. Local de estudo	18
2.2. Aquisição dos substrates	18
2.3. Preparo e caracterização dos substratos	19
2.4. Delineamento experimental	20
2.5. Amostragem dos solos	21
2.6. Teores de C e N após o experimento	21
2.7. Fracionamento químico do Pb	21
2.8. Garantia e controle de qualidade	22
2.9. Análises estatísticas	23
3. RESULTADOS	23
3.1. Frações do Pb.....	23
3.2. Efeito das espécies no fracionamento do Pb.....	24
3.3. Efeito das doses nas frações químicas	26
3.4. Comparação entre solo rizosférico e não rizosférico.....	28
4. DISCUSSÃO	28
4.1. Fracionamento químico	28
4.2. Efeito das espécies nas frações	30
4.3. Efeito das doses de Pb nas frações químicas	31
4.4. Solo rizosférico vs não rizosférico.....	32
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	32
AGRADECIMENTOS	33
REFERÊNCIAS	33
APÊNDICE	39
CAPÍTULO 2 - Avaliação de risco à saúde humana da poeira dispersa em área afetada por mineração de Pb e Zn na Bahia-Brasil	42
RESUMO	42

ABSTRACT	43
1. INTRODUÇÃO	44
2. MATERIAL E MÉTODOS	46
2.1. Área de estudo e coleta de amostras	46
2.2. Teores pseudo-totais de EPTs na poeira	47
2.3. Bioacessibilidade oral e pulmonar	47
2.4. Avaliação do risco à saúde humana	48
2.4.1 Avaliação do risco de exposição	48
2.4.2 Avaliação de risco de câncer e não carcinogênico.....	49
2.5. Garantia e controle de qualidade	50
2.6. Análises estatísticas	51
3. RESULTADOS	51
3.1. Concentração e distribuição de EPTs na poeira.....	51
3.2. Bioacessibilidade (%) de EPTs nas fases gastrointestinal e pulmonar	53
3.3. Caracterização do risco	54
3.3.1 Avaliação do índice de perigo (HI)	48
3.3.2 Quociente de perigo (HQ) e risco de câncer.....	49
4. DISCUSSÃO	56
4.1. Distribuição de EPTs na área urbana	56
4.2. Bioacessibilidade	58
4.3. Avaliação do risco a saúde.....	59
4.3.1.1. Risco não cancerígeno	59
4.3.1.2. Risco cancerígeno.....	60
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	60
AGRADECIMENTOS	61
REFERÊNCIAS	61
MATERIAL SUPLEMENTAR	66
6. CONCLUSÃO GERAL.....	71

INTRODUÇÃO GERAL

Os elementos potencialmente tóxicos (EPT) podem estar presentes nas matrizes ambientais por uma causa natural (por meio de material de origem rico em determinado(s) elemento(s)) ou pela ação antrópica, por meio de atividades industriais ou ainda agropecuárias (Lu et al., 2018; Matta; Gjyli, 2016). Entretanto, desde o início das civilizações até os dias atuais, o avanço da humanidade tem dependido em grande parte do avanço da indústria de mineração e da exploração dos recursos minerais. As fontes minerais (metálicas, não metálicas e até energéticas) constituem a principal fonte de matéria prima para várias indústrias, desde as produtoras de smartphones até a de produção de alimentos (enlatados por exemplo) (Z. Li et al., 2014; Qi, 2020).

Embora seja responsável pelo crescimento econômico em países desenvolvidos e em vias de desenvolvimento como o Brasil, a atividade de mineração também constitui uma das principais responsáveis por grande parte dos impactos negativos causados nos diversos ecossistemas, principalmente pela grande quantidade de resíduos produzidos, além das perdas e degradação de ecossistemas naturais. Além disso, danos à saúde da população podem ser causados, em especial àquela exposta aos resíduos produzidos e que muitas vezes contêm quantidades expressivas de EPT, e que podem ser transportados e suspensos na forma de poeira (Carmo et al., 2020; Carvalho, 2017).

Dentre os EPT, o Pb é um dos mais empregados em diversas atividades industriais e não industriais em todo o mundo. De acordo com Xu et al. (2020), a presença conjunta de Cd e Pb no ambiente representa uma séria preocupação devido aos riscos associados à saúde. O Pb, em particular, tem sido associado a uma série de efeitos adversos, como danos cerebrais que podem resultar em redução do coeficiente de inteligência (QI), distúrbios comportamentais e auditivos, como destacado por Grandjean e Landrigan (2014). Além disso, mesmo em concentrações relativamente baixas, o Pb pode causar danos ao sistema nervoso e imunológico tanto em humanos quanto em animais, conforme observado por Chen e colaboradores (2020). Quando em contato com plantas, o Pb pode interferir na germinação de espécies vegetais e em processos vitais, como fotossíntese, absorção de água, permeabilidade das membranas celulares e até mesmo na respiração, como discutido por Sharma e Dubey (2005).

Na região centro-sul do estado da Bahia, a 649 km de Salvador, o município de Boquira encontra-se sob o domínio geológico do vale do Paramirim, constituído dentre outros litotipos, a unidade Boquira, que proporciona à região altos teores naturais de Pb e Zn, e conferindo à região as maiores áreas de mineração do país no período de 1950 à 1992 (Gomes et al., 2020; Santos et al., 2020). Entretanto, após mais de 40 anos de atividade e finalizado o processo de

mineração, a bacia de rejeitos, a qual conta com mais de 894 mil m³ de rejeitos, encontra-se até os dias atuais disposta de forma inadequada e sujeita às intempéries, colocando em evidência os riscos socioambientais e de saúde pública, acarretando assim em uma série de estudos exploratórios sobre a contaminação dos solos da região (Amorim et al., 2021; de Andrade Lima & Bernardez, 2017; de Castro Paes et al., 2023; Miranda & Anjos, 2018; É. de C. Paes et al., 2022, 2023).

Grande parte dos estudos na região foca na condução de extrações ácidas para quantificação dos teores totais e pseudo-totais, e, portanto, no presente estudo, o foco foi dado para as frações geoquímicas dos EPT no solo contaminado, bem como para os riscos potenciais da poeira potencialmente contaminada existente na área urbana do município de Boquira-BA. Essa avaliação mensura, de forma mais dinâmica, os riscos ambientais e à saúde pública, visto que, representam a mobilidade e biodisponibilidade dos EPTs em diversas condições ambientais (Alan & Kara, 2019; Gope et al., 2017; S. W. Li et al., 2016a).

O fracionamento geoquímico pode ser avaliado por metodologias de extração sequencial, protocolos que permitem quantificar as diferentes formas geoquímicas de EPT em solos contaminados de forma a obter os teores de elementos prontamente disponíveis (por exemplo: teores solúveis, trocáveis e precipitados), consequentemente os mais preocupantes para o meio ambiente e para os seres vivos. Além disso, é possível estimar também teores associados a frações mais estáveis, como os adsorvidos de forma específica em óxidos de Fe e Al ou em aluminossilicatos (Batista et al., 2017; Guedes et al., 2020; Santos et al., 2021), formas não disponíveis.

Com relação ao risco a saúde humana, testes de bioacessibilidade podem ser realizados em amostras sólidas com teores significativos de EPT, simulando soluções presentes no sistema gástrico (bioacessibilidade oral) ou no pulmão (bioacessibilidade pulmonar). Dessa maneira, o teor solubilizado indicaria os teores de EPT que seriam solubilizados pelo trato respiratório por exemplo, evitando assim subestimar ou superestimar o risco potencial de materiais como a poeira de áreas contaminadas (Pereira et al., 2020; Ren et al., 2020).

Neste sentido, o presente trabalho subdividiu-se em dois capítulos que visam aprofundar na problemática da extensa pilha de rejeitos existente no município de Boquira-BA, sendo o artigo 1 focado no efeito da presença de plantas da região no fracionamento de Pb em solo

incubado com rejeito de Boquirá, e o artigo 2 na avaliação de risco à saúde humana, considerando exposição oral e respiratória da poeira urbana ao redor da pilha de rejeitos.

REFERÊNCIAS

- Alan, M., & Kara, D. (2019). Assessment of sequential extraction methods for the prediction of bioavailability of elements in plants grown on agricultural soils near to boron mines in Turkey. *Talanta*, 200(November 2018), 41–50. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.03.031>
- Amorim, H. C. S., Hurtarte, L. C. C., Vergütz, L., Silva, I. R., Costa, O. D. V., Pacheco, A. A., & Fontes, M. P. F. (2021). Lead speciation and availability affected by plants in a contaminated soil. *Chemosphere*, 285(July), 131468. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131468>
- Batista, A. H., Melo, V. F., Rate, A. W., Uhlmann, A., & Gilkes, R. (2017). More aggressive sequential extraction procedure to access stable forms of Pb and As in clay minerals of soils. *Applied Clay Science*, 147, 44–53. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.05.020>
- Carmo, F. F., Lanchotti, A. O., & Kamino, L. H. Y. (2020). Mining waste challenges: Environmental risks of gigatons of mud, dust and sediment in megadiverse regions in Brazil. *Sustainability (Switzerland)*, 12(20), 1–13. <https://doi.org/10.3390/su12208466>
- Carvalho, F. P. (2017). *Mining industry and sustainable development : time for change*. Reardon 2011, 61–77. <https://doi.org/10.1002/fes3.109>
- de Andrade Lima, L. R. P., & Bernardez, L. A. (2017). Characterization of the soil contamination around the former primary lead smelter at Santo Amaro, Bahia, Brazil. *Environmental Earth Sciences*, 76(14). <https://doi.org/10.1007/s12665-017-6791-6>
- de Castro Paes, É., Vieira Veloso, G., Lukas de Arruda Silva, D., Inácio Fernandes-Filho, E., Paulo Ferreira Fontes, M., & Mercês Barros Soares, E. (2023). Use of modeling to map potentially toxic elements and assess the risk to human health in soils affected by mining activity. *CATENA*, 220, 106662. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2022.106662>
- Gomes, M. D. C. R., Anjos, J. Â. S. A. dos, & Daltro, R. R. (2020). Multivariate statistical analysis applied to the evaluation of groundwater quality in the central-southern portion of the state of Bahia - Brazil. *Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, 15(1), 1. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.2408>
- Gope, M., Masto, R. E., George, J., Hoque, R. R., & Balachandran, S. (2017). Bioavailability and health risk of some potentially toxic elements (Cd, Cu, Pb and Zn) in street dust of Asansol, India. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 138(January), 231–241. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.01.008>

- Guedes, L. G., Melo, V. F., & Batista, A. H. (2020). The classic aqua regia and EPA 3051A methods can mislead environmental assessments and certifications: Potentially harmful elements resorption in short-range order materials. *Chemosphere*, 251, 126356. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126356>
- Li, S. W., Li, H. B., Luo, J., Li, H. M., Qian, X., Liu, M. M., Bi, J., Cui, X. Y., & Ma, L. Q. (2016). Influence of pollution control on lead inhalation bioaccessibility in PM_{2.5}: A case study of 2014 Youth Olympic Games in Nanjing. *Environment International*, 94, 69–75. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.05.010>
- Li, Z., Ma, Z., van der Kuijp, T. J., Yuan, Z., & Huang, L. (2014). A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment. *Science of the Total Environment*, 468–469, 843–853. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.08.090>
- Miranda, L. S., & Anjos, J. Â. S. A. (2018). Occupational impacts and adaptation to standards in accordance with Brazilian legislation: The case of Santo Amaro, Brazil. *Safety Science*, 104, 10–15. <https://doi.org/10.1016/j.ssci.2017.12.034>
- Paes, É. de C., Veloso, G. V., de Castro Filho, M. N., Barroso, S. H., Fernandes-Filho, E. I., Fontes, M. P. F., & Soares, E. M. B. (2023). Potential of plant species adapted to semi-arid conditions for phytoremediation of contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 449, 131034. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.131034>
- Paes, É. de C., Veloso, G. V., Fonseca, A. A. da, Fernandes-Filho, E. I., Fontes, M. P. F., & Soares, E. M. B. (2022). Predictive modeling of contents of potentially toxic elements using morphometric data, proximal sensing, and chemical and physical properties of soils under mining influence. *Science of the Total Environment*, 817, 152972. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.152972>
- Pereira, W. V. da S., Teixeira, R. A., Souza, E. S. de, Moraes, A. L. F. de, Campos, W. E. O., Amarante, C. B. do, Martins, G. C., & Fernandes, A. R. (2020). Chemical fractionation and bioaccessibility of potentially toxic elements in area of artisanal gold mining in the Amazon. *Journal of Environmental Management*, 267(April), 110644. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110644>
- Qi, C. chong. (2020). Big data management in the mining industry. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 27(2), 131–139. <https://doi.org/10.1007/s12613-019-1937-z>
- Ren, H., Yu, Y., & An, T. (2020). Bioaccessibilities of metal(loid)s and organic contaminants in particulates measured in simulated human lung fluids: A critical review. *Environmental Pollution*, 265, 115070. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115070>

- Santos, M., Melo, V. F., Monte Serrat, B., Bonfleur, E., Araújo, E. M., & Cherobim, V. F. (2021). Hybrid technologies for remediation of highly Pb contaminated soil: sewage sludge application and phytoremediation. *International Journal of Phytoremediation*, 23(3), 328–335. <https://doi.org/10.1080/15226514.2020.1813077>
- Santos, N. L., Gomes, M. D. C. R., Anjos, J. Â. S. A. dos, & Cunha, F. G. (2020). Multivariate statistical analysis applied to assess the dispersion of contaminants in a mining tailings basin in the semiarid region of Bahia – Brazil. *Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, 15(5), 1. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.2572>
- Xu, M., Zhao, Z., Song, Y., Li, J., You, Y., & Li, J. (2020). Evaluation of ferrihydrite-humic acid coprecipitate as amendment to remediate a Cd- and Pb-contaminated soil. *Geoderma*, 361(December 2019). <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.114131>

ARTIGO 1- Efeito rizosférico de espécies leguminosas e gramínea na disponibilidade e frações químicas do chumbo em rejeito de mineração

RESUMO

A disposição inadequada de rejeitos de mineração constitui um dos principais focos de contaminação de solos e uma vez que estes podem conter elementos potencialmente tóxicos, causam a contaminação de diferentes matrizes ambientais, além de expor animais e seres humanos aos seus efeitos tóxicos. Este trabalho teve como objetivo avaliar o efeito da presença de leguminosas e não leguminosas na disponibilidade de chumbo (Pb) em substrato proveniente de pilha de rejeitos de mineração localizada em Boquira-BA incubado com solo. Avaliou-se o efeito da rizosfera de três leguminosas (*Prosopis juliflora*, *Anadenanthera peregrina* e *Moringa oleifera*) e uma grama forrageira (*Urochloa ruziziensis*) na disponibilidade do Pb em sete frações geoquímicas avaliadas por extração química sequencial: solúvel, trocável, associado aos carbonatos, associado à matéria orgânica, associado aos óxidos de Fe e Al amorfos, associado aos óxidos de Al cristalinos e residual, além de três níveis de contaminação de Pb (810, 3260 e 6560 mg kg⁻¹). Os teores de Pb extraídos seguiram a seguinte ordem decrescente: residual > óxidos de Al cristalinos > carbonatos > óxidos amorfos > M.O > solúvel > trocável. Embora as espécies tenham apresentado comportamento diferenciado para cada fração estudada, a *M. oleifera* e a *U. ruziziensis* foram as espécies que apresentaram maior recuperação de Pb solúvel e fração residual. Além disso, a *M. oleifera* foi a espécie que permitiu um fracionamento do Pb em formas mais estáveis nas maiores doses estudadas, apontando para o maior potencial desta espécie em estabilizar o Pb no solo quando comparada com as outras. Dentre as espécies analisadas, este estudo propõe então, a adoção da moringa para a fitorremediação das áreas com rejeito em Boquira-BA, devido a maior capacidade da mesma em estabilizar o metal no solo.

Palavras-chave: Boquira, extração sequencial; fitoestabilização.

PAPER 1- Rhizosphere effect of legume and grass species on availability and chemical fractions of Pb in substrate containing mining tailings

ABSTRACT

Inappropriate disposal of mining tailings is a major contamination source to soil, sediments, and water bodies worldwide. Mining tailings contain lead (Pb), which can be remobilized and cause contamination of different ecosystems, exposing animals and humans to Pb toxic effects. This work aimed to evaluate the effect of the rhizosphere of leguminous and non-leguminous plants on the availability of lead (Pb) in substrate from a mining waste pile located in Boquira-BA, Brazil. The effect of the rhizosphere of three legumes (*Prosopis juliflora*, *Anadenanthera peregrina* and *Moringa oleifera*) and a forage grass (*Urochloa ruziziensis*) on the availability of Pb in seven geochemical fractions evaluated by sequential chemical extraction was evaluated: soluble, exchangeable, associated with carbonates, associated with organic matter, associated with amorphous Fe and Al oxides, associated with crystalline and residual Al oxides, in addition to three levels of Pb contamination (810, 3.260 and 6.560 mg kg⁻¹). The Pb contents extracted followed the following decreasing order: residual > crystalline Al oxides > carbonates > amorphous oxides > M.O > soluble > exchangeable. Although the species showed different behavior for each fraction studied, *Moringa oleifera* and *Urochloa ruziziensis* were the species that showed the highest recovery of soluble and residual Pb. Furthermore, *Moringa oleifera* was the species with the highest levels of Pb recovered at the highest doses studied, pointing to the greater potential of this species in stabilizing Pb in the soil when compared to the others. Among the species analyzed, this study therefore proposes the adoption of moringa for the phytoremediation of waste areas in Boquira – BA, due to its greater capacity to stabilize the metal in the soil.

Keywords: Boquira; mesquite; phytostabilization; sequential extraction.

1. INTRODUÇÃO

A mineração é uma atividade com benefícios comprovados, principalmente no âmbito econômico, tecnológico e até social, sendo tais benefícios mais impactantes em países com grande potencial de desenvolvimento e crescimento econômico, como é o caso do Brasil (de Castro Pena et al., 2017). Por outro lado, diversos são os impactos negativos causados nos ecossistemas como consequência da atividade de mineração, visto que ela pode incrementar ou remobilizar os elementos potencialmente tóxicos (EPTs) nos solos, sejam eles agrícolas ou urbanos. Devido ao seu caráter acumulativo, a maioria dos EPTs colocam em risco tanto ecossistemas naturais como a própria saúde humana (Qin et al., 2020; Qing et al., 2015; Rajendran et al., 2022).

Ao longo dos anos, a atividade de mineração tem se tornado um dos principais focos de contaminação tanto de solos como de sedimentos e até mesmo de corpos hídricos ao redor do mundo (Batista et al., 2017; Jarsjö et al., 2017; Liu et al., 2019; Pandey et al., 2016; Zerizghi et al., 2022). Dentre os diversos locais afetados por EPTs no mundo e no Brasil, está o município de Boquira no estado da Bahia, que alocou por mais de 30 anos as maiores áreas de mineração de Pb e Zn do país, em decorrência de sua posição estratégica sobre o domínio geológico do vale do Paramirim, constituído dentre outros litotipos, de rochas da unidade Boquira, que proporcionam à região altos teores naturais dos metais acima citados (Carvalho et al., 1982; Gomes et al., 2020).

Após a atividade de mineração, uma quantidade substancial de rejeito contendo teores consideráveis de EPTs foi disposta de forma inadequada no ambiente, representando risco de problemas socioambientais e de saúde pública (Gabari & Fernández-Caliani, 2017; Kamunda et al., 2016). Desde então, estudos têm sido desenvolvidos visando desde a caracterização química e mineralógica do material disposto na pilha de rejeitos, até a descrição da extensão da contaminação no município e estratégias de mitigação da contaminação (Alves et al., 2017; de Castro Paes et al., 2023; É. de C. Paes et al., 2022, 2023). Apesar disso, lacunas ainda precisam ser preenchidas quanto ao entendimento da presença desses elementos na região, principalmente em relação a quanto do Pb por exemplo estaria realmente disponível para absorção das plantas, por exemplo.

A presença de EPTs em solos é em geral avaliada por extrações com soluções ácidas, que estimam o potencial desses elementos em causar efeitos tóxicos. No entanto, alguns EPTs não são acessados pelas plantas, por exemplo, pois estão fortemente ligadas com os componentes do solo (Melo et al., 2016). Essas extrações, mesmo muito utilizadas em estudos geoquímicos, avalia apenas as concentrações globais dos elementos nos solos, não permitindo

determinar sua biodisponibilidade, mobilidade e nem prever potenciais contaminações do meio ambiente. Dessa forma, para melhor compreensão do potencial do risco de contaminação dos elementos potencialmente tóxicos nos solos, bem como sua biodisponibilidade no ambiente, são necessárias informações como a forma em que eles se encontram no solo, os minerais aos quais eles se encontram associados, a forma com que eles se encontram adsorvidos, dentre outros. Para esse tipo de entendimento, podem ser usadas extrações químicas sequenciais, a qual permitem obter informações detalhadas sobre origem, espécies químicas, ocorrência, disponibilidade, mobilização e transporte dos elementos potencialmente tóxicos em ambientes naturais (Amorim et al., 2021; Matabane et al., 2021; TESSIER et al., 1979).

O uso de métodos de extrações baseados em extrações sequenciais possibilita o entendimento das principais formas de associação entre os EPTs e as diferentes frações geoquímicas dos solos (Rodgers et al., 2015). Entretanto, as extrações sequenciais devem ser utilizadas com cautela, uma vez que os extratores utilizados podem afetar os componentes do solo criando artefatos. Além da escolha adequada dos extratores, outros fatores como a ordem das soluções extratoras, duração do processo de extração, relação sólido: solução, redistribuição dos elementos analisados nas frações, pouca seletividade dos extratores e o preparo e conservação das amostras devem ser monitorados (Arenas-Lago et al., 2014; Filgueiras et al., 2002). Neste sentido, estudos sugerem diferenças nos resultados obtidos pelo mesmo procedimento, em especial pelas variações nos fatores acima citados (Bacon & Davidson, 2008; Tytła, 2019).

