



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Paulo Renato Espindola

**“Avaliação de metais pesados na
samambaia *Amauropelta rivularioides*
(Fee), no solo e na água de rio em uma
área de agricultura periurbana na
fronteira Brasil–Paraguai.”**

Campo Grande – MS
Outubro/2025



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Paulo Renato Espindola

**“Avaliação de metais pesados na
samambaia *Amauropelta rivularioides*
(Fee), no solo e na água de rio em uma
área de agricultura periurbana na
fronteira Brasil–Paraguai.”**

Orientador: Valter Aragão do Nascimento

Tese apresentada à Universidade Federal de
Mato Grosso do Sul - UFMS – Instituto de
Física - INFI, para obtenção do título de
Doutor em Ciência dos Materiais

Campo Grande – MS
Outubro/2025

Resumo

Este trabalho investigou a contaminação ambiental por metais em solos, águas superficiais e na samambaia *Amauropelta rivularioides* (Fee) na área periurbana do rio Santa Virgem, em Ponta Porã (MS), Brasil, entre 2019 e 2020. Foram coletadas amostras em cinco períodos distintos do calendário agrícola. Os solos apresentaram concentrações elevadas de As (até 5,9 mg/kg), Se (7,9 mg/kg), Co (14,9 mg/kg), Mn (524,6 mg/kg), Cu (13,8 mg/kg) e Zn (acima de 7,0 mg/kg), excedendo valores de referência da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos e do estado do Pará. A *A. rivularioides* demonstrou bioacumulação significativa, especialmente para As (53,9 mg/kg), Pb (74,8 mg/kg), Cr (98,0 mg/kg) e Ba (até 80 mg/kg em alguns períodos), refletindo transferência direta de contaminantes do solo para os tecidos vegetais. As águas superficiais apresentaram metais abaixo do limite de detecção, mas fósforo em níveis muito elevados (até $5,52 \times 10^6$ no Quociente de Risco), indicando risco de eutrofização. Os índices ambientais apontaram poluição moderada a muito alta: o Fator de Contaminação para o As chegou a 1.762, para Mn a 2,93 e para P acima de 325, com Índice de Carga de Poluição > 1 em todos os períodos. A análise de risco à saúde revelou que o Coeficiente de Risco e o Índice de Risco muito superiores a 1, caracterizando risco crônico, enquanto os valores de Risco Incremental de Câncer ao Longo da Vida variaram entre 0,0159 e 0,0180, indicando risco carcinogênico significativo, sobretudo por exposição dérmica ao As, Pb e Cr. Os resultados demonstram que o manejo agrícola intensivo contribui para a contaminação do solo e a bioacumulação em vegetação nativa, configurando riscos ambientais e de saúde pública. Conclui-se que *A. rivularioides* é um bioindicador eficaz de poluição metálica em ambientes agrícolas de fronteira e que medidas de monitoramento e mitigação devem ser implementadas.

Palavras-chave: metais pesados; bioindicador; *Amauropelta rivularioides*; risco à saúde; geoacumulação; agricultura periurbana; fronteira Brasil–Paraguai.

Abstract

This study investigated environmental contamination by metals in soils, surface waters, and in the fern *Amauropelta rivularioides* (Fée) in the peri-urban area of the Santa Virgem River, in Ponta Porã (MS), Brazil, between 2019 and 2020. Samples were collected in five distinct periods of the agricultural calendar. The soils showed high concentrations of As (up to 5.9 mg/kg), Se (7.9 mg/kg), Co (14.9 mg/kg), Mn (524.6 mg/kg), Cu (13.8 mg/kg), and Zn (above 7.0 mg/kg), exceeding reference values from the United States Environmental Protection Agency and the state of Pará. *A. rivularioides* demonstrated significant bioaccumulation, especially for As (53.9 mg/kg), Pb (74.8 mg/kg), Cr (98.0 mg/kg), and Ba (up to 80 mg/kg in some periods), reflecting the direct transfer of contaminants from the soil to plant tissues. Surface waters showed metal concentrations below the detection limit, but phosphorus occurred at very high levels (up to 5.52×10^6 in the Risk Coefficient), indicating a risk of eutrophication. Environmental indices indicated moderate to very high pollution: the Contamination Factor for As reached 1,762, for Mn 2.93, and for P above 325, with a Pollution Load Index > 1 in all periods. The health risk analysis revealed a Risk Coefficient and Hazard Index far above 1, characterizing chronic risk, while the Incremental Lifetime Cancer Risk values ranged from 0.0159 to 0.0180, indicating significant carcinogenic risk, especially from dermal exposure to As, Pb, and Cr. The results show that intensive agricultural management contributes to soil contamination and bioaccumulation in native vegetation, posing environmental and public health risks. It is concluded that *A. rivularioides* is an effective bioindicator of metal pollution in agricultural border environments and that monitoring and mitigation measures should be implemented.

Keywords: heavy metals; bioindicator; *Amauropelta rivularioides*; human health risk; geoaccumulation; peri-urban agriculture; Brazil–Paraguay border.