Diversas técnicas têm sido utilizadas para remediação de áreas contaminadas, podendo ser químicas, físicas e biológicas. No entanto, as duas primeiras apresentam custo excessivo, sendo viável sua aplicação apenas em pequenas áreas. Já as técnicas biológicas que envolvem o uso de plantas (fitorremediação) e microrganismos (biorremediação) apresentam custos relativamente inferiores e podem ser aplicadas em grandes extensões de área (Pontoni et al., 2020; Santos et al., 2021). No que diz respeito à fitorremediação, independentemente do processo específico envolvido (fitoextração ou fitoestabilização), sabe-se que as diferentes culturas alteram os processos químicos da rizosfera (Kato et al., 2015), sendo, portanto, importante elucidar esse comportamento.

A disponibilidade dos EPTs pode ser alterada pela rizosfera, região de intensa atividade tanto das raízes como de microrganismos (Lorenz Hiltner, 1904; Dessaux et al., 2016; Ma et al., 2016; Raynaud et al., 2008). Vysloužilová et al. (2006), investigando as características da rizosfera e a acumulação de metais pesados, observaram que além da maior quantidade relativa de carbono orgânico dissolvido, a região da rizosfera apresentou teores maiores de Pb e Zn

solúvel e lábil em comparação com o solo não rizosférico. Além disso, Amorim et al. (2021) ao estudar a especiação do Pb sob o efeito da rizosfera de diferentes espécies, apontaram a *Brachiaria brizantha* como uma espécie com potencial de complexar o Pb em formas orgânicas e assim diminuir a sua disponibilidade no solo.

Neste sentido, este trabalho objetivou avaliar a influência da rizosfera das espécies vegetais *Prosopis juliflora* (Algaroba) *Anadenanthera peregrina* (Angico), *Urochloa ruziziensis* (Braquiária) e *Moringa oleífera* (Moringa) na disponibilidade de Pb por meio de extrações sequenciais, avaliando tanto frações biodisponíveis como as mais recalcitrantes. Além disso, avaliou-se o efeito da rizosfera do Angico comparado a um solo não rizosférico, afim de entender as diferenças promovidas nessa região em relação ao fracionamento do Pb.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Local de estudo

O experimento foi conduzido em ambiente protegido do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa, localizado no município de Viçosa-MG com coordenadas geográficas 20°45' S e 42°50' O e 672 m de altitude (Alencar et al., 2011). Segundo Köppen, o clima é do tipo temperado quente, com verão chuvoso e inverno frio e secos (Cwb), com temperatura média de 20 °C e média de 1.251 mm de precipitação anual (Lorenzon et al., 2013). Durante a condução do experimento a temperatura apresentou máxima de 38 °C e mínima de 11 °C. O solo usado para compor o substrato dos vasos é classificado como Latossolo Vermelho distrófico típico (equivalente a ordem de Oxisol de acordo com o Soil Taxonomy) (Soil Survey Staf, 2022).

2.2. Coleta de rejeito de mineração de Pb

O rejeito da mineração de Pb utilizado no presente estudo é oriundo do município de Boquira, região centro-sul, do interior do estado da Bahia – Brasil, há 649 km da capital do estado, Salvador, sob as coordenadas geográficas 12°48'50" de latitude sul e 42°42'32" de longitude oeste, estando a uma altitude de 560 m. Boquira destaca-se na região nordeste devido aos mais de 30 anos de atividade de mineração de chumbo (Pb), cujo minério era beneficiado no município de Santo Amaro, com contaminação evidenciada em ambos os municípios resultante do processo de extração e beneficiamento, onde foi deixado uma enorme pilha de rejeitos, cuja a área soma os 3360 m² e um volume de 894 mil m³ de rejeito (Santos et al., 2020) (Figura 1).

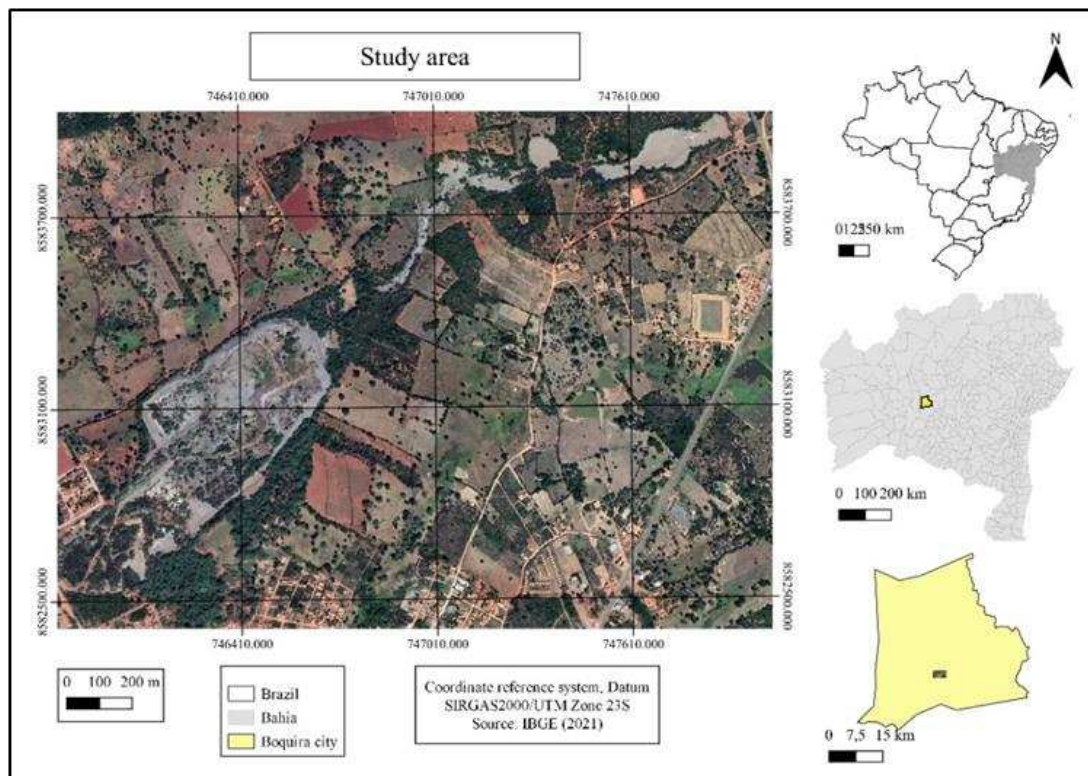


Figura 1 - Localização da área de aquisição de rejeito de mineração de Pb em Boquira-BA.

2.3. Preparo e caracterização das amostras

Para a avaliação da influência da das plantas no fracionamento do Pb foi conduzido um estudo em casa de vegetação, onde os substratos foram compostos por solo com doses crescentes de rejeito de mineração de Pb. Tanto as amostras de solo como as de rejeito foram secas ao ar, destorroadas, homogeneizadas, passadas em peneira de malha de 4 mm, realizada a mistura para obtenção de três doses de Pb no substrato e acondicionadas em vasos de 2 dm³. Para montagem do experimento, a acidez do substrato foi corrigida de acordo com o proposto por Teixeira (2017) e a adubação realizada de acordo com a necessidade das culturas (Novais et al., 1991).

Os teores de EPTs no rejeito foram determinados pelo método EPA 3051A (USEPA, 1998) e a granulometria do mesmo pelo método da pipeta (Gee & Bauder, 1986). Ainda, a caracterização física e química tanto do solo como do rejeito foi realizada de acordo com Teixeira et al. (2017), e os resultados apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Caracterização física e química do solo e rejeito de Pb utilizados no experimento.

Rejeito*												
pH (H ₂ O)	Pb	Zn	Fe	Al	Mn	Ca	P	Cr	Cu	Ba	Ni	Cd
g kg ⁻¹							mg kg ⁻¹					
6,29	8,23	3,44	158,75	3,5	2,02	15,9	0,3	15,57	38,95	22,2	43,13	64,21
Solo												
pH (H ₂ O)	P	K ⁺	Na ⁺	Al ³⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	H+Al ³⁺	T	T	M.O	V	m
mg kg ⁻¹			Cmol _c kg ⁻¹							dag kg ⁻¹	%	
5,25	0,3	6	Nd	1,26	0,58	0,041	7,7	8,34	1,9	3,36	7,704	66,3
Cu	Fe	Mn	Zn	Cd	Cr	Ni	Pb	Pb*				
mg kg ⁻¹												
0,67	26,1	13,6	33	nd	nd	nd	nd	54,34				
Textura do solo, rejeito e mistura utilizada												
Amostra	Proporção solo:rejeito			Areia		Silte		Argila				
				%								
Solo				11		8		81				
Rejeito				79,1		17		3,8				
D1	09:01			17,63		9,74		72,63				
D2	06:01			34,26		11,8		53,93				
D3	02:01			62,36		9,34		28,28				

*teores determinados pela metodologia EPA 3051^a; Método (Embrapa, 2017): T = capacidade de cátions a pH 7; t = capacidade de cátions efetiva; V = saturação por bases; m = saturação por alumínio; pH em água (relação 1:2,5); P - Na - K - Fe - Zn - Mn - Cu - Cd - Pb - Ni - Cr - Extrator Mehlich⁻¹; H + Al - Extrator de Acetato de Cálcio 0,5 mol L⁻¹ (pH 7,0); Ca²⁺ - Mg²⁺ - Al³⁺ - Extrator: KCl 1 mol L⁻¹; M.O = C.Org x 1.724 -Walkley-Black; S - Extrator - Fosfato monocálcico em ácido acético. D1 (dose 1) - 810 mg kg⁻¹; D2 (dose 2) - 3260 mg kg⁻¹; D3 (dose 3) - 6520 mg kg⁻¹.

2.4. Delineamento experimental

O ensaio foi conduzido em esquema fatorial 4x3 sendo quatro espécies vegetais e três doses de Pb, com três repetições, obtendo-se assim 12 tratamentos com 36 unidades experimentais. A homogeneização do solo e substrato foi feita de maneira que as concentrações de Pb após mistura do solo+rejeito equivalassem a: D1 = de 810 mg kg⁻¹, a D2 = 3260 mg kg⁻¹ e a D3 = 6520 mg kg⁻¹, representando aproximadamente de 10 a 100 vezes o valor de prevenção de Pb no Brasil, igual 72 mg kg⁻¹ (Conama, 2009).

As espécies vegetais utilizadas constituem espécies predominantes na área de estudo, sendo elas: Algaroba (*Prosopis juliflora*), Angico (*Anadenanthera peregrina*) e Moringa (*Moringa oleifera*) e uma espécie que foi relatada na literatura como tolerante ao Pb, a Braquiária (*Urochloa ruziziensis*). As espécies utilizadas são espécies comumente encontradas

no entorno da bacia de rejeitos no município de Boquira-BA, em uma tentativa contenção da dispersão do rejeito. Além disso, a irrigação do experimento foi realizada de forma manual, mantendo-se a umidade do substrato próxima a 70% da capacidade de campo.

2.5. Amostragem dos substratos

Aos 120 dias após semeadura (DAS) a parte aérea das plantas foi cortada e o substrato analisado. Para obtenção do solo rizosférico (SR) foi realizada agitação manual do conjunto raiz+solo. Após a agitação, o solo que permaneceu aderido ao sistema radicular foi considerado como sendo solo rizosférico (Amorim et al., 2021). Após, as amostras foram secas em estufa a 40 °C por 24 h, destorroado, passado em peneira de malha de 2 mm para obtenção de terra fina seca ao ar (TFSA) e devidamente identificado.

Para fins de comparação, considerou-se como solo não rizosférico (SNR) o solo não aderido às raízes, sendo utilizado na comparação apenas do tratamento com o Angico. Isso porque, dentre as culturas analisadas, o Angico apresentou o menor volume de raiz no vaso (É. de C. Paes et al., 2023), permitindo uma melhor separação do solo rizosférico do não rizosférico. Dessa forma, as comparações foram em esquema fatorial 2x3 (solo rizosférico e SNR x 3 doses), o que possibilitou observar possíveis influências da rizosfera do Angico no fracionamento químico do Pb.

2.6. Teores de C e N do substrato

As amostras de TFSA após desmontar o experimento foram destorroadas, maceradas e peneiradas em peneiras de malha de 200 mesh. Os teores totais de C e N foram determinados por combustão seca por meio de um analisador elementar CHNS/O 2400 II (PerkinElmer Instrument, EUA) utilizando-se 30 mg de solo.

2.7. Fracionamento químico do Pb

Para a extração sequencial do Pb nas diferentes frações do solo/substrato utilizou-se a metodologia proposta por Mann & Ritchie (1993), com adaptações propostas por Kummer (2008). A extração ocorreu em sete frações do solo/substrato, sendo elas: F1) solúvel; F2) trocável; F3) ligada a carbonatos; F4) ligada à matéria orgânica; F5) associada aos óxidos de ferro e alumínio amorfos; F6) ligada aos óxidos de alumínio mais cristalinos e caulinita e, F7) fração residual. Para tanto, 1 g de amostra referente a cada tratamento foi pesado em balança de precisão (0,0001), transferidas para tubos de centrífuga com capacidade de 50 mL, em triplicatas, e os procedimentos de extração realizados conforme descrito na Tabela 2.

Tabela 2 - Procedimento de extração sequencial do Pb nos tratamentos estudados.

Fração	Extrator	Solo:Solução (g/mL)	Condições de Extração
Solúvel	H ₂ O ultrapura (Mille-Q)	1:10	Agitação por 30 min.; centrifugação por 10 min.
Trocável	Ca(NO ₃) ₂ 0,5 mol L ⁻¹ Acetato de sódio (C ₂ H ₃ NaO ₂) 1,0 mol L ⁻¹ a pH 5,0	1:10	Agitação por 1 h; centrifugação; filtragem e lavagem do resíduo.
Carbonatos	Hipoclorito de sódio (C ₂ H ₃ NaO ₂) 0,7 mol L ⁻¹ Oxalato de amônio 0,2 mol L ⁻¹ + ácido oxálico 0,2 mol L ⁻¹ e ácido ascórbico 0,1 mol L ⁻¹	1:10	Agitação por 5 h; centrifugação e lavagem do resíduo. Banho-maria (60 °C) por 30 min.; centrifugação e lavagem do resíduo.
Matéria Orgânica	Hidróxido de sódio (NaOH) 1,25 mol L ⁻¹	1:03	Banho-maria (75°C) por 1 h; centrifugação e lavagem do resíduo.
Óxidos de Fe e Al amorfos	HNO ₃ + HCl	1:20	Agitação no escuro por 4 h no escuro; centrifugação e lavagem do resíduo.
Óxidos de Al cristalinos e minerais 2:1		1:20	Banho-maria (75°C) por 1 h; centrifugação e lavagem do resíduo.
Residual		0,5:12	Digestão no forno microondas a 175 °C e filtração (EPA 3051A).

Vale ressaltar que, a partir da segunda fração o resíduo foi ressuspensionado com 10 mL de água ultrapura para lavagem, centrifugado e o sobrenadante descartado, sendo este procedimento repetido por três vezes. Na sequência o resíduo era seco em estufa por 24 h a temperatura de 40 °C antes de seguir para a etapa posterior. Além disso, o agitador utilizado foi o agitador vertical tipo Wagner a 50 rpm e a centrifugação a 3500 rpm por 15 min.

2.8. Controle de qualidade

As extrações foram realizadas em triplicatas, utilizando a média de leitura das três repetições de cada amostra e, quando necessário, foram eliminados os outliers. Além disso, todas as soluções de extração foram preparadas com água ultrapura (18,2 MΩ.cm a 25 °C - Millipore Direct-Q System). Os extratos de cada extração foram armazenados resfriados, em frascos de polietileno previamente limpos com solução de HNO₃ 10% (V/V) e água ultrapura, e os teores de Pb analisados por espectroscopia de absorção atômica de chama – FAAS (AA240FS, Agilent Technologies®, EUA). Vale ressaltar ainda que, para fins de leitura, utilizou-se também tanto amostras branco como amostras padrão (material certificado SS-1

Contaminated Soil - EnviroMAT™), cuja taxa de recuperação para a digestão conforme método USEPA3051A foi de 108,10%, com limite de detecção igual a 0,012 mg kg⁻¹.

2.9. Análises estatísticas

Os dados foram testados quanto à normalidade pelo teste de Shapiro-Wilk e posteriormente submetidos à análise de variância (ANOVA) e, quando detectadas diferenças significativas, submetidos ao teste de médias de Tukey ($p < 0,05$). Os testes estatísticos foram realizados no software R por meio dos pacotes *easynova* (Arnhold, 2013).

3. RESULTADOS

3.1. Frações do Pb

Por meio do fracionamento químico do Pb no substrato cultivado por 120 dias, foi possível observar que os teores solúveis e trocáveis são relativamente baixos, chegando a representar no máximo 1,35 % de todo Pb extraído no solo, sendo os teores solúveis maiores do que os trocáveis para as menores relações solo:rejeito.

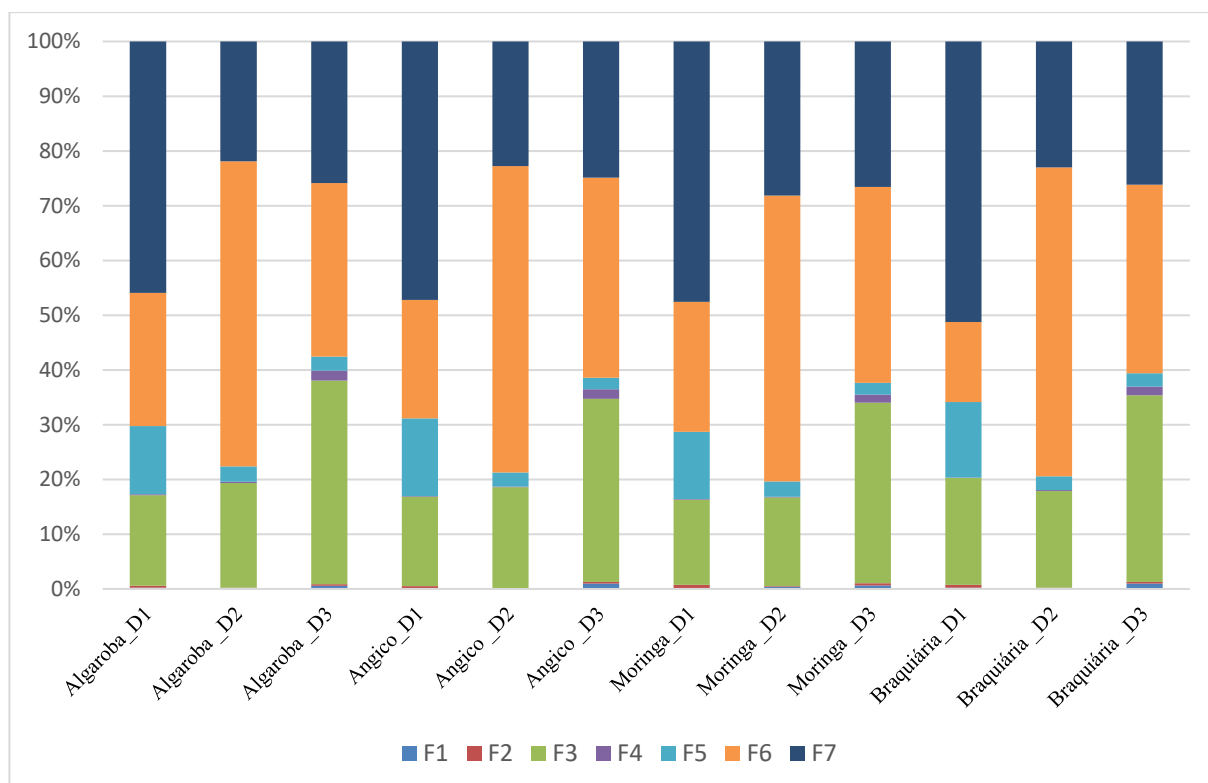


Figura 2 - Contribuição percentual do Pb recuperado nas frações analisadas para os diferentes tratamentos avaliados. D1=dose1; D2=dose2 e D3=dose3. F1 - solúvel; F2 - trocável; F3 - carbonatos; F4 - M.O; F5 - óxidos amorfos; F6 - óxidos de Al cristalinos e F7- residual.

Os teores de Pb na fração associada aos carbonatos apresentou variação considerável, sendo observados valores entre 11,07 % a 39,53 %. Para a fração associada à matéria orgânica também houve grande variação nos teores de Pb, com valores que vão de 0,1 % (Moringa_D1) a 2,32 % (Angico_D3), sendo as maiores diferenças encontradas nos tratamentos com D2 e D3 (cerca de 17 vezes superior no Angico). Já em relação às frações associadas aos óxidos, os teores obtidos variam de 1,84 % a 16,96 % para os óxidos amorfos e de 8,32 % a 64,26 % para os óxidos de Al cristalinos. Observa-se ainda que, independentemente da espécie utilizada e influência do sistema radicular ou ausência dele, os maiores teores de Pb extraídos nas duas frações relacionadas aos óxidos foram encontrados nos tratamentos com a D2 de Pb. Por outro lado, o aumento nos teores de Pb na fração residual corresponderam ao aumento das doses aplicadas nos tratamentos, variando de 22,05 % a 54,19 %, estando as diferenças relacionadas com as espécies utilizadas. Assim, os teores de Pb extraídos nas diferentes frações seguiram a em ordem decrescente de residual > associado aos óxidos de Al cristalinos > carbonatos > óxidos de Fe e Al amorfos > M.O > solúvel > trocável.

3.2. Efeito da interação entre as espécies vs doses de Pb

De acordo com a análise de variância (Anova), observou-se efeitos significativos da interação entre as duas variáveis analisadas para seis das sete frações, com exceção da fração trocável (material suplementar). O efeito da rizosfera das diferentes culturas manifestou-se de forma distinta nas frações analisadas. De forma geral, observa-se diferenças significativas pelo teste de tukey ($p < 0,05$) tanto para as doses na mesma espécie como entre as espécies em todas as frações com exceção da fração do Pb trocável (Tabela 3).

Tabela 3 - Médias ajustadas de teores de Pb para as culturas e doses estudadas.

Doses	Algaroba		Angico		Moringa		Braquiária	
F1 - Pb Solúvel								
1	3,56	Ba	2,47	Ba	2,79	Ca	2,81	Ba
2	13,67	Bab	6,03	Bb	20,47	Bab	9,95	Ba
3	31,78	Ac	51,34	Ab	64,58	Aab	77,38	Aa
F2 - Pb trocável								
1	4,92	Ba	4,77	Ba	9,14	Ba	5,89	Ba
2	5,06	Ba	2,36	Ba	6,23	Ba	4,49	Ba
3	18,74	Ab	24,11	Aa	29,78	Aab	23,44	Aab
F3 - Pb associado aos carbonatos								
1	245,07	Ca	217,61	Ca	173,87	Ca	245,2	Ca
2	1094,48	Ba	1054	Ba	795,12	Bb	1077	Ba

3	2561,76	Ac	2415,74	Ad	2766,56	Aa	2655	Ab
F4 - Pb associado à M.O								
1	2,55	Ca	2,17	Ba	1,61	Ba	1,98	Ba
2	14,69	Ba	7,17	Ba	6,26	Ba	8,43	Ba
3	114,5	Ab	133,96	Aa	133,91	Aa	110,5	Ab
F5 - Pb associado aos óxidos de amorfos								
1	117,47	Cd	165,27	Abc	214,83	Aa	192,1	Ab
2	193,82	Ba	170,46	Ab	163,74	Bb	171,1	Bb
3	179,33	Aa	152,98	Bb	147,81	Cb	177,8	Ba
F6 - Pb associado aos óxidos de Al cristalinos								
1	254,88	Ca	288,83	Ca	366,06	Ba	174	Ca
2	3431,66	Ab	3510,46	Ab	2170,78	Ac	4880	Aa
3	1816,95	Bb	2505,96	Ba	2546,94	Aa	2254	Ba
F7 - Fração residual								
1	624,84	Cb	629,65	Cb	802,97	Ca	607,7	Cb
2	1423,64	Bb	1548,54	Bb	1448,21	Bb	1740	Ba
3	1756,99	Ac	1862,58	Ac	2324,14	Aa	2151	Ab

Médias seguidas da mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de tukey ($p < 0,05$). Letras maiúsculas na coluna referem-se às doses testadas para uma mesma espécie e letras minúsculas na linha comparam às diferenças para as espécies em uma mesma dose.

Destaque para diferença significativa entre o efeito da algaroba e da braquiária na fração solúvel de Pb no substrato, tendo o substrato da algaroba apresentado teor de Pb cerca de 45 % menor quando comparada com a braquiária. Ainda, dentre as leguminosas testadas neste estudo, tanto o solo rizosférico da algaroba (pH médio = 7,19) como a do angico (pH médio = 7,12) apresentaram os menores teores médios de Pb solúvel, ao passo que a moringa, com menor pH (7,03), apresentou teor mais elevado do metal nesta fração. Já para a fração trocável, não foram observadas diferenças significativas entre as espécies para os teores de Pb recuperados. Por outro lado, é possível observar de forma clara a resposta da rizosfera (principalmente das leguminosas) submetidas a doses crescentes de Pb, visto que, a algaroba na D1 apresentou o menor teor de Pb ($117,47 \text{ mg kg}^{-1}$) contra os $214,83 \text{ mg kg}^{-1}$ da moringa. Além disso, houve reversão nos teores obtidos na D3 para $179,33 \text{ mg kg}^{-1}$ e $147,81 \text{ mg kg}^{-1}$ para a espécie algaroba e moringa, respectivamente.

Ainda, tanto na fração solúvel como na fração trocável, o angico promoveu menor recuperação do metal na D1 e D2 e a algaroba foi a espécie que promoveu essa redução nos teores recuperados na D3. Comportamento semelhante se repete também nas frações de Pb associado aos carbonatos e à M.O, com a moringa promovendo a redução nos teores de Pb na D2 e aumentando na D3, sendo a espécie com maior capacidade de manutenção do elemento

no solo em doses mais elevadas, apresentando diferença em relação a todos os demais tratamentos.

Por outro lado, a rizosfera da algaroba e da braquiária proporcionaram diferenças significativas para os teores de Pb associados aos carbonatos tanto na dose 2 quanto na dose 3, sendo as maiores diferenças observadas na dose 3, 2415,74 mg kg⁻¹ para o angico e 2766,56 mg kg⁻¹ para a moringa, ficando os teores médios obtidos para as espécies braquiária = algaroba > moringa > angico. O Pb associado à M.O também apresentou diferença significativa para a interação entre os fatores estudados (espécies vs doses), sendo as diferenças entre as espécies observadas principalmente com a braquiária em relação à moringa e o angico, tendo a forrageira apresentado teores menores do que as leguminosas.

Para a fração de Pb associada aos óxidos de Al cristalinos observa-se que a rizosfera da braquiária é a que apresentou teores mais elevados do metal na dose 2 (4879,93 mg kg⁻¹) se destacando assim de todas as outras espécies e doses, sendo esse valor superior até aos encontrados na fração residual, cujo valor máximo observado foi de 2324,14 mg kg⁻¹ para a moringa na dose 2 que diferiu estatisticamente de todas as outras espécies. Ainda, no que diz respeito ao Pb recuperado da fração associada aos óxidos de Al, a algaroba e a moringa apresentaram comportamento semelhante ao observado para o metal associado aos óxidos amorfos (algaroba > moringa) na dose 2, entretanto, com inversão e redução dos teores extraídos na D3, 1816,95 mg kg⁻¹ para a algaroba e 2546,9 mg kg⁻¹ para a moringa.

Para a fração residual, que representa o Pb remanescente no solo após diversas extrações, além do teor que já foi exportado pela parte aérea e acumulado nas raízes, foram observadas diferenças nas três doses estudadas, com destaque para a moringa que apresentou diferença em relação aos demais tratamentos, com teores de Pb maiores na D1 e D3 e menores na D2.

3.3. Comparação entre solo rizosférico e não rizosférico

Os resultados da comparação entre o SR e o SNR do Angico apontam diferenças para a maioria das frações estudadas (Figura 3), com exceção apenas das frações do Pb trocável e associado aos carbonatos. Observa-se ainda que o teor de Pb recuperado nas amostras de substrato foi de forma geral menor para o SR em detrimento do SNR com exceção apenas da fração associada aos óxidos amorfos (F6) apresentando inclusive diferença significativa.

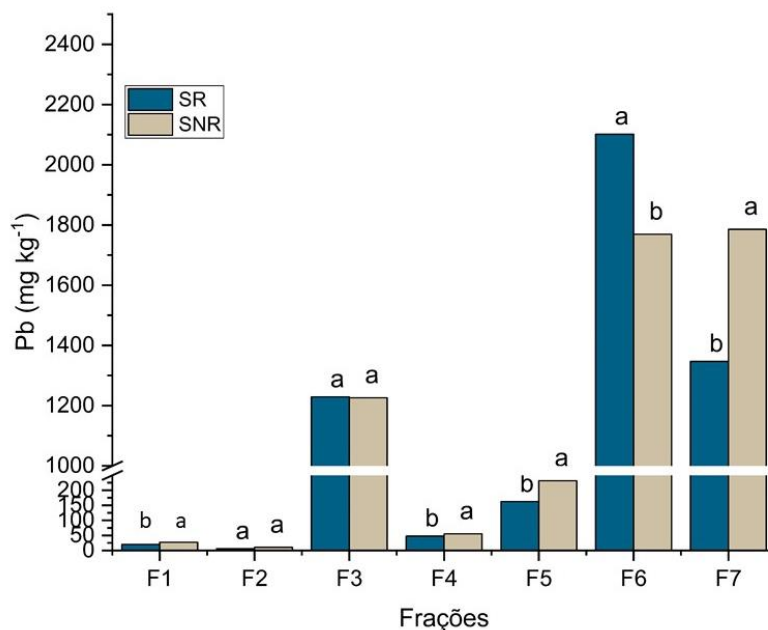


Figura 3 - Comparação das médias das doses de Pb do solo rizosférico e não rizosférico nas frações analisadas. F1 - solúvel; F2 - trocável; F3 - carbonatos; F4 - M.O; F5 – óxidos amorfos; F6 – óxidos de Al cristalinos e F7- residual. (F7). Médias seguidas da mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de tukey ($p < 0,05$).

Isto porque, considerando a média das doses aplicadas, somente para a fração do Pb associado aos óxidos de Al, o teor de Pb extraído foi maior para o SR (2506 mg kg^{-1}) em comparação com o SNR (2299 mg kg^{-1}), apontando assim para um efeito positivo da rizosfera do angico em estabilizar o Pb nesta fração do solo. As diferenças estatísticas podem ser observadas também entre as doses estudadas, conforme apresentado na Tabela 4, onde observa-se também o efeito da rizosfera em complexar o Pb trocável na D3 e especificamente o Pb associado aos óxidos de Al cristalinos na D2.

Tabela 4 - Teores médios de Pb extraído nas frações analisadas para o solo rizosférico e não rizosférico para a cultura do angico.

Frações	Doses	SNR		SR	
F1	1	$3,66 \pm 1,4$	Ca	$2,47 \pm 0,2$	Ba
	2	$19,62 \pm 6,4$	Ba	$6,03 \pm 0,9$	Bb
	3	$58,61 \pm 1,3$	Aa	$51,34 \pm 6,2$	Aa
F2	1	$4,37 \pm 2,3$	Aa	$4,77 \pm 2,2$	Ba
	2	$3,4 \pm 2,1$	Aa	$2,36 \pm 2,1$	Ba
	3	$11,08 \pm 3,01$	Ab	$24,11 \pm 7,2$	Aa
F3	1	$272,67 \pm 21,2$	Ca	$217,61 \pm 43,1$	Ca
	2	$1053,64 \pm 43,8$	Ba	$1054 \pm 49,4$	Ba
	3	$2352,24 \pm 41,8$	Aa	$2415,74 \pm 16,8$	Aa
F4	1	$1,59 \pm 0,4$	Ba	$2,17 \pm 1,4$	Ba
	2	$10,89 \pm 1,6$	Ba	$7,17 \pm 3,7$	Ba

	3	153,51 ± 3,7	Aa	133,96 ± 11,1	Ab
F5	1	233,15 ± 4,3	Aa	165,27 ± 3,6	ABb
	2	234,7 ± 7,9	Aa	170,46 ± 3,5	Ab
	3	227,05 ± 10,2	Aa	152,98 ± 3,1	Bb
F6	1	114,36 ± 28,7	Ca	288,83 ± 86,6	Ca
	2	2893,6 ± 357,6	Ab	3510,46 ± 36,8	Aa
	3	2298,95 ± 375	Ba	2505,96 ± 25,9	Ba
F7	1	744,91 ± 29,9	Ca	629,65 ± 24,7	Cb
	2	1858,63 ± 61,9	Ba	1548,54 ± 38,3	Bb
	3	2754,42 ± 15,4	Aa	1862,58 ± 40,3	Ab

Médias ajustadas de teores de Pb para o solo rizosférico (Angico) e o não rizosférico (SNR) em relação às doses de Pb todas as frações estudadas. Médias seguidas da mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de tukey ($p < 0,05$). Letras maiúsculas comparam as colunas (doses) e letras minúsculas comparam as linhas dentro da mesma dose.

4. DISCUSSÃO

4.1. Fracionamento químico

A maior proporção de Pb associada aos carbonatos (F3) com 34,52 % de todo o Pb extraído, deve-se provavelmente à facilidade com que o Pb se precipita no meio ambiente em forma de carbonatos (PbCO_3) (Amorim et al., 2021; Hu et al., 2019). Além disso, Alves et al. (2017) ao realizarem a caracterização mineralógica do mesmo rejeito utilizado no presente estudo, reportaram quantidades expressivas de fases minerais ricas em óxidos de Fe e Al, e outras constituídas por carbonatos e sulfatos, como Ankerita, Cerussita e Gipsita, observadas em rochas da formação Boqueira.

Os teores elevados observados nesta fração podem representar grande risco de mobilização e potencial de contaminação, visto que, os carbonatos são mais estáveis em pH acima de 7,0 e esse valor de pH não é comum nos solos tropicais. Além disso, qualquer alteração que promova a redução do pH pode acarretar na disponibilização do Pb para o ambiente (Ostergren et al., 2000; Salomons, 1995). Além disso, o baixo teor de carbono orgânico total (COT) pode ter se expressado em baixos teores de Pb adsorvidos nesta fração (Bradl, 2004; Neina, 2019).

Em relação ao Pb associado aos (hidr)óxidos de Fe e/ou Al, ao contrário do que se espera, a fração amorfa, que é conhecida por apresentar alta densidade de cargas e alta área de superfície específica e por isso, alta reatividade (Mendonça et al., 2013), apresentou valores de Pb bem inferiores comparativamente com a fração do metal associada aos óxidos de Al cristalinos, indo de encontro aos resultados encontrados por Batista et al. (2017). Estes autores

atribuíram a interação de metais como o Pb com formas minerais mais estáveis (aluminossilicatos como a esmectita) à duas possibilidades, sendo i) a substituição isomórfica do Al^{3+} na camada octaedral e, ii) adsorção específica do Pb nos grupos aluminol e silanol desses minerais. Entretanto, a predominância de óxidos de Fe como hematita e goethita como minerais comumente encontrados em Latossolos tropicais e subtropicais atribuídos à intensa intemperização causada por variações térmicas e abundância de chuvas que culmina nos processos de dessilificação e ferralitização, culminando assim em óxidos de Fe com maior grau de arranjo estrutural e maior capacidade de adsorver moléculas (Firmano & Alleoni, 2021; Schaefer et al., 2008; Schwertmann, 1983).

Além disso, os maiores teores de Pb associado aos óxidos de Al cristalinos (Tabela 4) corroboram com os resultados obtidos por Batista et al. (2017), que evidenciam maior afinidade do Pb por formas minerais mais estáveis, como a caulinita e a gibbsita (Norrish & Taylor, 1961; Singh & Gilkes, 1991). Outro aspecto importante é que os maiores teores de Pb extraídos foram encontrados de forma geral na mesma fração na D2 e não na D3, o que pode ser explicado pelos teores de argila encontrados em cada uma das doses estudadas (Tabela 1). Tendo em conta que a mistura do substrato foi composta por um Latossolo Vermelho distrófico típico, o aumento da dose de Pb significou um aumento na dose de rejeito, o que diluiu o teor de argila e provavelmente proporcionou à D2 (relação solo/rejeito 3:2) uma melhor relação Pb/argila, já que a D3 (relação solo/rejeito 1:4) embora tenha o maior teor de Pb, possui menor teor de argila e óxidos de Fe e Al. Esse fato evidencia a influência dos teores de Si, Fe e/ou compostos orgânicos nos processos de adsorção de metais como o Pb e a formação de complexos (Adusei-Gyamfi et al., 2019; Ahmed et al., 2019).

4.2. Efeito das espécies nas frações

O efeito da acidificação da rizosfera de espécies leguminosas (Haynes, 1983; Touhami et al., 2020) é observado no presente estudo inicialmente no que diz respeito à fração solúvel. A algaroba e o angico proporcionaram redução dos teores de Pb nesta fração devido à absorção e acúmulo pela parte aérea e na raiz, como demonstrado por Paes et al. (2023), por outro lado, o menor pH no solo cultivado com a moringa proporcionou teor mais elevado do metal também nas frações solúvel e trocável. Vale ressaltar também que os teores na rizosfera são os que estão mais susceptíveis a exportação, em especial nessa fração solúvel e trocável, podendo influenciar na comparação entre as frações. Neste sentido, o próprio pH observado no solo sob influência das culturas mostrou-se responsável pelos menores teores observados, já que em valores de pH

mais elevados, o Pb tende a se precipitar como carbonatos (PbCO_3) ou ainda como hidróxidos ($\text{Pb(OH}^+)$) (Ostergren et al., 2000).

Paes et al. (2023), analisando os teores de Pb na parte aérea e raiz destas mesmas culturas, observaram incremento no teor do metal na parte aérea e raiz tanto da algaroba como do angico, sugerindo uma maior exportação por parte desta quando comparada com outras leguminosas, e isto acontece devido ao fato de as propriedades da rizosfera das plantas variar em função do tipo/espécie da planta ou ainda entre plantas da mesma espécie (Seshadri et al., 2015).

Os maiores teores de Pb associado a carbonatos nos tratamentos com algaroba e braquiária são explicados pela dissolução do Pb precipitado em decorrência do maior pH da rizosfera dessas culturas, que culmina em maior precipitação do metal. Já os teores de Pb associados à matéria orgânica apresentaram comportamento inverso em decorrência justamente da disponibilidade, uma vez que, quanto mais Pb solubilizado pela variação do pH, menor disponibilidade para ser complexado pelos exsudados da rizosfera.

No que diz respeito às frações de Pb associadas aos (hidr)óxidos de Fe e Al, o comportamento da algaroba e angico com teores mais baixos do que a moringa e braquiária para os óxidos amorfos, semelhante ao observado para a fração solúvel, devem-se provavelmente à influência do pH. Se por um lado, a maior absorção de Pb pela algaroba e angico podem ter diminuído o teor do metal disponível na fração correspondente aos óxidos amorfos, por outro lado, o maior pH observado alojaram no substrato da rizosfera da braquiária podem ter possibilitado os maiores valores de Pb nas frações amorfa e associada aos óxidos de Al cristalinos, uma vez que, ao contrário das leguminosas, as não leguminosas e gramíneas tendem a aumentar o pH do solo (Epifanio et al., 2020; Haynes, 1983; NYE, 1968).

Assim como o Pb associado aos óxidos de Al cristalinos, a fração residual que constitui basicamente a fração de Pb mais estável e presente em parte da estrutura dos minerais secundários (Ražić & Đogo, 2010), observou-se que a braquiária assim como a moringa, favoreceram mais a retenção de Pb nesta fração, indo de encontro com os resultados encontrados por Amorim et al. (2021), que avaliando o efeito da rizosfera na especiação do Pb em solos contaminados, afirmaram que nos solos rizosféricos o Pb é majoritariamente adsorvido nos grupos aluminol e silanol dos filossilicatos ricos em Al (caulinita), grupos esses que só são acessados com extrações mais agressivas.

4.3. Efeito das doses de Pb nas frações químicas

Os teores de Pb nas frações solúvel e trocável correspondem a teores adsorvidos por esfera externa (adsorção não específica), e por isso são afetados principalmente pelas trocas e/ou força iônica (Manceau et al., 2002), explicando assim as diferenças encontradas principalmente nas doses mais elevadas (D2 e D3). Das sete frações analisadas, a moringa foi a espécie com maior potencial de fracionamento nas frações trocável, associado aos carbonatos, à matéria orgânica e na fração residual na D3, o que sugere uma maior exsudação de compostos orgânicos de baixo peso molecular desta espécie capazes de formar complexos mais estáveis com o Pb no solo (Jones, 1998; T. Li et al., 2013; Magdziak et al., 2013; Seshadri et al., 2015). De acordo com Patra et al. (2004), os efeitos do Pb nas espécies vegetais são mais facilmente pronunciados em maiores concentrações e durações, uma vez que, em concentrações mais baixas o metal pode estimular alguns processos metabólicos e enzimáticos.

Curiosamente, a D2 de rejeito possibilitou a extração de teores mais elevados do que a maior dose para fração do metal nos óxidos de Al cristalinos, principalmente para a Braquiária. Paes et al. (2023) ao avaliar o potencial de diferentes espécies de plantas na fitorremediação de solos contaminados, observou aumento em alguns parâmetros fisiológicos da Braquiária até determinadas doses de Pb, podendo esse estímulo ser uma estratégia de defesa da planta dado o estresse provocado pela alta dose de Pb (Baligar et al., 1998; Morkunas et al., 2018). Conforme o exposto na sessão 4.1, o próprio teor de argila da D2 pode ter influenciado no teor de Pb (F6) recuperado nesta fração. Ainda, a diminuição do teor de Pb na fração residual observado para a Braquiária deve-se provavelmente à absorção e provável exportação deste por parte desta cultura, sendo a mesma a maior acumuladora de Pb na parte aérea e raízes quando comparada às espécies leguminosas (Paes et al., 2023), que segundo os autores, houve um acúmulo menor do metal na parte aérea e raízes, especialmente da moringa.

4.4. Solo rizosférico vs não rizosférico

O maior teor de Pb associado aos óxidos de Al cristalinos aponta para o potencial da rizosfera do angico em estabilizar o metal em detrimento do solo não rizosférico, já que a solução extratora relativa a essa fração possui potencial de extração forte. O incremento de Pb associado aos óxidos de Al aponta para o potencial da rizosfera do angico em estabilizar em detrimento do solo não rizosférico. Este fato pode ser atribuído tanto a maior complexação do Pb na fração trocável pelos exsudados da rizosfera na D3, que apresentou mais do que o dobro de Pb extraído para o SR do que para o SNR, como pelos 21,4% a mais de Pb na fração dos óxidos de Al cristalinos extraídos na D2. Exsudados ricos em compostos orgânicos de baixo

peso molecular são responsáveis por complexar EPTs através da quelação (Li et al., 2013; Ma et al., 2016; Magdziak et al., 2013; Meier et al., 2012). Embora a diferença na D2 possa dever-se às melhores condições da mistura utilizada (proporção solo/rejeito), vale ressaltar que, também na D3 ocorre incremento no teor de Pb do SR em detrimento do SNR (F6), entretanto, sem relevância estatística.

5. CONCLUSÕES

Os teores de Pb extraídos, para os diferentes tratamentos, seguiram em ordem decrescente nas frações: residual > óxidos de Al cristalinos > carbonatos > óxidos amorfos > M.O > solúvel > trocável, indicando maior afinidade deste elemento pelas frações minerais mais estáveis do solo.

Dentre as espécies estudadas, a *Moringa oleífera* e a *Urochloa ruziziensis* foram as espécies que possibilitaram maior recuperação de Pb solúvel e residual, sendo a moringa a espécie cuja rizosfera apresenta maior potencial de estabilização do Pb no solo, principalmente em doses mais elevadas do metal no solo. Além disso, em comparação com o solo não rizosférico, a rizosfera do angico (*Anadenanthera peregrina*) também possibilita a estabilização do Pb nos óxidos de Al, ocasionando assim em menor disponibilidade do metal para as plantas.

Dado o comportamento específico de cada espécie, a escolha destas para o processo de fitoremediação deve ser embasado no objetivo desejado, se a fitoestabilização no solo ou absorção e acúmulo nos tecidos vegetais para posterior extração e deposição em local apropriado. Além disso, o teor de Pb no solo interfere nos processos de disponibilidade e adsorção do metal no solo, confirmado pelas diferenças promovidas entre as razões solo/rejeito.

Apesar de verificar que a rizosfera tem papel fundamental na estabilização do Pb, é necessário entender quais exsudatos são responsáveis pela maior estabilização de ETPs, assim como a mineralogia detalhada dos possíveis minerais secundários de Pb que podem influenciar nesse processo.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pelos recursos para a realização do trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

REFERÊNCIAS

- Adusei-Gyamfi, J., Ouddane, B., Rietveld, L., Cornard, J. P., & Criquet, J. (2019). Natural organic matter-cations complexation and its impact on water treatment: A critical review. *Water Research*, *160*, 130–147. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.05.064>
- Ahmed, I. M., Helal, A. A., el Aziz, N. A., Gamal, R., Shaker, N. O., & Helal, A. A. (2019). Influence of some organic ligands on the adsorption of lead by agricultural soil. *Arabian Journal of Chemistry*, *12*(8), 2540–2547. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.03.012>
- Alencar, L. P. de, Sediyaama, G. C., Mantovani, E. C., & Martinez, M. A. (2011). Tendências recentes nos elementos do clima e suas implicações na evapotranspiração da cultura do milho em Viçosa - MG. *Engenharia Agrícola*, *31*(4), 631–642. <https://doi.org/10.1590/S0100-69162011000400002>
- Alves, F. E. A., Bertolino, L. C., & Mendes, J. C. (2017). Caracterização mineralógica do rejeito da mineração de chumbo em boquirá, Estado da Bahia, Brasil. *Anuario Do Instituto de Geociências*, *40*(3), 14–23. https://doi.org/10.11137/2017_3_14_23
- Amorim, H. C. S., Hurtarte, L. C. C., Vergütz, L., Silva, I. R., Costa, O. D. V., Pacheco, A. A., & Fontes, M. P. F. (2021). Lead speciation and availability affected by plants in a contaminated soil. *Chemosphere*, *285*(July), 131468. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131468>
- Arenas-Lago, D., Andrade, M. L., Lago-Vila, M., Rodríguez-Seijo, A., & Vega, F. A. (2014). Sequential extraction of heavy metals in soils from a copper mine: Distribution in geochemical fractions. *Geoderma*, *230–231*, 108–118. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.04.011>
- Arnhold, E. (2013). Pacote em ambiente R para análise de variância e análises complementares. *Brazilian Journal of Veterinary Research and Animal Science*, *50*(6), 488. <https://doi.org/10.11606/issn.1678-4456.v50i6p488-492>
- Bacon, J. R., & Davidson, C. M. (2008). Is there a future for sequential chemical extraction? *Analyst*, *133*(1), 25–46. <https://doi.org/10.1039/b711896a>
- Baligar, V. C., Fageria, N. K., & Elrashidi, M. A. (1998). Toxicity and nutrient constraints on root growth. In *HortScience* (Vol. 33, Issue 6, pp. 960–965). <https://doi.org/10.21273/hortsci.33.6.960>
- Batista, A. H., Melo, V. F., Rate, A. W., Uhlmann, A., & Gilkes, R. (2017). More aggressive sequential extraction procedure to access stable forms of Pb and As in clay minerals of soils. *Applied Clay Science*, *147*, 44–53. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.05.020>

- Bradl, H. B. (2004). Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277(1), 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.04.005>
- Calabrese, E. J., & Baldwin, L. A. (1998). Can the concept of hormesis be generalized to carcinogenesis? *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 28(3), 230–241. <https://doi.org/10.1006/rtph.1998.1267>
- Carvalho, I., ZANTOP, H., & TORQUATO, J. (1982). Geologic setting and genetic interpretation of the Boquira Pb-Zn deposits, Bahia State, Brazil. *Revista Brasileira de Geociências*, 12(1), 414–425.
- Castro Pena, J. C., Goulart, F., Wilson Fernandes, G., Hoffmann, D., Leite, F. S. F., Britto dos Santos, N., Soares-Filho, B., Sobral-Souza, T., Humberto Vancine, M., & Rodrigues, M. (2017). Impacts of mining activities on the potential geographic distribution of eastern Brazil mountaintop endemic species. *Perspectives in Ecology and Conservation*, 15(3), 172–178. <https://doi.org/10.1016/j.pecon.2017.07.005>
- Dessaux, Y., Grandclément, C., & Faure, D. (2016). Engineering the Rhizosphere. *Trends in Plant Science*, 21(3), 266–278. <https://doi.org/10.1016/j.tplants.2016.01.002>
- Epifanio, P. S., Costa, K. A. D. P., Severiano, E. D. C., Simon, G. A., & da Silva, V. R. (2020). Nitrogen nutrition and changes in the chemical attributes of the soil for cultivars of *Brachiaria brizantha* intercropped with *Stylosanthes* in different forage systems. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 66(8), 1154–1169. <https://doi.org/10.1080/03650340.2019.1658867>
- Filgueiras, A. v., Lavilla, I., & Bendicho, C. (2002). Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *Journal of Environmental Monitoring*, 4(6), 823–857. <https://doi.org/10.1039/b207574c>
- Firmano, R. F., & Alleoni, L. R. F. (2021). Properties of Fe-oxides and Fe fractionation in an Oxisol amended over long term with lime and phosphogypsum. *Applied Geochemistry*, 135, 105116. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2021.105116>
- Gabari, V., & Fernández-Caliani, J. C. (2017). Assessment of trace element pollution and human health risks associated with cultivation of mine soil: A case study in the Iberian Pyrite Belt. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 23(8), 2069–2086. <https://doi.org/10.1080/10807039.2017.1364130>
- Gee, G. W., & Bauder, J. W. (1986). Particle-size analysis. In *Methods of Soil Analysis, Part 1: Physical and Mineralogical Methods* (pp. 383–411). <https://doi.org/10.2136/sssabookser5.1.2ed.c15>
- Gomes, M. D. C. R., Anjos, J. Â. S. A. dos, & Daltro, R. R. (2020). Multivariate statistical analysis applied to the evaluation of groundwater quality in the central-southern portion of the state of Bahia - Brazil. *Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, 15(1), 1. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.2408>
- Haynes, R. J. (1983). Soil acidification induced by leguminous crops. *Grass and Forage Science*, 38(1), 1–11. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2494.1983.tb01614.x>
- Hu, H., Zhang, Q., Yuan, W., Li, Z., Zhao, Y., & Gu, W. (2019). Efficient Pb removal through the formations of (basic) carbonate precipitates from different sources during wet stirred ball

- milling with CaCO₃. *Science of The Total Environment*, 664, 53–59.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.424>
- Jarsjö, J., Chalov, S. R., Pietroń, J., Alekseenko, A. V., & Thorslund, J. (2017). Patterns of soil contamination, erosion and river loading of metals in a gold mining region of northern Mongolia. *Regional Environmental Change*, 17(7), 1991–2005. <https://doi.org/10.1007/s10113-017-1169-6>
- Jones, D. L. (1998). Organic acids in the rhizosphere – a critical review. *Plant and Soil*, 205(1), 25–44. <https://doi.org/https://link.springer.com/article/10.1023/A:1004356007312#article-info>
- Kamunda, C., Mathuthu, M., & Madhuku, M. (2016). Health Risk Assessment of Heavy Metals in Soils from Witwatersrand Gold Mining Basin, South Africa. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 13(7), 663. <https://doi.org/10.3390/ijerph13070663>
- Katoh, M., Matsuoka, H., & Sato, T. (2015). Stability of Lead Immobilized by Apatite in Lead-Containing Rhizosphere Soil of Buckwheat (*Fagopyrum esculentum*) and Hairy Vetch (*Vicia villosa*). *International Journal of Phytoremediation*, 17(6), 604–611.
<https://doi.org/10.1080/15226514.2014.950413>
- Kummer, L. (2008). *MINERALOGIA E FRACIONAMENTO DE METAIS PESADOS EM SOLOS DE ÁREA DE MINERAÇÃO E PROCESSAMENTO DE CHUMBO, ADRIANÓPOLIS- PR*. Federal University of Paraná.
- Li, T., Tao, Q., Liang, C., Shohag, M. J. I., Yang, X., & Sparks, D. L. (2013). Complexation with dissolved organic matter and mobility control of heavy metals in the rhizosphere of hyperaccumulator *Sedum alfredii*. *Environmental Pollution*, 182, 248–255.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.07.025>
- Liu, W.-S., Guo, M.-N., Liu, C., Yuan, M., Chen, X.-T., Huot, H., Zhao, C.-M., Tang, Y.-T., Morel, J. L., & Qiu, R.-L. (2019). Water, sediment and agricultural soil contamination from an ion-adsorption rare earth mining area. *Chemosphere*, 216, 75–83.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.109>
- Lorenzon, A. S., Dias, H. C. T., & Leite, H. G. (2013). Precipitação efetiva e interceptação da chuva em um fragmento florestal com diferentes estágios de regeneração. *Revista Arvore*, 37(4), 619–627. <https://doi.org/10.1590/S0100-67622013000400005>
- Ma, Y., Oliveira, R. S., Freitas, H., & Zhang, C. (2016). Biochemical and molecular mechanisms of plant-microbe-metal interactions: Relevance for phytoremediation. *Frontiers in Plant Science*, 7(June), 1–19. <https://doi.org/10.3389/fpls.2016.00918>
- Magdziak, Z., Mleczek, M., Kaczmarek, Z., & Golinski, P. (2013). Influence of Ca/Mg ratio and Cd²⁺ and Pb²⁺ elements on low molecular weight organic acid secretion by *Salix viminalis* L. roots into the rhizosphere. *Trees - Structure and Function*, 27(3), 663–673.
<https://doi.org/10.1007/s00468-012-0821-5>
- Manceau, A., Marcus, M. A., & Tamura, N. (2002). Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 49. <https://doi.org/10.2138/gsrmg.49.1.341>

- Mann, S. S., & Ritchie, G. S. P. (1993). The influence of pH on the forms of cadmium in four West Australian soils. *Australian Journal of Soil Research*, 31(3), 255–270. <https://doi.org/10.1071/SR9930255>
- Matabane, D. L., Godeto, T. W., Mampa, R. M., & Ambushe, A. A. (2021). Sequential extraction and risk assessment of potentially toxic elements in river sediments. *Minerals*, 11(8). <https://doi.org/10.3390/min11080874>
- Meier, S., Alvear, M., Borie, F., Aguilera, P., Ginocchio, R., & Cornejo, P. (2012). Influence of copper on root exudate patterns in some metallophytes and agricultural plants. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 75(1), 8–15. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2011.08.029>
- Melo, V. F., Batista, A. H., Gilkes, R. J., & Rate, A. W. (2016). Relationship between heavy metals and minerals extracted from soil clay by standard and novel acid extraction procedures. *Environmental Monitoring and Assessment*, 188(12). <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5690-8>
- Mendonça, T., Melo, V. F., Alleoni, L. R. F., Schaefer, C. E. G. R., & Michel, R. F. M. (2013). Lead adsorption in the clay fraction of two soil profiles from Fildes Peninsula, King George Island. *Antarctic Science*, 25(3), 389–396. <https://doi.org/10.1017/S0954102012001071>
- Morkunas, I., Wozniak, A., Mai, V. C., Rucinska-Sobkowiak, R., & Jeandet, P. (2018). The role of heavy metals in plant response to biotic stress. *Molecules*, 23(9), 1–30. <https://doi.org/10.3390/molecules23092320>
- Neina, D. (2019). The Role of Soil pH in Plant Nutrition and Soil Remediation. *Applied and Environmental Soil Science*, 2019(3). <https://doi.org/10.1155/2019/5794869>
- Norrish, K., & TAYLOR, R. M. (1961). THE ISOMORPHOUS REPLACEMENT OF IRON BY ALUMINIUM IN SOIL GOETHITES. *Journal of Soil Science*, 12(2), 294–306. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1961.tb00919.x>
- Nye, P. H. (1968). PROCESSES IN THE ROOT ENVIRONMENT1. *Journal of Soil Science*, 19(2), 205–215. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1968.tb01535.x>
- Ostergren, J. D., Trainor, T. P., Bargar, J. R., Brown, G. E., & Parks, G. A. (2000). Inorganic Ligand Effects on Pb(II) Sorption to Goethite (α -FeOOH). *Journal of Colloid and Interface Science*, 225(2), 466–482. <https://doi.org/10.1006/jcis.1999.6701>
- Paes, É. de C., Veloso, G. V., de Castro Filho, M. N., Barroso, S. H., Fernandes-Filho, E. I., Fontes, M. P. F., & Soares, E. M. B. (2023). Potential of plant species adapted to semi-arid conditions for phytoremediation of contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 449, 131034. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.131034>
- Paes, É. De C., Vieira V., G., Lukas de Arruda Silva, D., Inácio Fernandes-Filho, E., Paulo Ferreira Fontes, M., & Mercês Barros Soares, E. (2023). Use of modeling to map potentially toxic elements and assess the risk to human health in soils affected by mining activity. *CATENA*, 220, 106662. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2022.106662>

- Paes, É. de C., Veloso, G. V., Fonseca, A. A. da, Fernandes-Filho, E. I., Fontes, M. P. F., & Soares, E. M. B. (2022). Predictive modeling of contents of potentially toxic elements using morphometric data, proximal sensing, and chemical and physical properties of soils under mining influence. *Science of the Total Environment*, 817, 152972. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.152972>
- Pandey, B., Agrawal, M., & Singh, S. (2016). Ecological risk assessment of soil contamination by trace elements around coal mining area. *Journal of Soils and Sediments*, 16(1), 159–168. <https://doi.org/10.1007/s11368-015-1173-8>
- Patra, M., Bhowmik, N., Bandopadhyay, B., & Sharma, A. (2004). Comparison of mercury, lead and arsenic with respect to genotoxic effects on plant systems and the development of genetic tolerance. *Environmental and Experimental Botany*, 52(3), 199–223. <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2004.02.009>
- Qin, H., Hu, T., Zhai, Y., Lu, N., & Aliyeva, J. (2020). The improved methods of heavy metals removal by biosorbents: A review. *Environmental Pollution*, 258(2), 113777. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113777>
- Qing, X., Yutong, Z., & Shenggao, L. (2015). Assessment of heavy metal pollution and human health risk in urban soils of steel industrial city (Anshan), Liaoning, Northeast China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 120, 377–385. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.06.019>
- Rajendran, S., Priya, T. A. K., Khoo, K. S., Hoang, T. K. A., Ng, H.-S., Munawaroh, H. S. H., Karaman, C., Orooji, Y., & Show, P. L. (2022). A critical review on various remediation approaches for heavy metal contaminants removal from contaminated soils. *Chemosphere*, 287, 132369. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132369>
- Raynaud, X., Jaillard, B., & Leadley, P. W. (2008). Plants may alter competition by modifying nutrient bioavailability in rhizosphere: A modeling approach. *American Naturalist*, 171(1), 44–58. <https://doi.org/10.1086/523951>
- Ražić, S., & Đogo, S. (2010). Determination of chromium in *Mentha piperita* L. and soil by graphite furnace atomic absorption spectrometry after sequential extraction and microwave-assisted acid digestion to assess potential bioavailability. *Chemosphere*, 78(4), 451–456. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.10.028>
- Rodgers, K. J., Hursthouse, A., & Cuthbert, S. (2015). The potential of sequential extraction in the characterisation and management of wastes from steel processing: A prospective review. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 12(9), 11724–11755. <https://doi.org/10.3390/ijerph120911724>
- Salomons, W. (1995). Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention. *Journal of Geochemical Exploration*, 52(1–2), 5–23. [https://doi.org/10.1016/0375-6742\(94\)00039-E](https://doi.org/10.1016/0375-6742(94)00039-E)
- Schaefer, C. E. G. R., Fabris, J. D., & Ker, J. C. (2008). Minerals in the clay fraction of Brazilian Latosols (Oxisols): a review. *Clay Minerals*, 43(1), 137–154. <https://doi.org/10.1180/claymin.2008.043.1.11>

- Schwertmann, U. (1983). Effect of pH on the Formation of Goethite and Hematite from Ferrihydrite. *Clays and Clay Minerals*, 31(4), 277–284. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1983.0310405>
- Seshadri, B., Bolan, N. S., & Naidu, R. (2015). Rhizosphere-induced heavy metal(Loid) transformation in relation to bioavailability and remediation. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 15(2), 524–548. <https://doi.org/10.4067/s0718-95162015005000043>
- Singh, B., & Gilkes, R. J. (1991). Concentration of iron oxides from soil clays by 5 <scp>m</scp> NaOH treatment: the complete removal of sodalite and kaolin. *Clay Minerals*, 26(4), 463–472. <https://doi.org/10.1180/claymin.1991.026.4.02>
- Soil Survey Staf. (2022). Keys to soil taxonomy. In *USDA Natural Resources Conservation Service* (13th ed.). http://www.nrcs.usda.gov/Internet/FSE_DOCUMENTS/nrcs142p2_051546.pdf
- Touhami, D., McDowell, R. W., & Condrón, L. M. (2020). Role of organic anions and phosphatase enzymes in phosphorus acquisition in the rhizospheres of legumes and grasses grown in a low phosphorus pasture soil. In *Plants* (Vol. 9, Issue 9, pp. 1–21). <https://doi.org/10.3390/plants9091185>
- Tytła, M. (2019). Assessment of heavy metal pollution and potential ecological risk in sewage sludge from municipal wastewater treatment plant located in the most industrialized region in poland—case study. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16(13), 1–16. <https://doi.org/10.3390/ijerph16132430>
- Vysloužilová, M., Puschenreiter, M., Wieshammer, G., & Wenzel, W. W. (2006). Rhizosphere characteristics, heavy metal accumulation and growth performance of two willow (*Salix x rubens*) clones. *Plant, Soil and Environment*, 52(8), 353–361. <https://doi.org/10.17221/3452-pse>
- Zerizghi, T., Guo, Q., Tian, L., Wei, R., & Zhao, C. (2022). An integrated approach to quantify ecological and human health risks of soil heavy metal contamination around coal mining area. *Science of The Total Environment*, 814, 152653. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152653>

MATERIAL SUPLEMENTAR

Tabela S1- Análise de variância (AVOVA).

Fonte de variação	GL	SQ	QM	F	p > F
F1 – Solúvel					
Fator 1	3	1255,1862	418,3954	7,599	0,0011
Fator 2	2	19416,3555	9708,1777	176,3224	<0,001
Blocos	2	285,1035	142,5518	2,5891	0,0978
Fator 1 x Fator 2	6	2499,7011	416,6168	7,5667	<0,001
Resíduo	22	1211,3031	55,0592	-	-
F2 – Trocável					
Fator 1	3	157,2995	52,4332	1,7619	0,1838
Fator 2	2	2801,2284	1400,6142	47,065	<0,001
Fator 1 x Fator 2	6	87,1213	14,5202	0,4879	0,8103
Blocos	2	278,431	139,2155	4,6781	0,0203
Resíduo	22	654,7008	29,7591	-	-
F3 – Carbonatos					
Fator 1	3	58843,42	19614,473	15,0181	<0,001
Fator 2	2	35220931,1	17610465,5	13483,7338	<0,001
Fator 1 x Fator 2	6	330485,335	55080,889	42,1736	<0,001
Blocos	2	278,4310	139,2155	4,6781	0,0203
Resíduo	22	28733,157	1306,053	-	-
F4 – M,O					
Fator 1	3	323,5325	107,8442	4,511	0,013
Fator 2	2	110950,82	55475,411	2320,4526	<0,001
Blocos	2	159,672	79,8363	3,3394	0,0541
Fator 1 x Fator 2	6	1213,0738	202,1790	8,4568	<0,001
Resíduo	22	525,9573	23,9072	-	-
F5 – Óxidos amorfos					
Fator 1	3	2042,460	680,820	14,3679	<0,001
Fator 2	2	698,5732	349,2866	7,3713	0,0035
Blocos	2	163,0345	81,5173	1,7203	0,2022
Fator 1 x Fator 2	6	17692,975	2948,8292	62,2315	<0,001
Resíduo	22	1042,4670	47,3849	-	-
F6 – Óxidos de Al cristalinos					
Fator 1	3	2879625,6	959875,21	26,8028	<0,001
Fator 2	2	63748542,4	31874271,2	890,0318	<0,001
Fator 1 x Fator 2	6	143272,7	71636,37	2,0003	0,1592
Resíduo	22	787875,2	35812,51	-	-
F7 – Residual					
Fator 1	3	407282,39	135760,797	41,0376	<0,001
Fator 2	2	11358550,7	5679275,38	1716,7239	<0,001
Blocos	2	24582,07	12291,033	3,7153	0,0407
Fator 1 x Fator 2	6	464619,33	77436,55	23,4074	<0,001
Resíduo	22	72780,52	3308,205	-	-

Tabela S2 - Caracterização dos tratamentos,

Tratamentos	Espécie	Doses de Pb	pH	C	N
		mg kg ⁻¹		dag kg ⁻¹	
<i>P, juliflora_D1</i>	Algaroba	810	6,86	1,82	0,10
<i>P, juliflora_D2</i>	Algaroba	3260	7,30	1,97	0,07
<i>P, juliflora_D3</i>	Algaroba	6520	7,40	1,26	0,01
<i>A, peregrina_D1</i>	Angico	810	6,64	1,78	0,11
<i>A, peregrina_D2</i>	Angico	3260	7,11	1,58	0,08
<i>A, peregrina_D3</i>	Angico	6520	7,33	1,23	0,02
<i>M, oleiflora_D1</i>	Moringa	810	6,83	1,45	0,07
<i>M, oleiflora_D2</i>	Moringa	3260	7,28	1,64	0,06
<i>M, oleiflora_D3</i>	Moringa	6520	7,25	1,29	0,02
<i>U, ruzuzuensis_D1</i>	Braquiária	810	6,88	1,33	0,06
<i>U, ruzuzuensis_D2</i>	Braquiária	3260	7,49	1,21	0,04
<i>U, ruzuzuensis_D3</i>	Braquiária	6520	7,23	1,31	0,01
<i>SNR_D1</i>	SNR_Angico	810	5,56	1,47	0,08
<i>SNR_D2</i>	SNR_Angico	3260	6,11	1,58	0,06
<i>SNR_D3</i>	SNR_Angico	6520	6,29	1,09	0,01

Tabela S3 - Teores de Fe e Al nas frações F5 e F6, respectivamente,

Tratamentos	Fe		Al	
	F5	F6	F5	F6
			mg/kg	
Algaroba_D1	25561,47	19,90	5061,67	18190,17
Algaroba_D2	24606,83	15,58	3089,56	8900,49
Algaroba_D3	21339,26	8,79	952,31	3478,29
Angico_D1	24941,13	19,83	5129,54	19179,11
Angico_D2	24782,33	17,10	3369,86	9288,48
Angico_D3	20775,72	7,93	1017,64	3886,63
Moringa_D1	23695,12	19,36	4787,00	17420,77
Moringa_D2	24920,82	19,52	3364,69	8677,81
Moringa_D3	21894,76	9,79	1260,40	4044,22
Braquiária_D1	24076,77	21,45	4901,84	18649,92
Braquiária_D2	26349,24	17,18	3468,50	9504,78
Braquiária_D3	21709,61	9,72	1056,78	4070,06
SNR_D1	27304,72	19,90	5628,24	20316,79
SNR_D2	26791,78	21,53	3809,54	9185,32
SNR_D3	19587,65	10,74	1088,14	3577,55

Tabela S4 – Teor de Pb (mg kg⁻¹) extraído nas diferentes frações analisadas,

Tratamentos	Solúvel	Trocável	Carbonatos	M ₂ O	Óx, Fe e Al	Óx, Al	Residual
					amorfos	crystalimos	
mg kg ⁻¹							
Algaroba_D1	3,56±0,2	4,92±1,1	245,07±43,7	2,55±0,9	117,47±6,9	254,88±42,4	624,84±25,4
Algaroba_D2	13,67±0,4	5,06±3,1	1094,5±3,7	14,69±1,7	193,82±7,1	3431,66±205,2	1423,64±10,6
Algaroba_D3	31,8±1,1	18,74±5,9	2561,8±29,4	114,5±4,8	179,33±8,2	1816,95±157,4	1756,99±32,8
Angico_D1	2,47±1,3	4,77±1,9	217,61±35,2	2,17±0,9	165,27±2,9	288,83±28,3	629,65±20,2
Angico_D2	6,03±0,8	2,36±1,7	1054±40,3	7,17±3,1	170,46±2,9	3510,46±295	1548,54±31,2
Angico_D3	51,34±5	24,11±2,5	2415,7±13,7	133,96±9,1	152,98±2,5	2505,96±211	1862,58±32,9
Moringa_D1	2,79±1,6	9,14±1,3	173,87±11,4	1,61±0,7	214,83±14,2	366,06±30,2	802,97±21,1
Moringa_D2	20,47±3,7	6,23±3,2	795,12±44,2	6,26±2,7	163,74±0,9	2170,77±114,7	1448,21±57,9
Moringa_D3	64,58±8,2	29,77±10,4	2766,6±6,5	133,92±8,1	147,81±1,8	2546,94±77,4	2324,14±109,1
Braquiária_D1	2,81±1,4	5,9±2,7	254,22±19,7	1,98±1,3	192,06±0,37	173,97±4,23	607,74±47,3
Braquiária_D2	9,95±7,9	4,49±3,5	1077,4±40,8	8,43±1,7	171,09±6,3	4879,93±20,92	1739,76±79,8
Braquiária_D3	77,38±14	23,45±11,4	2654,9±37,8	110,48±6,3	177,78±4,8	2253,96±33,9	2150,83±67
SNR_D1	3,66±1,7	4,37±2,2	272,67±21,2	1,59±0,4	233,15±4,3	114,36±28,7	744,91±29,9
SNR_D2	19,62±6,3	3,4±2,1	1053±43,8	10,89±1,6	234,7±7,9	2893,6±179	1858,63±61,9
SNR_D3	58,62±1,4	11,08±7,2	2352,2±41,8	153,51±3,7	227,05±10,2	2298,95±115	2754,42±15,4

ARTIGO 2 - Avaliação de risco à saúde humana da poeira dispersa em área afetada por mineração de Pb e Zn

RESUMO

Em regiões circunvizinhas a algumas áreas de mineração a poeira das ruas constitui uma das principais fontes de contaminação por elementos potencialmente tóxicos (EPTs), podendo a exposição prolongada causar efeitos adversos à saúde, seja via inalação, ingestão oral ou contato dérmico, Neste sentido, o presente trabalho objetivou determinar a concentração de EPTs na poeira da zona urbana de área afetada pela mineração Boquira – BA e avaliar a bioacessibilidade oral e pulmonar destes elementos, bem com avaliar os riscos à saúde para crianças e adultos como consequência da exposição por inalação, ingestão e contato dérmico com à poeira contaminada, Amostras de poeira foram coletadas na área urbana do município de Boquira-BA, na região nordeste do Brasil, para análises de teores de EPTs, bioacessibilidade oral e pulmonar e avaliação quanto ao risco de câncer (CR) e ao risco não carcinogênico (HI), advindos da exposição a esse material, Os teores de EPTs seguiram a ordem decrescente: Fe > Al > Zn > Pb > Mn > Ba > Cu > Cd; para os teores de bioacessibilidade oral: Pb (80%) > Cu (54,83%) > Mn (24,14%) > Cd (19,36%) > Fe (14,59%) > Al (12,58%); enquanto para a bioacessibilidade pulmonar obteve-se: Cd (175,64%) > Cu (54,52%) > Zn (8,15%) > Mn (2,2%) > Al (0,26%) > Fe (0,11%), Em relação à avaliação de risco à saúde, somente o Pb apresentou índice de perigo (HI) > 1 para crianças e somente via ingestão oral, tendo todos os outros elementos em todas as vias de exposição apresentado HI < 1, Além disso, o CR superior a 1×10^{-4} , considerado como limite aceitável, também foi observado para Cd e Cu tanto em crianças como em adultos, sendo necessária a implementação de medidas de controle de dispersão da poeira contaminada na área urbana de Boquira,

Palavras-chave: Bioacessibilidade; elementos potencialmente tóxicos; poeira urbana; rejeitos de mineração,

PAPER 2 - Human health risk assessment of dispersed dust in an area affected by Pb and Zn mining in Bahia-Brazil

ABSTRACT

In areas impacted by mining, street dust is a major source of potentially toxic elements (PTEs) contamination, and prolonged exposure to PTEs can cause adverse health effects, either via inhalation, oral ingestion, or dermal contact. In this regard, the present study aimed to determine the concentration of PTEs in the dust of the urban area affected by the Boquirá mining area in Bahia, Brazil, and to assess the oral and pulmonary bioaccessibility of these elements, as well as to evaluate the health risks for children and adults as a consequence of exposure through inhalation, ingestion, and dermal contact with the contaminated dust. Dust samples were collected in the urban area of the municipality of Boquirá, in the northeast region of Brazil, for analyses of PTE content, oral and pulmonary bioaccessibility, and assessment of cancer risk (CR) and non-carcinogenic risk (HI) arising from exposure to this material. The PTE contents followed the decreasing order: Fe > Al > Zn > Pb > Mn > Ba > Cu > Cd; for oral bioaccessibility contents: Pb (80%) > Cu (54,83%) > Mn (24,14%) > Cd (19,36%) > Fe (14,59%) > Al (12,58%); while for pulmonary bioaccessibility, the results were: Cd (175,64%) > Cu (54,52%) > Zn (8,15%) > Mn (2,2%) > Al (0,26%) > Fe (0,11%). Regarding health risk assessment, only Pb presented a hazard index (HI) > 1 for children and only through oral ingestion, with all other elements in all exposure pathways showing HI < 1. Additionally, cancer risk exceeding 1×10^{-4} , considered an acceptable limit, was also observed for Cd and Cu in both children and adults, indicating the need for implementation of measures to control the dispersion of contaminated dust in the urban area of Boquirá.

Key-words: Bioaccessibility; potentially toxic elements; urban dust; mining tailings,

1. INTRODUÇÃO

A contaminação por elementos potencialmente tóxicos (EPTs) ocorre geralmente por diversas causas e/ou vias, causando impactos variados nos mais diversos ecossistemas, devido às constantes remobilizações que ocorrem no meio ambiente (Jarsjö et al., 2017), Embora os EPTs possam ser componentes naturais do solo, atividades como a mineração constituem uma das principais responsáveis pelo incremento e consequente acúmulo de EPTs nos solos e sedimentos (Cheng et al., 2020; de Castro Paes et al., 2023; Paes et al., 2022; Zhong et al., 2020),

No Brasil, a exposição por EPTs como consequência da mineração tem sido amplamente constatada (Davila et al., 2020; Gomes et al., 2022; Paoliello et al., 2002; Santos et al., 2023), Um dos exemplos é a região de Boquira (no estado da Bahia), onde após o fechamento da mina que operou por cerca de 30 anos, a pilha de rejeito encontra-se abandonada às intempéries, A região encontra-se sobre o domínio geológico do vale do Paramirim, constituído dentre outros litotipos, de rochas da unidade Boquira, que proporcionam à região altos teores naturais de metais como o Pb e Zn (Carvalho et al., 1982; Gomes et al., 2020a), Tratando-se de áreas contaminadas, a disseminação de materiais particulados como a poeira constitui uma das principais fontes de EPTs nas zonas urbanas de áreas adjacentes de áreas de mineração (Tang et al., 2013), podendo a exposição prolongada a essa poeira por meio da inalação, ingestão ou contato dérmico causar efeitos adversos à saúde humana (Yuan et al., 2014),

A quantificação de EPTs em solos, sedimentos ou poeira é geralmente avaliada por digestão do material sólido com soluções ácidas e posterior determinação em equipamentos espectrométricos, Essas extrações permitem determinar os teores totais ou teores biodisponíveis, sendo o último relacionado aos teores ambientalmente disponíveis e responsáveis pelos efeitos tóxicos, Entretanto, ao se tratar do potencial dos EPTs afetar a saúde humana, outros métodos de análises são utilizados, dentre eles, os testes de biodisponibilidade e bioacessibilidade, A biodisponibilidade oral diz respeito à concentração ou fração de EPTs que passa pela membrana celular e chega ao sistema circulatório, podendo ser avaliada apenas com testes *in vivo*, o que aumenta a complexidade de um experimento, A bioacessibilidade se refere à concentração de EPTs efetivamente solubilizada no sistema digestivo, tornando-se potencialmente disponível para absorção humana (Kastury et al., 2017; Ren et al., 2020), e essa pode ser simulada em laboratório através de soluções extratoras similares às condições orgânicas, ou testes *in vitro*,

Diversos estudos têm usado amplamente soluções químicas artificiais como espelho de fluidos corporais, possibilitando assim os estudos de reações gastrointestinais e pulmonares e,

consequentemente, a determinação de teores EPTs solubilizados no trato gastrointestinal (Ettler et al., 2019; Intawongse & Dean, 2006; Ren et al., 2020), A avaliação do risco à saúde possibilita determinar, por meio de doses de referência pré-estabelecidas, os potenciais efeitos adversos da exposição às substâncias nocivas à saúde humana (Kan et al., 2021), sendo que essa dose significaria uma dose segura. De acordo com os autores, dois indicadores principais são geralmente utilizados: o índice de perigo ou risco não carcinogênico (HI) e o risco carcinogênico (CR). O $HI \leq 1$ indica pouca ou nenhuma probabilidade de doenças não carcinogênicas, enquanto um $HI > 1$ indica a probabilidade de ocorrência de doenças não carcinogênicas. Por outro lado, um CR superior a 1×10^{-4} é considerado acima do aceitável, o que indica a possibilidade de ocorrência de doenças carcinogênicas.

Os diversos testes *in vitro* para bioacessibilidade de EPTs citados na literatura variam de acordo com a rota de exposição ao elemento. Para avaliação da bioacessibilidade pulmonar por exemplo, causada pela inalação, são utilizadas soluções que simulam os fluidos pulmonares, sendo a mais comumente utilizada a solução de Gamble (Pelfrêne et al., 2017; Stopford et al., 2003). Já para a bioacessibilidade oral (bucal, gástrica e /ou intestinal), causada pela ingestão, alguns métodos são amplamente utilizados, como: i) o teste de extração de base fisiológica (PBET); ii) o método gastrointestinal *in vitro* (IVG); e, iii) método unificado BARGE (UBM) (Denys et al., 2012; Rodriguez et al., 1999; Ruby et al., 1996; Wragg & Klinck, 2007). Neste trabalho, utilizou-se o HNO_3 diluído para determinação da bioacessibilidade oral (gastrointestinal) pelo fato de este método ter apresentado correlações positivas com o teste simples de extração de bioacessibilidade (SBET), inclusive para alguns dos elementos estudados aqui conforme Rodrigues et al. (2018).

Neste sentido, o presente trabalho tem como objetivos: i) determinar a concentração total de EPTs na poeira na zona urbana adjacente à pilha de rejeito em Boquira – BA; ii) avaliar a bioacessibilidade gástrica e pulmonar dos EPTs existentes na poeira e, iii) avaliar os riscos à saúde para crianças e adultos como consequência da exposição por inalação, ingestão e contato dérmico com a poeira contaminada.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Área de estudo e coleta de amostras

Amostras de poeira foram coletadas em vários locais da zona urbana do município de Boquira, no estado da Bahia – Brasil, O município encontra-se localizado na região centro-sul do estado, a aproximadamente 669 km da capital do estado e destaca-se por ter abrigado uma mina e planta de beneficiamento de Pb e Zn por mais de 30 anos (Figura 4), De acordo com Köppen, o clima é classificado como temperado quente, caracterizado por verões chuvosos e invernos frios e secos (Cwb), A temperatura média é de 20°C, com precipitação média anual de precipitação de 1,251 mm, Durante a realização do experimento, a temperatura atingiu uma máxima de 38°C e uma mínima de 11°C (Lorenzon et al., 2013),

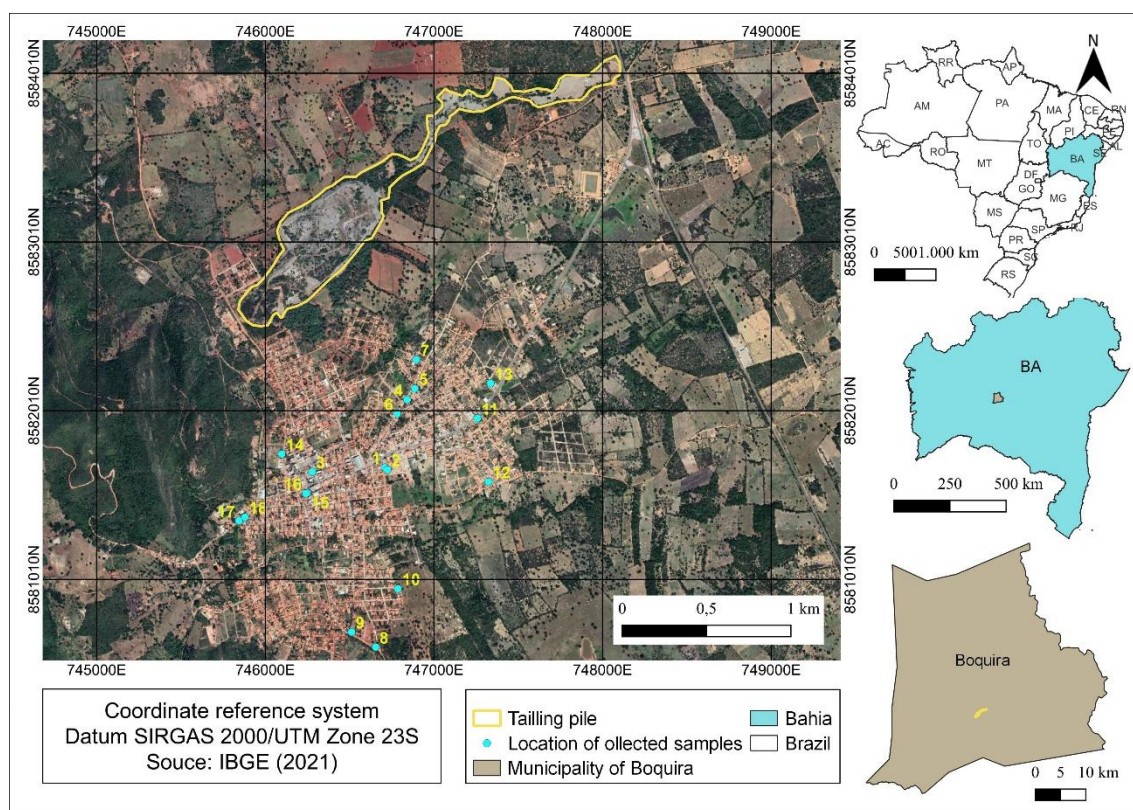


Figura 4 - Localização da área urbana, pontos de amostragem e pilha de rejeito no município de Boquira – BA,

O município encontra-se localizado sobre o domínio geológico do vale do Paramirin, conhecido pela abundância de rochas da unidade Boquira que conferem à região elevados teores de Pb e Zn (Carvalho et al., 1982; Gomes et al., 2020), Findada a atividade de mineração, a extensa pilha de rejeito de mineração foi deixada exposta à céu aberto próximo a zona urbana do município, acarretando assim em várias possibilidades de impactos ambientais e de saúde pública para os moradores do município. De acordo com Santos et al, (2020), a bacia de rejeitos

possui extensão horizontal de mais de 3,300 m² e volume estimado de 894 mil m³ de rejeito, A granulometria do material da pilha de rejeitos foi avaliada pelo método da pipeta (Teixeira et al., 2017) e é composto por 79,1% de areia, 17,1% de silte e 3,8% de argila,

Para a amostragem da poeira (pó fino, depositado em superfícies acima do solo, desagregado ou em finas camadas, em crostas superficiais), foram coletadas amostras em locais estratégicos do centro da cidade, tais como a superfície de tampas de caixa de água residenciais, lonas de barracas e bancadas em ambiente de feira livre, caixa de armazenamento na estação de tratamento de água, janelas e marquises de residências, casas comerciais e escolas, superfícies de veículos, dentre outros, As amostras foram coletadas em 18 pontos (Figura 4) com auxílio de pincel de cerdas e uma mini pá de plástico, sendo as mesmas armazenadas em potes de acrílico esterilizados para realização das análises, O padrão de circulação dos ventos na região é predominantemente na direção NW-SE, especialmente durante o período seco, que coincide com o período de coleta das amostras, No entanto, a análise dos ventos realizada por Santos et al, (2020) revela uma notável influência do mecanismo de brisa de vale-montanha durante o período chuvoso, com a circulação seguindo uma direção perpendicular à orientação da Serra do Espinhaço,

2.2. Teores de EPTs na poeira

A determinação do teor de EPTs na poeira coletada foi realizada de acordo com o método de digestão EPA 3051A, da USEPA (U, S, EPA, 1998), Para isso, as amostras de poeira foram secas por 24 h a 40 °C, maceradas e passadas em peneira de malha de 200 mesh, Para a digestão das amostras, cerca de 0,5 g de amostra foram pesados em tubos, em balança de precisão (0,0001) e digeridas em forno microondas após adicionados 9 mL de HNO₃ + 3 mL de HCl concentrados,

2.3. Bioacessibilidade oral e pulmonar

Foram realizados dois ensaios visando determinar a bioacessibilidade de EPTs, sendo eles o de bioacessibilidade oral e pulmonar, ou seja, avaliando a exposição por meio da ingestão acidental da poeira e da inalação, Para a determinação da bioacessibilidade oral utilizou-se o método proposto por Rodrigues et al, (2018), conforme (ISSO/TS17924, 2007) que consiste no uso de HNO₃ diluído (0,43 mol/L) para imitar as condições fisiológicas do estômago, Além disso, este teste visa constituir uma alternativa prática ao teste *in vitro* desenvolvido pelo grupo de pesquisa em bioacessibilidade da Europa (BARGE - the Bioaccessibility Research Group of Europe - bgs.ac.uk) comumente conhecido como Método Unificado BARGE (UBM) (Wragg

et al., 2011), Neste sentido, aproximadamente 1 g de amostra foi pesado em balança de precisão (0,0001) em tubos de centrífuga de 50 mL e adicionado 10 mL da solução de HNO₃ diluído (0,43 mol/L), Após, a suspensão foi agitada em agitador do tipo vai e vem por 2 h, sendo a suspensão filtrada em papéis filtro de filtragem lenta e os extratos armazenados em temperatura inferior a 4 °C até a leitura,

Para determinação da bioacessibilidade pulmonar utilizou-se a solução de Gamble a pH $7,4 \pm 0,2$ (Stopford et al., 2003), adicionando-se 40 mL da referida solução a, aproximadamente, 0,5 g de amostra para a extração (Dennis et al., 1982; Drysdale et al., 2012; Wragg & Klinck, 2007), Além disso, realizou-se também a extração utilizando 0,1 g de amostra de poeira e 100 mL de solução extratora (Pelfrêne et al., 2017), a fim de investigar possíveis diferenças nos resultados a partir da razão amostra: solução (S/L), Os tubos contendo amostra + solução extratora foram colocados para agitar (agitador do tipo vai e vem) por 24 h a 37 °C, O tempo de contato foi escolhido baseado em estudos que observaram ser este relevante para estimar o limite superior de bioacessibilidade de EPTs (Julien et al., 2011; Midander et al., 2007; Pelfrêne et al., 2017),

Vale ressaltar ainda que ambos os ensaios foram realizados utilizando amostras de poeira maceradas e passadas em peneira de malha $\leq 250 \mu\text{m}$, por ser o tamanho de partículas geralmente ingeridas por crianças (USEPA, 2012), Além disso, a bioacessibilidade *in vitro* (BA) foi calculada dividindo-se a quantidade de EPT extraível nas fases gástricas e pulmonar pelo total na poeira ingerida, expressando-se o resultado em percentagem conforme equação (1) (Kang et al., 2011; Oomen et al., 2002):

$$BA (\%) = \frac{CBA}{(C_T)} \times 100 \quad (1)$$

onde: BA corresponde à bioacessibilidade (%); CBA corresponde à concentração (oral ou pulmonar) bioacessível (mg kg^{-1}) e C_T é a concentração do ETP avaliada pelo método USEPA 3051A(mg/kg),

2.4. Avaliação do risco à saúde humana

2.4.1. Avaliação do risco de exposição

Avaliou-se o risco à saúde de três principais vias de exposição, sendo elas: ingestão oral, contato dérmico e inalação; além de se considerar dois grupos de estudo: crianças (C) (0-18 anos) e adultos (A) (>18 anos) (Kumar et al., 2019; Mahato et al., 2016), A ingestão média

diária (ADD) por meio da ingestão oral, inalação e por contato dérmico de EPTs foi calculada por meio das respectivas equações de exposição (U, S, EPA, 1989):

$$ADD_{\text{Oral}} = \frac{C_S \times IR \times ED \times EF}{BW \times AT} \times 10^{-6} \quad (2)$$

$$ADD_{\text{inalação}} = \frac{C_S \times EF \times ED \times ET}{PEF \times BW \times AT} \quad (3)$$

$$ADD_{\text{dérmico}} = \frac{C_S \times SA \times AF \times EF \times ABS}{BW \times AT} \times 10^{-6} \quad (4)$$

onde: ADD_{oral} , $ADD_{\text{inalação}}$ e $ADD_{\text{dérmico}}$ correspondem à dose média diária de exposição ao EPT por ingestão oral, inalação e contato dérmico, respectivamente (mg/kg/dia); C_S é a concentração de EPT na poeira (mg kg⁻¹) estimada pela metodologia USEPA 3051A; IR é taxa de ingestão de solo, nesse caso, de poeira (mg/kg/dia); ED é a duração da exposição (anos); EF é a frequência de exposição (dias/ano); FI é o fator de ingestão de fonte contaminada (sem unidade); BW é o peso corporal do indivíduo exposto; F é o fator aderência (mg/cm²/h); ABS corresponde ao fator de absorção dérmica (sem unidade); AT é o período de tempo durante o qual a dose é calculada em média (dias); ET é o tempo de exposição (h/dia); PEF é fator emissão (m³/kg). Os detalhes dos parâmetros utilizados para os cálculos de ingestão média diária encontram-se na Tabela S9,

2.4.2. Avaliação de risco de câncer e não carcinogênico

A avaliação do quociente de perigo ou, risco não carcinogênico (HQ) para pessoas que residem na área onde foram coletadas as amostras de poeira foi realizada por meio da razão entre a dose de exposição ambiental e a dose de referência correspondente de cada metal em estudo (RfD), conforme as equações (5), (6) e (7) (U, S, EPA, 1989). Ainda, o índice de perigo (HI), definido como o total de potenciais efeitos não carcinogênicos apresentados pelas múltiplas substâncias e/ou vias de exposição, foi obtido por meio do somatório dos HQ (ingestão + inalação + dérmico) (equação (8)) (Fernández-Caliani et al., 2019; U, S, EPA, 1989),

$$HQ_{\text{oral}} = \frac{ADD_{\text{oral}}}{RfD} \quad (5)$$

$$HQ_{\text{inalação}} = \frac{ADD_{\text{inalação}}}{RfD} \quad (6)$$

$$HQ_{\text{dérmico}} = \frac{ADD_{\text{dérmico}}}{RfD} \quad (7)$$

$$HI = \sum_{i=1}^n HQ_i \quad (8)$$

onde: ADD corresponde à dose média diária de EPT; HQ constitui o risco de perigo; RfD é a dose de referência para múltiplos EPTs (n); o índice de perigo (HI) constitui a soma dos cocientes de risco individuais (HQ_i),

Além disso, foi calculado o risco de câncer (CR) dos elementos estudados, o qual refere-se à probabilidade de uma pessoa exposta contrair qualquer tipo de câncer durante a vida, sendo calculado de acordo com a equação (9) (Kan et al., 2021):

$$CR = ADD \times SF \quad (9)$$

onde: ADD correspondem à ingestão média diária de EPT; SF (mg kg⁻¹ dia⁻¹) representa o fator de inclinação, Tanto os RfD como os SF utilizados para os cálculos de HQ e CR (risco de câncer) encontram-se na *Tabela 5*,

Tabela 5 - Dose de referência (RfD) e fator de inclinação (SF) (mg kg⁻¹ dia⁻¹) para os elementos estudados,

Elemento	RfD			SF			Referência
	Oral	Inalação	Dérmico	Oral	Inalação	Dérmico	
Pb	0,0035	0,00352	0,000525	0,0085	-	-	Chen et al, (2016); U, S, EPA (2012)
Zn	0,3	0,3	0,06	-	-	-	Chen et al, (2016); U, S, EPA (2012)
Cd	0,001	0,00001	0,00001	6,1	6,3	6,1	Chen et al, (2016); U, S, EPA (2012)

Cu	0,04	0,0402	0,012	1,7	-	42,5	Chen et al, (2016); U, S, EPA (2012)
----	------	--------	-------	-----	---	------	--

RfD corresponde a dose de referência correspondente para metais tóxicos e, SF é o fator de inclinação de carcinogenicidade de cada metal sob diferentes vias de exposição,

2.5. Garantia e controle de qualidade das análises

Todas as vidrarias e frascos utilizados foram limpas deixando-as em banho ácido (HNO₃ 10%) por pelo menos 24 h e lavadas com água ultrapura (18,2 MΩ,cm a 25 ° C - Millipore Direct-Q System), utilizada também para preparo de todas as soluções utilizadas, As extrações foram realizadas em triplicatas, utilizando a média de leitura das três repetições de cada amostra e, quando necessário, foram eliminados os outliers, Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e os ácidos de alta pureza (Merk PA® ou Sigma-Aldrich),

Após as extrações, os extratos foram armazenados e resfriados em frascos de polietileno previamente limpos, sendo quantificados os teores de EPTs Pb, Zn, Cd, Cu, Mn, Ba, Fe e Al por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES, PerkinElmer Optima 8300) e, quando necessário, por espectroscopia de absorção atômica de chamas – FAAS (AA240FS, Agilent Technologies®, EUA), especialmente para o Fe, Al e Ba,

2.6. Análises estatísticas

Os dados foram testados quanto à normalidade pelo teste de Shapiro-Wilk e por não terem apresentado uma distribuição normal, foi realizada a estatística descritiva dos mesmos, Além disso, foi utilizado o limite superior do intervalo de confiança (percentil 95) para representar a exposição máxima razoável (Cao et al., 2014; Dahmardeh Behrooz et al., 2021), Os testes estatísticos foram realizados no software OriginLab (2018),

3. RESULTADOS

3.1. Concentração e distribuição de EPTs na poeira

As concentrações de EPTs analisados bem como os resultados da análise estatística descritiva e os respectivos limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ) dos mesmos encontram-se na Tabela 6, Os teores médios apresentaram a seguinte ordem decrescente: Fe > Al > Zn > Pb > Mn > Ba > Cu > Cd, Os coeficientes de variação para os elementos variaram de 44,36% a 127,97% sendo menor para o Cu e maior para o Pb, seguido do Cd (81,88%),

Os teores encontrados em cada amostra são representados na *Tabela S11* e variam de 7,37 a 836,29 mg kg⁻¹ para o Pb, de 42,36 a 866,43 mg kg⁻¹ para o Zn, 142,84 a 824,38 mg kg⁻¹ para o Mn, 8158,35 a 82331 mg kg⁻¹ para o Fe e de 5917,86 a 48519,66 mg kg⁻¹ para o Al, tendo o Cd e Mn apresentado valores abaixo de 50 mg kg⁻¹,

Tabela 6 – Resultados da análise estatística descritiva para teores pseudo-totais de EPTs (mg kg⁻¹) nas amostras de poeira (n=18)

	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Fe	Ba	Al
Mínimo	7,37	42,36	4,26	7,90	142,84	8158,35	0,00	5917,86
Média	166,25	236,76	8,66	43,03	383,14	45239,72	-	21076,11
Máximo	836,29	866,43	36,15	74,92	824,38	82331,42	555,36	48519,66
Mediana	94,16	213,07	6,19	35,34	348,93	41880,09	-	19537,57
DP	212,75	190,98	7,09	19,09	171,32	20862,39	-	10236,97
CV (%)	127,97	80,66	81,88	44,36	44,71	46,12	-	48,57
	3,154E-	1,31E-	1,04E-	6,18E-	2,53E-			
LD	06	06	06	07	08	3,22E-07	2,51E-07	3,88E-06
	1,05E-	4,38E-	3,45E-	2,06E-	8,44E-			
LQ	05	06	06	06	08	1,07E-06	8,38E-07	1,29E-05

DP – Desvio padrão; CV – coeficiente de variação,

A distribuição espacial dos teores de EPTs na poeira coletada na zona urbana da área de estudo mostra que os maiores teores desses elementos estão ao Norte e em toda a extensão Oeste da cidade (incluindo as regiões sudoeste e noroeste), principalmente para elementos como o Pb, Zn, Mn e Cu (Figura 5- Figura 5), Vale ressaltar que a pilha de rejeitos se encontra mais ao Norte da área urbana (Figura 4), entretanto, a região Oeste da cidade apresenta alguns focos com altos teores de Pb, Zn e Cu, sugerindo assim uma outra fonte de acúmulo de material rico em EPTs com capacidade de gerar poeira com elevados teores destes elementos,

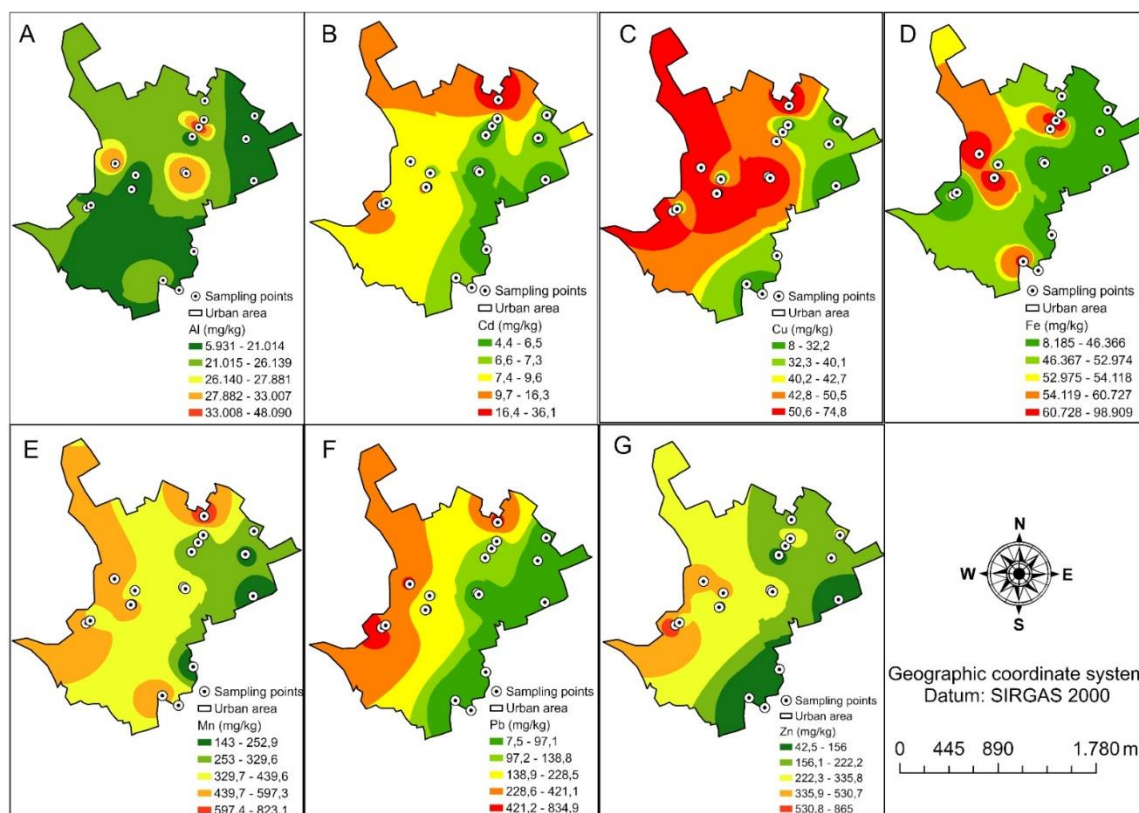


Figura 5- Distribuição de EPTs em poeira coletada na área urbana do município de Boquira, Bahia, Brasil,

3.2. Bioacessibilidade (%) de EPTs nas fases oral e pulmonar

Os resultados dos testes de bioacessibilidade de EPTs na poeira (Figura 6) mostraram-se diferentes para cada teste realizado, A bioacessibilidade oral, por meio de extração única a partir do HNO_3 diluído, apresentou teores médios de cerca de 80 % para o Pb, 26,98% para o Zn, 19,36% para o Cd, 54,83% para Cu, 28,14% para o Mn, 14,59% para o Fe e 12,58% para o Al, Diferenças foram observadas nos teores bioacessíveis dos elementos estudados para a inalação, O Pb por exemplo ficou abaixo do limite de detecção ($\text{LD} = 3,154\text{E}-06 \text{ mg kg}^{-1}$) em ambas as proporções S/L estudadas,

Além disso, discrepâncias também foram observadas para outros elementos, como é o caso do Cd que se mostrou ser mais bioacessível no pulmão (com a solução de Gamble 1:1000) do que para a bioacessibilidade oral (HNO_3), tendo apresentado teores bioacessíveis médios de 175,64% e 19,36%, respectivamente, O aumento na quantidade de amostra em relação ao extrator se mostrou prejudicial à dissolução de EPTs nas amostras de poeira para todos os elementos quantificados, provavelmente devido ao menor contato entre extrator e poeira, A solução de Gamble na proporção S/L de 1:40 possibilitou a quantificação somente do Cu (3,55%) e Mn (1,22%) face aos 54,52% e 2,20% para os mesmos elementos quando se utilizou

o mesmo extrator na proporção de 1:1000, tendo tanto o Fe quanto o Al apresentado teores bioacessíveis inferiores a 0,5% em ambas as extrações com a solução de Gamble,

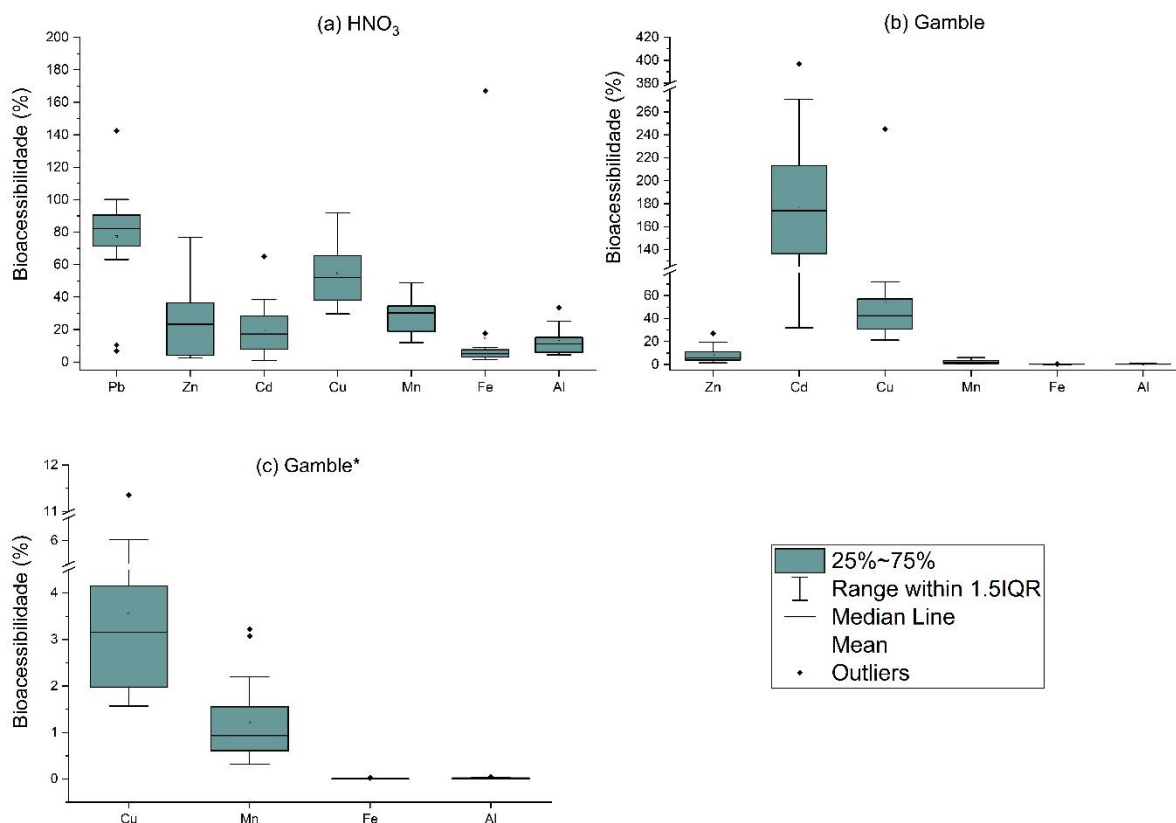


Figura 6 - Bioacessibilidade dos elementos estudados extraídos por HNO₃ diluído (a) e pela solução de Gamble na proporção S/L 1:1000 (b) e 1:40 (c),

3.3. Caracterização do risco

3.3.1. Avaliação do índice de perigo (HI)

Em relação ao risco não carcinogênico (Tabela 3), dentre as três vias de exposição analisadas, os maiores índices de perigo são para a ingestão oral > exposição dérmica > inalação, tanto para adultos como para crianças, sendo esses índices mais preocupantes quando se trata de crianças (2,47E+00) contra 2,53E-01 para adultos, indicando assim maior vulnerabilidade das crianças ao risco não carcinogênico relacionado a exposição dos EPTs estudados,

Tabela 7 - Índice de perigo (HI) médio para as diferentes vias de exposição e elementos analisados para o município de Boquira, Bahia, Brasil,

Vias de exposição	Adultos	Crianças
Oral	2,46E-01	2,30E+00
Dérmica	6,37E-03	1,67E-01

Inalação	1,68E-04	7,83E-04
HI total	2,53E-01	2,47E+00
Pb	2,21E-01	2,10E+00
Zn	2,18E-03	2,06E-02
Cd	2,76 E-02	3,23E-01
Cu	2,40 E-03	2,26E-02

Para o HI por elemento, tanto para crianças como para adultos, os elementos apresentam HI maiores para: Pb > Cd > Cu > Zn (Tabela 3), sendo o Pb o metal responsável por cerca de 85% do HI total, e desses, 85,59% é proveniente da exposição oral, ou seja, a exposição por exposição oral constitui a via mais expressiva para o desenvolvimento de doenças não cancerígenas por crianças na área de estudo, uma vez que o HI para o Pb é maior do que 1,

3.3.2. Quociente de perigo (HQ) e risco de câncer

Tabela 8 encontram-se os valores de HQ obtidos para cada elemento e para as três vias de exposição analisadas, além dos valores de risco de câncer tanto para crianças como para adultos, Em termos de via de exposição, tanto o Pb quanto o Cd apresentaram valores de HQ superiores às doses de referência (RfD) para as três vias de exposição, exceto a exposição por inalação, onde somente o Cd apresentou valores superiores à RfD, Vale ressaltar ainda que em todos os dados analisados, os obtidos para crianças são sempre maiores que os obtidos para adultos, devido a menor massa corporal,

Tabela 8 – Quociente de perigo (HQ) e risco de câncer (CR)) das diferentes vias de exposição para crianças e adultos para o município de Boquira, Bahia, Brasil,

	Quociente de perigo					
	Oral		Dérmico		Inalação	
	Adultos	Crianças	Adultos	Crianças	Adultos	Crianças
Pb	2,18E-01	2,04E+00	2,42E-03	6,33E-02	1,41E-05	6,58E-05
Zn	2,16E-03	2,01E-02	1,79E-05	4,70E-04	1,40E-07	6,55E-07
Cd	2,36E-02	2,20E-01	3,92E-03	1,03E-01	1,53E-04	7,15E-04
Cu	2,38E-03	2,22E-02	1,32E-05	3,46E-04	1,54E-07	7,20E-07
Risco carcinogênico						
Pb	6,49E-06	6,06E-05	N/A	N/A	N/A	N/A
Zn	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
Cd	1,44E-04	1,34E-03	2,39E-07	6,26E-06	9,66E-09	4,51E-08
Cu	1,62E-04	1,51E-03	6,73E-06	1,76E-04	N/A	N/A
Σ CR*	3,12E-04	2,91E-03	6,97E-06	1,83E-04	9,66E-09	4,51E-08

N/A – Não aplicável, * se refere à soma dos CR,

Quando se trata do CR para cada um dos elementos analisados de forma individual, tanto o Cd como o Zn apresentam valores de risco de câncer por ingestão oral a serem considerados, tanto para adultos como para crianças, uma vez que apresentam valores superiores a 1×10^{-4} , definidos na literatura como limite aceitável. Por outro lado, o CR para os mesmos elementos, considerando as outras duas vias de exposição (contato dérmico e inalação), ficou dentro da faixa considerada aceitável ou, para alguns elementos como o Pb e o Zn não puderam ser calculados em decorrência da falta de valores de SF não estabelecidos na literatura,

4. DISCUSSÃO

4.1. Distribuição de EPTs na área urbana

A pilha de rejeito se apresenta como a principal fonte de dispersão de poeira contaminada na área urbana de Boquira, visto que o material da pilha é propenso à dispersão eólica devido a sua granulometria composta principalmente por silte e areia fina. Além disso, durante o período seco, os ventos apresentam uma velocidade média de 65 km/h (considerado como vento muito forte na escala de Beaufort), facilitando assim essa dispersão (Santos et al., 2020). A importância da dispersão hídrica e eólica em áreas próximas de mineração já foi apontada em outros estudos (Cheng et al., 2020; Gao et al., 2023; Santos et al., 2023; Zhong et al., 2020), contribuindo com o aumento da concentração de EPTs tanto no solo, como em poeira de áreas próximas tanto de minas em funcionamento como nas desativadas,

Os teores médios de Pb = 166,25 mg kg⁻¹ e Cd = 8,66 mg kg⁻¹ foram superiores aos 72 mg kg⁻¹ e 1,3 mg kg⁻¹, estabelecidos pela resolução nº 420 de 2009 (CONAMA, 2009) que estabelece estes valores de prevenção para o solo no Brasil, concentração que seria responsável pelo comprometimento das funções do solo. De forma geral, os teores de EPTs na poeira encontram-se bem abaixo dos obtidos tanto por Paes et al, (2023), ao modelar os teores desses elementos em solos afetados pela mineração nessa mesma região, assim como por Santos et al, (2020) ao determinarem os teores de EPTs por essa mesma metodologia na bacia de rejeitos também da mesma área. Portanto, embora a fonte da contaminação seja a mesma, diferentes materiais podem representar diferentes teores. Os altos teores de ETPs encontrados por Paes et al, (2023) e Paes et al, (2022) nos solos da região estão relacionados também com os teores de óxidos e Fe, Al e Mn que possuem alta capacidade de adsorção de EPTs, sendo este acúmulo justificado pela ocorrência expressiva de Latossolo Vermelho (BRASIL, 1981) na cidade e no entorno de Boquira,

A distribuição destes na poeira coletada na área urbana é quase idêntica, exceto o Fe e Al que apresentaram maiores concentrações preferencialmente na região norte da zona urbana e próximo a pilha de rejeitos (Figura 4), todos os outros elementos apresentaram concentrações consideravelmente altos (acima do valor de prevenção) nas regiões noroeste, oeste e sudoeste, Além disso, o Pb e o Zn apresentaram concentrações superiores aos valores de investigação residencial na região sudoeste: 300 mg kg^{-1} e 400 mg kg^{-1} , respectivamente (CONAMA, 2009), Estes dados estão de acordo com os encontrados por Paes et al, (2023) para solos da área urbana de Boquira, que também encontraram valores de Pb e Zn acima do estabelecido pela resolução Conama (CONAMA, 2009) para solos de áreas industriais, o que levanta duas possibilidades: 1) os solos sob os quais a área urbana se encontra possuem valores naturais elevados de Pb e Zn e contribuem para os altos teores na poeira coletada, 2) os teores desses elementos na área urbana são consequência da dispersão do material contaminado da pilha de rejeitos, mas diluídos com outras impurezas, o que explicaria os menores teores comparados a bacia de rejeitos, Visto que, os teores de EPTs obtidos aqui fazem referência ao material particulado (poeira) e, portanto, mais susceptível aos processos erosivos, a segunda hipótese é a que parece se sustentar melhor,

Em Santo Amaro da Purificação, cidade a aproximadamente 600 km de Boquira, onde se encontrava a planta de beneficiamento do minério de Pb e Zn provenientes de Boquira, a dispersão de material contaminado, que acabou causando contaminação do solo na cidade, se deu, principalmente, devido aos processos de erosão hídrica, por meio do carreamento do rejeito (da Silva et al., 2017), que neste município encontra-se em frações mais grosseiras de areia e cascalho, Estudos realizados na região Nordeste do Brasil têm mostrado que a distribuição de EPTs tem afinidade com os a granulometria do material, relacionado a processos de sorção , estando os teores de EPTs relacionados principalmente com o tamanho da partícula, principalmente com a argila e silte (Santos et al., 2017; Gloaguen & Passe, 2017),

Uma vez que a geomorfologia de Boquira indica que o fluxo da água percorre um caminho em direção contrária à área urbana, a contaminação da cidade deve ocorrer preferencialmente por via eólica, De acordo com Dos Santos et al, (2020), a área urbana de Boquira encontra-se sobre a planície do Vale do Paramirin e está imediatamente ao lado da borda leste da Serra do Espinhaço, que possui pouco mais de 1,100 m de altitude, Esta conformação alinhada ao mecanismo de brisa, vale-montanha que ocorre geralmente no período chuvoso, explica as maiores concentrações de EPTs na região oeste da zona urbana, Isso se deve ao acúmulo de material contaminado próximo à barreira formada pela Serra do Espinhaço, o que pode representar um maior risco à saúde para a população residente nesta área, Portanto,

essa deveria ser a área prioritária no que concerne a tomada de medidas quanto a exposição aos EPTs na região,

4.2. Bioacessibilidade

Dentre os elementos analisados, o Pb é o que apresenta maior bioacessibilidade oral, cerca de 80%. Os valores encontrados são ligeiramente menores que daqueles encontrados por Boim et al, (2021), que determinaram a bioacessibilidade de EPTs em materiais particulados de alguns locais no Brasil, inclusive em Santo Amaro, onde se localizava a planta de beneficiamento do minério de Pb e Zn proveniente de Boquira-BA, Essa diferença nos valores de bioacessibilidade deve-se muito provavelmente à diferença do material analisado, uma vez que os autores analisaram o próprio rejeito e o presente trabalho a poeira proveniente da dispersão deste. Ainda assim, os teores bioacessíveis encontrados aqui são elevados, como é o caso do Pb por exemplo, cuja bioacessibilidade oral chega a 80%, o que sugere potenciais riscos de exposição, visto que, a quantidade de poeira contaminada passível de ser solubilizada no estômago é considerável (Kastury et al., 2017; Ren et al., 2020),

Além do Pb, outros elementos como o Zn, Cd e Cu, cancerígenos ou com potencial de causar problemas crônicos (ATSDR, 2022; IARC, 2015) também apresentaram valores de bioacessibilidade oral relativamente altos (Figura 6A) (> 50% em algumas amostras), o que é esperado por dois motivos: i) elevados teores avaliados por USEPA 3051A nas amostras e; ii) o poder de extração do HNO₃ diluído, visto que, o pH do mesmo deve ser de 1,5 (Boim et al., 2021; Rodriguez et al., 1999), De acordo com Fernández-Caliani et al, (2019) o Zn e Cu apresentam correlação linear entre os teores totais ou pseudo-totais e os bioacessíveis, indo de encontro com os resultados obtidos aqui para o Zn, por exemplo, Além disso, a bioacessibilidade oral pode ser influenciada por fatores como a composição química do material, como o teor de óxidos de Fe e Mn e carbonatos, que são muito solúveis em meio ácido como o trato gastrointestinal, levando assim a teores elevados de bioacessibilidade oral (Pelfrêne et al., 2017; Xie et al., 2023),

Por outro lado, a bioacessibilidade pulmonar, determinada pela solução de Gamble, apresentou valores relativamente baixos para os elementos analisados, com exceção do Cd e Cu ao se utilizar a relação S/L de 1:1000, Elementos como o Pb por exemplo, são mais facilmente solubilizados em valores de pH mais ácidos, o que explica o fato de não ter sido possível quantificar este elemento em fração bioacessível no pulmão, Resultados semelhantes foram encontrados por Luo et al, (2019) que ao determinar a bioacessibilidade pulmonar de EPTs em matéria particulada (PM_{2,5}) também observou um decréscimo considerável na

bioacessibilidade pulmonar do Pb, Alguns estudos demonstram que na presença de fosfatos ocorre a adsorção de Pb, o que explicaria os resultados, visto que, a solução de Gamble contém fosfato na sua composição (S, W, Li et al., 2016b; Pontoni et al., 2020; Wragg & Klinck, 2007),

Embora o rejeito e, conseqüentemente, a poeira analisada seja constituída majoritariamente, por elementos como Fe, Al, Pb, Mn e Zn (Tabela S11), no que diz respeito à bioacessibilidade pulmonar, o Cd é o elemento mais preocupante, apresentando até 396% de bioacessibilidade em algumas amostras (Figura 6B), superior até ao Pb que ficou abaixo do LD, sendo estes resultados similares aos encontrados por Hernández-Pellón et al, (2018) ao determinar a bioacessibilidade pulmonar de material particulado em área urbana e industrial, A mobilidade significativa do Cd em uma larga faixa de pH pode ser explicada por sua especiação, já que a formação de hidróxidos de Cd só ocorre em valores de pH acima de 10, e são as formas mais fáceis de serem adsorvidas (Lindsay, 1979), Observa-se ainda que, diferenças na relação S/L também afetam a bioacessibilidade pulmonar dos EPTs, consideravelmente, o que pode ser explicado pela quantidade inadequada de extrator para solubilizar alguns elementos em decorrência de fatores como saturação, exposição inadequada das partículas ao extrator, dentre outros fatores que podem diminuir a bioacessibilidade (Denys et al., 2012), Isto reforça mais uma vez a necessidade e a importância de teste específicos para a correta avaliação dos efeitos da contaminação em áreas afetadas pela mineração, por exemplo, e a padronização desses testes, tornando a comparação de resultados com normas específicas mais assertivas,

4.3. Avaliação do risco a saúde

4.3.1. Risco não carcinogénico

De acordo com o índice de perigo (HI) obtido para as três principais vias de exposição à poeira contaminada, tanto para crianças como para adultos, a ingestão oral constitui a fonte mais preocupante de contaminação em crianças, visto que apresenta o HI > 1, mais precisamente igual a 2,3, o que é mais que o dobro que o aceitável (U, S, EPA, 2004), Similarmente aos valores de HI encontrados por de Castro Paes et al, (2023) ao analisar amostras da pilha de rejeito, somente o Pb apresentou valores de HI > 1, O fato de as amostras de poeira coletadas na área urbana no presente trabalho também apresentarem HI > 1 sugere possível ocorrência de efeitos adversos como a ocorrência de doenças não cancerígenas na população, principalmente em crianças,

Ainda, observa-se que de forma isolada, com exceção do Pb (para crianças, via ingestão oral), nenhum dos outros elementos parece apresentar HQ preocupante para nenhuma das três vias de exposição (

Tabela 8), o que muda quando se passa a considerar o efeito combinado dos EPTs, Além disso, o maior HI observado para as crianças deve-se muito provavelmente ao fato destas serem mais vulneráveis e mais propensas ao contato com locais contaminados por causa da maior exposição destas em locais ao ar livre (Ahmad et al., 2019), Assim como este, diversos trabalhos realizados com a finalidade de determinar os riscos à saúde por diferentes vias de exposição têm demonstrado que a ingestão oral é a principal via de contaminação em áreas contaminadas (Gao et al., 2023; Gope et al., 2017; Xiao et al., 2020),

4.3.2. Risco cancerígeno

Similar ao HI, somente a exposição via ingestão oral apresentou valores de CR preocupantes, Tanto para crianças como para adultos, tanto o Cd como o Cu apresentaram valores de CR maiores que o parâmetro de 1×10^{-4} (

Tabela 8), considerado como limite aceitável (Kan et al., 2021), Estes valores diferem dos encontrados por Castro Paes et al, (2023) ao determinar o CR tanto em amostras da própria pilha de rejeitos como em algumas áreas adjacentes, que observou valores de CR acima de 1×10^{-4} para o Pb,

O somatório do CR para os elementos analisados tanto em adultos como em crianças por meio da exposição oral sugere um ponto de atenção de cuidados com a pilha de rejeitos em Boquira, visto que a existência da pilha próxima a área urbana representa um risco contínuo à saúde da população exposta, Além disso, o CR obtido foi maior quando comparado a outras regiões do Brasil obtidos tanto por Lima et al, (2023) para amostras de poeira coletadas na área urbana da cidade de Recife (Nordeste do Brasil), assim como em solos da Amazônia por Ferreira et al, (2022),

5. CONCLUSÕES

Os teores médios de EPTs analisados na poeira ficaram de forma geral abaixo tanto do valor de prevenção como do valor de investigação residencial, de acordo com a resolução nacional, exceto para o Pb e Cd, Os teores pseudo-totais de EPTs observados na poeira coletada no município de Boquira, seguiram a ordem decrescente de $Fe > Al > Zn > Pb > Mn > Ba > Cu$

> Cd, O Pb se apresenta como sendo o metal mais bioacessível na fase gástrica enquanto o Cd é o mais bioacessível no pulmão, o que justifica o maior CR encontrado para o Cd na avaliação de risco à saúde humana, Dentre os elementos potencialmente tóxicos analisados, o Cd apresenta-se como o mais problemático para a saúde pública em Boquira, visto que, além de exceder os limites previstos na instrução normativa (CONAMA, 2009), apresentou valores de CR acima do limite considerado como aceitável (1×10^{-4}), Além do Cd, o Cu também apresentou valores de risco de câncer acima do aceitável, principalmente quando se trata da exposição via exposição oral, já que tanto para o contato dérmico quanto para a exposição via inalação os valores de CR obtidos ficaram dentro do limite aceitável,

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pelos recursos para a realização do trabalho,

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001,

REFERÊNCIAS

- Ahmad, I., Khan, B., Asad, N., Mian, I, A., & Jamil, M, (2019), Traffic-related lead pollution in roadside soils and plants in Khyber Pakhtunkhwa, Pakistan: implications for human health, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(12), 8015–8022, <https://doi.org/10.1007/s13762-019-02216-7>
- Alsafran, M., Usman, K., Rizwan, M., Ahmed, T., & Al Jabri, H, (2021), The Carcinogenic and Non-Carcinogenic Health Risks of Metal(oid)s Bioaccumulation in Leafy Vegetables: A Consumption Advisory, *Frontiers in Environmental Science*, 9(September), 1–11, <https://doi.org/10.3389/fenvs.2021.742269>
- ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry, (2022), *A priority list of hazardous substances*, Department of Public Health and Human Services,
- ATSDR, (2016), Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Exposure Dose Guidance for Soil / Sediment Dermal Absorption, Atlanta, GA: U,S, *Department of Health and Human Services, Public Health Service*,
- Boim, A, G, F., Patinha, C., Wragg, J., Cave, M., & Alleoni, L, R, F, (2021), Respiratory bioaccessibility and solid phase partitioning of potentially harmful elements in urban

- environmental matrices, *Science of the Total Environment*, 765(xxxx), 142791, <https://doi.org/10,1016/j,scitotenv,2020,142791>
- BRASIL, (1981), Projeto Radambrasil, Folha SD,24 Salvador: geologia, geomorfologia, pedologia, vegetação, uso potencial da terra, In *Ministério das Minas e Energia*, Secretaria Geral,
- Cao, S., Duan, X., Zhao, X., Ma, J., Dong, T., Huang, N., Sun, C., He, B., & Wei, F, (2014), Health risks from the exposure of children to As, Se, Pb and other heavy metals near the largest coking plant in China, *Science of the Total Environment*, 472, 1001–1009, <https://doi.org/10,1016/j,scitotenv,2013,11,124>
- CARVALHO, I., ZANTOP, H., & TORQUATO, J, (1982), Geologic setting and genetic interpretation of the Boquira Pb-Zn deposits, Bahia State, Brazil, *Revista Brasileira de Geociências*, 12(1), 414–425,
- Chen, H., Teng, Y., Lu, S., Wang, Y., Wu, J., & Wang, J, (2016), Source apportionment and health risk assessment of trace metals in surface soils of Beijing metropolitan, China, *Chemosphere*, 144, 1002–1011, <https://doi.org/10,1016/j,chemosphere,2015,09,081>
- Cheng, W., Lei, S., Bian, Z., Zhao, Y., Li, Y., & Gan, Y, (2020), Geographic distribution of heavy metals and identification of their sources in soils near large, open-pit coal mines using positive matrix factorization, *Journal of Hazardous Materials*, 387(July 2019), 121666, <https://doi.org/10,1016/j,jhazmat,2019,121666>
- CONAMA, C, N, do M, A, (2009), *Resolução CONAMA nº420*, <https://cetesb,sp,gov,br/areas-contaminadas/wp-content/uploads/sites/17/2017/09/resolucao-conama-420-2009-gerenciamento-de-acr.pdf>
- da Silva, G, S., Gloaguen, T, V., Couto, C, F., & Motta, P, N, S, D, (2017), Persistence and mobility of metals in an estuarine environment 25 years after closure of a lead smelter, Bahia State, Brazil, *Environmental Earth Sciences*, 76(16), <https://doi.org/10,1007/s12665-017-6886-0>
- Dahmardeh Behrooz, R., Kaskaoutis, D, G., Grivas, G., & Mihalopoulos, N, (2021), Human health risk assessment for toxic elements in the extreme ambient dust conditions observed in Sistan, Iran, *Chemosphere*, 262, 127835, <https://doi.org/10,1016/j,chemosphere,2020,127835>
- Davila, R, B., Fontes, M, P, F., Pacheco, A, A., & Ferreira, M, da S, (2020), Heavy metals in iron ore tailings and floodplain soils affected by the Samarco dam collapse in Brazil, *Science of the Total Environment*, 709, 136151, <https://doi.org/10,1016/j,scitotenv,2019,136151>
- de Castro Paes, É., Vieira Veloso, G., Lukas de Arruda Silva, D., Inácio Fernandes-Filho, E., Paulo Ferreira Fontes, M., & Mercês Barros Soares, E, (2023), Use of modeling to map potentially toxic elements and assess the risk to human health in soils affected by mining activity, *CATENA*, 220, 106662, <https://doi.org/10,1016/j,catena,2022,106662>

- Dennis, N. A., Blauer, H. M., & Kent, J. E. (1982), Dissolution fractions and half-times of single source yellowcake in simulated lung fluids, *Health Physics*, 42(4), 469–477, <https://doi.org/10.1097/00004032-198204000-00007>
- Denys, S., Caboche, J., Tack, K., Rychen, G., Wragg, J., Cave, M., Jondreville, C., & Feidt, C. (2012), In Vivo Validation of the Unified BARGE Method to Assess the Bioaccessibility of Arsenic, Antimony, Cadmium, and Lead in Soils, *Environmental Science & Technology*, 46(11), 6252–6260, <https://doi.org/10.1021/es3006942>
- dos Santos, L. M. R., Gloaguen, T. V., Fadigas, F. de S., Chaves, J. M., & Martins, T. M. O. (2017), Metal accumulation in soils derived from volcano-sedimentary rocks, Rio Itapicuru Greenstone Belt, northeastern Brazil, *Science of the Total Environment*, 601–602, 1762–1774, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.035>
- Dos Santos, N. L., dos Anjos, J. Â, S. A., & Klammler, H. (2020), Exposure of the urban zone of Boquira, Bahia State, to toxic metals associated with the abandoned mining tailings basin | Exposição da zona urbana de Boquira, Estado da Bahia, aos metais tóxicos associados à bacia de rejeito de mineração abandonada, *Anuario Do Instituto de Geociencias*, 43(3), 280–291,
- Drysdale, M., Bjorklund, K. L., Jamieson, H. E., Weinstein, P., Cook, A., & Watkins, R. T. (2012), Evaluating the respiratory bioaccessibility of nickel in soil through the use of a simulated lung fluid, *Environmental Geochemistry and Health*, 34(2), 279–288, <https://doi.org/10.1007/s10653-011-9435-x>
- Ettler, V., Cihlová, M., Jarošíková, A., Mihaljevič, M., Drahotka, P., Kříbek, B., Vaněk, A., Penížek, V., Sracek, O., Klementová, M., Engel, Z., Kamona, F., & Mapani, B. (2019), Oral bioaccessibility of metal(loid)s in dust materials from mining areas of northern Namibia, *Environment International*, 124, 205–215, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.12.027>
- Fernández-Caliani, J. C., Giráldez, M. I., & Barba-Brioso, C. (2019), Oral bioaccessibility and human health risk assessment of trace elements in agricultural soils impacted by acid mine drainage, *Chemosphere*, 237, 124441, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124441>
- Ferreira, M. da S., Fontes, M. P. F., Lima, M. T. W. D. C., Cordeiro, S. G., Wyatt, N. L. P., Lima, H. N., & Fendorf, S. (2022), Human health risk assessment and geochemical mobility of rare earth elements in Amazon soils, *Science of the Total Environment*, 806, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151191>
- Gao, X., Zhou, Y., Fan, M., Jiang, M., Zhang, M., Cai, H., & Wang, X. (2023), Environmental risk assessment near a typical spent lead-acid battery recycling factory in China, *Environmental Research*, 233(June), 116417, <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.116417>

- Gloaguen, T, V., & Passe, J, J, (2017), Importance of lithology in defining natural background concentrations of Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in sedimentary soils, northeastern Brazil, *Chemosphere*, 186, 31–42, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere,2017,07,134>
- Gomes, F, P., Barreto, M, S, C., Amoozegar, A., & Alleoni, L, R, F, (2022), Immobilization of lead by amendments in a mine-waste impacted soil: Assessing Pb retention with desorption kinetic, sequential extraction and XANES spectroscopy, *Science of the Total Environment*, 807, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv,2021,150711>
- Gomes, M, D, C, R., Anjos, J, Â, S, A, dos, & Daltro, R, R, (2020a), Multivariate statistical analysis applied to the evaluation of groundwater quality in the central-southern portion of the state of Bahia - Brazil, *Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, 15(1), 1, <https://doi.org/10.4136/ambi-agua,2408>
- Gomes, M, D, C, R., Anjos, J, Â, S, A, dos, & Daltro, R, R, (2020b), Multivariate statistical analysis applied to the evaluation of groundwater quality in the central-southern portion of the state of Bahia - Brazil, *Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, 15(1), 1, <https://doi.org/10.4136/ambi-agua,2408>
- Gope, M., Masto, R, E., George, J., Hoque, R, R., & Balachandran, S, (2017), Bioavailability and health risk of some potentially toxic elements (Cd, Cu, Pb and Zn) in street dust of Asansol, India, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 138(January), 231–241, <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv,2017,01,008>
- Hernández-Pellón, A., Nischkauer, W., Limbeck, A., & Fernández-Olmo, I, (2018), Metal(loid) bioaccessibility and inhalation risk assessment: A comparison between an urban and an industrial area, *Environmental Research*, 165(April), 140–149, <https://doi.org/10.1016/j.envres,2018,04,014>
- IARC, (2015), IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans: Outdoor Air Pollution, In *IARC monographs* (Vol, 109),
- Intawongse, M., & Dean, J, R, (2006), In-vitro testing for assessing oral bioaccessibility of trace metals in soil and food samples, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 25(9), 876–886, <https://doi.org/10.1016/j.trac,2006,03,010>
- ISO/TS, 17924, (2007), Soil Quality — Assessment of Human Exposure from Ingestion of Soil and Soil Material, In *Guidance on the Application and Selection of Physiologically Based Extraction Methods for the Estimation of the Human Bioaccessibility/bioavailability of Metals in Soil*,
- Jarsjö, J., Chalov, S, R., Pietroń, J., Alekseenko, A, V., & Thorslund, J, (2017), Patterns of soil contamination, erosion and river loading of metals in a gold mining region of northern

- Mongolia, *Regional Environmental Change*, 17(7), 1991–2005, <https://doi.org/10.1007/s10113-017-1169-6>
- Julien, C., Esperanza, P., Bruno, M., & Alleman, L. Y. (2011), Development of an in vitro method to estimate lung bioaccessibility of metals from atmospheric particles, *Journal of Environmental Monitoring*, 13(3), 621–630, <https://doi.org/10.1039/c0em00439a>
- Kan, X., Dong, Y., Feng, L., Zhou, M., & Hou, H. (2021), Contamination and health risk assessment of heavy metals in China's lead–zinc mine tailings: A meta–analysis, *Chemosphere*, 267, 128909, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128909>
- Kang, Y., Cheung, K. C., & Wong, M. H. (2011), Mutagenicity, genotoxicity and carcinogenic risk assessment of indoor dust from three major cities around the Pearl River Delta, *Environment International*, 37(3), 637–643, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.01.001>
- Kastury, F., Smith, E., & Juhasz, A. L. (2017), A critical review of approaches and limitations of inhalation bioavailability and bioaccessibility of metal(loid)s from ambient particulate matter or dust, *Science of the Total Environment*, 574, 1054–1074, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.056>
- Kumar, V., Parihar, R. D., Sharma, A., Bakshi, P., Singh Sidhu, G. P., Bali, A. S., Karaouzas, I., Bhardwaj, R., Thukral, A. K., Gyasi-Agyei, Y., & Rodrigo-Comino, J. (2019), Global evaluation of heavy metal content in surface water bodies: A meta-analysis using heavy metal pollution indices and multivariate statistical analyses, *Chemosphere*, 236, 124364, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124364>
- Li, S. W., Li, H. B., Luo, J., Li, H. M., Qian, X., Liu, M. M., Bi, J., Cui, X. Y., & Ma, L. Q. (2016), Influence of pollution control on lead inhalation bioaccessibility in PM_{2.5}: A case study of 2014 Youth Olympic Games in Nanjing, *Environment International*, 94, 69–75, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.05.010>
- Lima, L. H. V., do Nascimento, C. W. A., da Silva, F. B. V., & Araújo, P. R. M. (2023), Baseline concentrations, source apportionment, and probabilistic risk assessment of heavy metals in urban street dust in Northeast Brazil, *Science of the Total Environment*, 858(October 2022), <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159750>
- Lindsay, W. L. (1979), Chemical equilibria in soils, *John Wiley & Sons*,
- Lorenzon, A. S., Dias, H. C. T., & Leite, H. G. (2013), Precipitação efetiva e interceptação da chuva em um fragmento florestal com diferentes estágios de regeneração, *Revista Arvore*, 37(4), 619–627, <https://doi.org/10.1590/S0100-67622013000400005>

- Luo, X., Zhao, Z., Xie, J., Luo, J., Chen, Y., Li, H., & Jin, L, (2019), Pulmonary bioaccessibility of trace metals in PM_{2.5} from different megacities simulated by lung fluid extraction and DGT method, *Chemosphere*, 218, 915–921, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.079>
- Mahato, M, K., Singh, P, K., Tiwari, A, K., & Singh, A, K, (2016), Risk assessment due to intake of metals in groundwater of east bokaro coalfield, Jharkhand, India, *Exposure and Health*, 8(2), 265–275, <https://doi.org/10.1007/s12403-016-0201-2>
- Midander, K., Wallinder, I, O., & Leygraf, C, (2007), In vitro studies of copper release from powder particles in synthetic biological media, *Environmental Pollution*, 145(1), 51–59, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.03.041>
- Oomen, A, G., Hack, A., Minekus, M., Zeijdner, E., Cornelis, C., Schoeters, G., Verstraete, W., Van De Wiele, T., Wragg, J., Rempelberg, C, J, M., Sips, A, J, A, M., & Van Wijnen, J, H, (2002), Comparison of five in vitro digestion models to study the bioaccessibility of soil contaminants, *Environmental Science and Technology*, 36(15), 3326–3334, <https://doi.org/10.1021/es010204v>
- Paes, É, de C., Veloso, G, V., Fonseca, A, A, da, Fernandes-Filho, E, I., Fontes, M, P, F., & Soares, E, M, B, (2022), Predictive modeling of contents of potentially toxic elements using morphometric data, proximal sensing, and chemical and physical properties of soils under mining influence, *Science of the Total Environment*, 817, 152972, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.152972>
- Paoliello, M, M, B., De Capitani, E, M., Da Cunha, F, G., Matsuo, T., Carvalho, M, de F., Sakuma, A., & Figueiredo, B, R, (2002), Exposure of children to lead and cadmium from a mining area of Brazil, *Environmental Research*, 88(2), 120–128, <https://doi.org/10.1006/enrs.2001.4311>
- Pelfrêne, A., Cave, M, R., Wragg, J., & Douay, F, (2017), In vitro investigations of human bioaccessibility from reference materials using simulated lung fluids, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 14(2), 1–15, <https://doi.org/10.3390/ijerph14020112>
- Pontoni, D., Freitas Melo, V., Borgo, J., Stipp, R., & Janice Bonfleur, E, (2020), Integrated assessment of the liquid and solid phases of lead-contaminated soils remediated with phosphate, *Geoderma*, 360(January 2019), 113993, <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.113993>
- Ren, H., Yu, Y., & An, T, (2020), Bioaccessibilities of metal(loid)s and organic contaminants in particulates measured in simulated human lung fluids: A critical review, *Environmental Pollution*, 265, 115070, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115070>
- Rodrigues, S, M., Cruz, N., Carvalho, L., Duarte, A, C., Pereira, E., Boim, A, G, F., Alleoni, L, R, F., & Römken, P, F, A, M, (2018), Evaluation of a single extraction test to estimate the human

- oral bioaccessibility of potentially toxic elements in soils: Towards more robust risk assessment, *Science of the Total Environment*, 635, 188–202, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.063>
- Rodriguez, R, R., Basta, N, T., Casteel, S, W., & Pace, L, W, (1999), An in vitro gastrointestinal method to estimate bioavailable arsenic in contaminated soils and solid media, *Environmental Science and Technology*, 33(4), 642–649, <https://doi.org/10.1021/es980631h>
- Ruby, M, V., Davis, A., Schoof, R., Eberle, S., & Sellstone, C, M, (1996), Estimation of Lead and Arsenic Bioavailability Using a Physiologically Based Extraction Test, *Environmental Science & Technology*, 30(2), 422–430, <https://doi.org/10.1021/es950057z>
- Santos, A, P, R., Silva, L, Z., Freire, B, M., da Silva Faria, M, C., Batista, B, L., Rocha, B, A., Barbosa, F., & Rodrigues, J, L, (2023), Artisanal Gem Mining in Brazil: A Source of Genotoxicity and Exposure to Toxic Elements, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 20(3), <https://doi.org/10.3390/ijerph20032510>
- Stopford, W., Turner, J., Cappellini, D., & Brock, T, (2003), Bioaccessibility testing of cobalt compounds, *Journal of Environmental Monitoring*, 5(4), 675–680, <https://doi.org/10.1039/b302257a>
- Tang, R., Ma, K., Zhang, Y., & Mao, Q, (2013), The spatial characteristics and pollution levels of metals in urban street dust of Beijing, China, *Applied Geochemistry*, 35, 88–98, <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.03.016>
- Teixeira, P, C., Donagemma, G, K., Fontana, A., & Texeira, W, G, (2017), *Manual De Metodos de análise de solo*, Embrapa, http://www.cse.edu.uy/sites/www.cse.edu.uy/files/documentos/Liccom_Camejo_2011-07-28.pdf
- U, S, EPA, (1989), Risk Assessment Guidance for Superfund Volume I Human Health Evaluation Manual (Part A), *Office of Emergency and Remedial Response*, 1(540/R/99/005), 1–291,
- U, S, EPA, (1998), METHOD 3051a - Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils, *United States Environmental Protection Agency*, <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3051a.pdf>,
- U, S, EPA, (2002), Supplemental Guidance for Developing Soil Screening, *United States Environmental Protection Agency*,, 106,
- U, S, EPA, (2004), Risk assessment guidance for superfund (RAGS), Volume I, Human health evaluation manual manual (H, US Epa, 1(540/R/99/005), *Supplemental Guidance for Dermal Risk Assessment*,, 1–156,

- U, S, EPA, (2011), EXPOSURE FACTORS HANDBOOK: 2011 Edition, *Environmental Protection Agency, National Center for Environmental Assessment, Washington, DC; EPA/600/R-09/052F*,
- U, S, EPA, (2012), Standard Operating Procedure for an In Vitro Bioaccessibility Assay for Lead in Soil, *Environmental Protection Agency, National Center for Environmental Assessment, Washington, DC; EPA 9200,2-86, April*, 1–16,
- Wragg, J., Cave, M., Basta, N., Brandon, E., Casteel, S., Denys, S., Gron, C., Oomen, A., Reimer, K., Tack, K., & Van de Wiele, T, (2011), An inter-laboratory trial of the unified BARGE bioaccessibility method for arsenic, cadmium and lead in soil, *Science of the Total Environment*, 409(19), 4016–4030, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.05.019>
- Wragg, J., & Klinck, B, (2007), The bioaccessibility of lead from Welsh mine waste using a respiratory uptake test, *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 42(9), 1223–1231, <https://doi.org/10.1080/10934520701436054>
- Xiao, X., Zhang, J., Wang, H., Han, X., Ma, J., Ma, Y., & Luan, H, (2020), Distribution and health risk assessment of potentially toxic elements in soils around coal industrial areas: A global meta-analysis, *Science of the Total Environment*, 713, 1–11, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135292>
- Xie, K., Xie, N., Liao, Z., Luo, X., Peng, W., & Yuan, Y, (2023), Bioaccessibility of arsenic, lead, and cadmium in contaminated mining/smelting soils: Assessment, modeling, and application for soil environment criteria derivation, *Journal of Hazardous Materials*, 443(PB), 130321, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.130321>
- Yuan, G, L., Sun, T, H., Han, P., Li, J., & Lang, X, X, (2014), Source identification and ecological risk assessment of heavy metals in topsoil using environmental geochemical mapping: Typical urban renewal area in Beijing, China, *Journal of Geochemical Exploration*, 136, 40–47, <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.10.002>
- Zhong, X., Chen, Z., Li, Y., Ding, K., Liu, W., Liu, Y., Yuan, Y., Zhang, M., Baker, A, J, M., Yang, W., Fei, Y., Wang, Y., Chao, Y., & Qiu, R, (2020), Factors influencing heavy metal availability and risk assessment of soils at typical metal mines in Eastern China, *Journal of Hazardous Materials*, 400(June), 123289, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123289>

MATERIAL SUPPLEMENTAR

Tabela S9 - Localização e descrição dos locais de coleta de amostras,

Pontos	Coordenas geográficas (UTM)
1	746709 m O 8581674 m S
2	746725 m O 85816604 m S
3	746278 m O 85816484 m S
4	746841 m O 85820764 m S
5	746887 m O 85821424 m S
6	746782 m O 85819924 m S
7	746896 m O 85823134 m S
8	746654 m O 85806104 m S
9	746512 m O 85806994 m S
10	746787 m O 85809564 m S
11	747258 m O 85819664 m S
12	747323 m O 85815894 m S
13	747336 m O 85821734 m S
14	746098 m O 85817544 m S
15	746248 m O 85815234 m S
16	746240 m O 85815204 m S
17	745844 m O 85813584 m S
18	745880 m O 85813804 m S

Tabela S10 - Parâmetros utilizados para a avaliação dos riscos à saúde humana,

Parâmetros	Descrição	Unidade	Valor	Referências
IR	Taxa de ingestão	mg dia ⁻¹	100 para adultos 200 para crianças	U, S, EPA, (2011)

ED	Duração da exposição	Anos	24 para adultos 6 para crianças	U, S, EPA, (2011)
EF	Frequência da exposição	Dias por ano	350	U, S, EPA, (1989)
BW	Peso corporal	Kg	70 para adultos 15 para crianças	IBGE (2010) EPA 2004
AF	Fator de aderência	mg cm ² h	0,07 para adultos 0,2 para crianças	U, S, EPA, (2002)
ABS	Fator de absorção dérmica	Sem unidade	0,001	ATSDR, (2016)
AT	Tempo médio de exposição	Dias	ED×365	Alsafran et al, (2021);
ET	Tempo de exposição	h dia ⁻¹	8 para adultos 24 para crianças	U, S, EPA, (2011)
PEF	Fator emissão	m ³ kg ⁻¹	1,36x10 ⁹	U, S, EPA, (2002)
AS	Área da superfície da pele exposta	cm ²	5700 para adultos 2800 para crianças	Dahmardeh Behrooz et al, (2021)

Tabela S11 - Concentrações de elementos potencialmente tóxicos nas amostras de poeira,

Amostra	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Ba	Fe	Al
1	57,75±6,2	240,46±14,4	5,96±0,9	55,98±2,4	307,8±9	555,36±12,1	34,44±0,7	27,92±9,3
2	97,4±2,4	243,26±3,7	5,93±0,8	61,67±1,4	370,25±3,2	489,97±23,1	40,24±6,2	36,39±5,2
3	108,65±0	402,91±0	6,19±0	30,97±0	327,61±0	-	39,18±0	14,59±0
4	103,55±6,1	169,57±5,4	5,02±1,3	36,67±12,3	297,31±40,6	444,11±76,4	99,8±3,2	48,52±4,2
5	90,74±8,9	319,97±71,1	5,33±0,9	23,75±4,5	278,03±53,4	-	27,3±4,1	20,25±5,6
6	112,16±30,1	101,61±11,5	5,62±0,4	49,02±4,5	259,87±39,9	-	51,73±11,6	12,81±7,1
7	508,04±3	173,63±2,6	36,15±0,8	68,64±2,9	824,38±38,9	-	47,05±8,8	21,05±4,0
8	33,53±9,3	60,59±3,2	6,75±1,6	22,21±1,3	400,33±25,6	-	43,52±4,1	15,63±1,2
9	38,21±0,4	71,18±1,4	6,27±0,7	31,64±1,2	518,67±15,7	-	63,96±1,7	25,79±0,3
10	7,37±0,6	48,54±1,2	4,26±0,9	33,19±0,9	142,84±79,6	-	29,36±0,8	8,44±0,3
11	47,23±0,7	176,72±8,1	6,12±1	34,01±3,1	226,01±62,7	-	17,21±1,8	10,94±1,2

12	21,62±1,8	42,36±5	5,65±0,4	7,9±0,3	195,74±77,7	-	29,12±2,4	18,29±1,9
13	22,7±0,98	227,4±4,8	6,19±0,3	29,21±5,1	283,48±16,6	-	8,16±0,3	5,92±0,3
14	476,03±33,5	365,87±13,9	9,96±0,1	60,9±2,7	628,36±106	-	76,33±3,4	33,43±1,7
15	169,86±9,7	198,75±12,4	7,05±0,9	67,79±1,4	513,33±34,1	-	53,84±3,4	22,53±1,8
16	170,34±8,3	260,61±1,2	12,25±3	61,49±3,5	401,48±9,2	-	81,34±15,9	15,81±2,8
17	836,29±22	866,43±16,7	13,86±8,2	74,92±0,9	669,04±37,3	-	55,04±34,9	22,24±7,0
18	90,93±14,5	87,01±4,5	6,57±0,4	24,62±0,4	266,94±14,4	-	22,65±3,3	18,82±3,3

Tabela S12 - Biodisponibilidade (%) de elementos potencialmente tóxicos nas amostras de poeira determinada com HNO₃, solução de gamble na proporção amostra:solução de 1:1000 e 1:40,

Bioacessibilidade HNO₃								
Amostra	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Ba	Fe	Al
1	76,53	4,10	37,22	75,52	30,99	-	7,08	6,55
2	81,23	3,97	32,12	72,41	26,15	-	8,89	4,75
3	93,86	11,97	38,44	91,95	29,58	-	8,77	11,01
4	84,26	62,03	20,15	37,90	32,14	-	1,56	4,37
5	90,59	5,13	18,33	55,79	34,44	-	5,91	11,42
6	87,65	58,41	17,66	65,30	36,35	-	3,20	15,08
7	63,07	23,11	28,20	57,18	11,89	-	4,08	5,75
8	71,85	34,12	7,98	32,62	24,08	-	5,22	16,84
9	76,06	25,67	1,01	29,57	18,79	-	1,50	5,95
10	85,88	76,67	1,79	89,18	48,79	-	7,52	25,03
11	82,98	70,17	8,86	62,26	41,20	-	17,76	24,31
12	100,11	36,29	5,95	37,27	38,93	-	5,35	10,15
13	142,36	4,32	5,54	61,83	33,86	-	166,97	33,43
14	6,70	3,31	21,55	43,70	15,58	-	4,70	12,44
15	70,34	23,39	16,69	48,13	18,81	-	4,88	12,46
16	71,40	3,87	65,14	43,76	16,07	-	2,77	14,58
17	10,35	2,62	13,45	44,34	14,60	-	2,46	5,86

18	95,27	36,42	8,45	38,21	34,32	-	4,02	6,54
Proporção amostra:solução 1:1000								
1	-	6,00	38,57	25,23	0,95	-	0,35	0,19
2	-	4,16	82,64	21,21	1,16	-	0,05	0,10
3	-	3,72	139,71	41,90	3,65	-	0,03	0,49
4	-	7,19	170,23	43,07	5,08	-	0,01	0,10
5	-	4,87	205,43	60,07	4,30	-	0,08	0,17
6	-	13,80	203,13	35,23	2,76	-	0,03	0,36
7	-	4,73	31,80	23,47	0,72	-	0,00	0,20
8	-	26,92	203,16	70,66	1,30	-	0,13	0,28
9	-	19,42	213,24	53,09	1,66	-	0,05	0,22
10	-	16,39	396,76	56,98	5,81	-	0,10	0,46
11	-	6,01	270,88	52,70	3,38	-	0,11	0,35
12	-	10,86	243,95	245,02	1,68	-	0,14	0,18
13	-	1,30	159,42	72,13	2,44	-	0,50	0,56
14	-	1,62	136,39	40,71	0,63	-	0,01	0,14
15	-	9,15	258,32	43,46	0,77	-	0,02	0,24
16	-	5,21	159,39	39,30	0,82	-	0,01	0,33
17	-	2,27	177,98	26,25	0,70	-	0,06	0,05
18	-	3,04	70,46	30,89	1,87	-	0,30	0,20
Proporção amostra:solução 1:40								
1	-	-	-	2,19	0,37	0,22	0,0041	0,0026
2	-	-	-	1,94	0,32	0,32	0,0032	0,0046
3	-	-	-	-	-	-	-	-
4	-	-	-	5,04	3,07	0,48	0,0100	0,0119
5	-	-	-	6,02	3,22	-123,44	0,0288	0,0248
6	-	-	-	2,11	2,20	-1,35	0,0041	0,0194
7	-	-	-	1,62	1,06	-2,26	0,0048	0,0173
8	-	-	-	4,17	0,71	-1,00	0,0010	0,0031
9	-	-	-	3,25	2,05	-6,14	0,0038	0,0274
10	-	-	-	3,29	0,97	-2,86	0,0044	0,0243
11	-	-	-	3,07	0,83	-0,81	0,0074	0,0145
12	-	-	-	11,36	0,42	-0,87	0,0008	0,0024

13	-	-	-	3,32	0,91	-0,79	0,0223	0,0317
14	-	-	-	1,76	0,91	-2,48	0,0019	0,0053
15	-	-	-	1,57	0,51	-1,12	0,0035	0,0089
16	-	-	-	2,02	0,95	-3,98	0,0034	0,0247
17	-	-	-	-	-	-	-	-
18	-	-	-	4,15	1,05	-1,61	0,0195	0,0560

6. CONCLUSÃO GERAL

A avaliação da presença e disponibilidade de EPTs nos solos é crucial para compreender o potencial de contaminação e seus efeitos sobre os ecossistemas, Neste sentido, as técnicas de extração sequencial são importantes para entender as diferentes formas de associação entre os EPTs e as frações do solo, visto que, determinam a maior ou menor biodisponibilidade desses elementos no solo, Ainda, dentre as técnicas de fitoremediação, a fitoestabilização de EPTs na rizosfera por espécies selecionadas se constitui numa alternativa viável (principalmente economicamente) quando se trata da recuperação de áreas contaminadas pela mineração, especialmente em grande escala,

A exposição prolongada a poeira contaminada pode causar efeitos adversos à saúde humana, sendo que das três vias de exposição analisadas (inalação, ingestão e contato dérmico) a exposição/ingestão se mostrou mais preocupante para o Cd e Zn e não para o Pb, Assim, a avaliação da biodisponibilidade dos EPTs e o uso de técnicas como os testes de bioacessibilidade e extração sequencial fornecem insights valiosos sobre a distribuição, a mobilidade e a bioacessibilidade desses elementos no ambiente, Entretanto, algumas lacunas ainda persistem e requerem atenção adicional,

O uso da extração sequencial exige cautela, devido aos possíveis artefatos criados geralmente durante as extrações ácidas sendo importante entender melhor sua eficácia em diferentes contextos geográficos e ambientais, bem como otimizar essas técnicas para maximizar sua eficiência, Por outro lado, existe uma dificuldade na obtenção do tamanho de partícula ideal para os estudos de bioacessibilidade pulmonar por exemplo, o que pode acarretar

na subestimação dos teores obtidos, Outra lacuna significativa é a falta de dados abrangentes sobre os impactos socioeconômicos da contaminação por EPTs, incluindo os custos associados à saúde pública, à perda de biodiversidade e aos danos aos ecossistemas, Essas informações são essenciais para orientar políticas eficazes de gestão ambiental e desenvolver estratégias de prevenção e remediação mais eficientes,