Sumário

1 Introdução.....	8
2 Revisão Bibliográfica	14
2.1 A presença de metais em águas e solos	14
2.2 Bioindicadores de metais pesados	16
2.3 Samambaias como bioindicadores	18
2.4 Fator de transferência e índice de geoacumulação.....	19
3 Objetivos	22
3.1 Objetivos específicos.....	22
4 Metodologia	23
4.1 Critérios e locais de coletas de amostras de solo, planta e água	23
4.1.1 Procedimentos de Coleta de Solo	25
4.1.2 Procedimentos de Coleta de espécimes e Identificação da planta	26
4.1.3 Procedimento de coleta de água.....	27
4.2 Secagem das amostras de solos e plantas.....	28
4.3 Preparo das amostras para análise de espectroscopia de raios X dispersiva de energia (EDS)	29
4.4 Procedimento de digestão do solo.....	30
4.5 Procedimento de digestão de plantas	30
4.6 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	31
4.7 Análise de metais pesados utilizando ICP-OES	31
4.8 Índice de Geoacumulação (Igeo).....	33
4.9 Coeficiente de Acumulação Biológica (BAC) de metais pesados.....	34
4.10 Fator de Contaminação (CF) e Índice de Carga de Poluição (PLI).....	35
4.11 Avaliação do risco à saúde humana por metais pesados.....	36
4.12 Quociente de Perigo (HQ) e Índice de Perigo (HI)	37
4.13 Risco Carcinogênico.....	39
4.14 Análise Estatística	40
5 Resultados e Discussão	42
5.1 Análise de Solos por Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS)	42
5.2 Análise de ICP OES dos solos da encosta do Rio Santa Virgem	45
5.3 Concentração de metais pesados no solo	48
5.4 Análise das plantas por Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS) 54	
5.5 Análise de ICP OES das concentrações de metais pesados em plantas e água	56
5.6 Concentração de metais pesados em plantas e água.....	59
5.7 Índice de Geoacumulação (Igeo).....	67
5.8 Análise dos dados de Índice de Geoacumulação (Igeo)	71
5.9 Coeficiente de Acumulação Biológica (BAC) de metais pesados.....	72
5.10 Análise do Coeficiente de Acumulação Biológica (BAC) em <i>A. rivularioides</i> e Comparação com Outros Estudos.....	73
5.11 Fator de Contaminação (CF) e Índice de Carga de Poluição (PLI).....	88

5.12	Análise dos Fatores de Contaminação (CF) e Índice de Carga de Poluição (PLI).....	90
5.13	Avaliação de Risco à Saúde Humana por Metais Pesados.....	92
5.14	Quociente de Perigo (HQ) e Índice de Perigo (HI)	94
5.15	Análise dos dados de Quociente de Perigo (HQ) e Índice de Perigo (HI).....	97
5.15.1	Exposição Dérmica à Água	97
5.15.2	Exposição Dérmica ao Solo	99
5.16	Risco Carcinogênico.....	103
5.17	Análise dos dados de Risco Carcinogênico	104
6	Conclusão	106
7	Referencias.....	108
8	Apêndice	120
8.1	Determinação da espécie	121
8.2	Certificado de publicação	122
8.3	Publicação.....	123

Lista de Figuras:

- Figura 1 - Pontos de coleta de solo, plantas e água no rio Santa Virgem, estado de Mato Grosso do Sul, região Centro-Oeste do Brasil. As setas indicam o fluxo dos rios (Imagem de satélite do Google Earth). 23
- Figura 2- Foto de uma amostra de Samambaia grupo das pteridófitas Ordem Polypodiales, Família Thelypteridaceae (CGMS 37791) 27
- Figura 3 – Caixa plástica adaptada com três ventiladores (*coolers*) acoplados, utilizados na etapa preliminar de secagem das amostras de solo e plantas. 28
- Figura 4 – Pastilhamento das amostras de solo e plantas, (a) Pastilhador; (b) pastilha, seguido da deposição de ouro por *sputtering*, para preparação das amostras destinadas à análise de espectroscopia de raios X dispersiva de energia (EDS). 29
- Figura 5 - EDS das amostras de Solos retirados da encosta do Rio Santa Virgem. 43
- Figura 6 - Gráficos de carregamento para PC1 versus PC2 obtidos a partir do processamento dos dados de determinação de metais pesados em amostras de solo em diferentes períodos de coleta (C1 = 1º de junho de 2019, C2 = 24 de agosto de 2019, C3 = 28 de dezembro de 2019, C4 = 9 de abril de 2020 e C5 = 7 de agosto de 2020). 47
- Figura 7 – Espectros obtidos por Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDS) referentes às amostras de Samambaia coletadas nos cinco períodos avaliados (coletas 1 a 5). 55
- Figura 8 - Gráficos de carregamento para PC1 versus PC2 obtidos a partir do processamento dos dados de determinação de metais pesados em samambaia (folhas e caules) nos diferentes períodos de coleta (C1 = 1º de junho de 2019; C2 = 24 de agosto de 2019; C3 = 28 de dezembro de 2019; C4 = 9 de abril de 2020; e C5 = 7 de agosto de 2020). 58

Lista de Tabelas:

Tabela 1 - Datas de coleta de amostras de solo, plantas e água.	25
Tabela 2 – Limites de Detecção (LOD), Limites de Quantificação (LOQ), Recuperação (%), Coeficientes de Correlação (R^2) e Comprimentos de onda obtidos pelo método ICP OES.	33
Tabela 3 – Valores de referência para a concentração de fundo (B_n) dos elementos analisados, conforme fontes bibliográficas.	34
Tabela 4 - Elementos químicos, em que $RfD_{\text{água}}$ corresponde à exposição dérmica a metais na água, e RfD_{solo} - dose de referência dérmica para exposição dérmica a metais no solo.	38
Tabela 5 - Concentração de metais pesados (média $\pm$ desvio padrão, em mg/kg) quantificada em amostras de solo coletadas nas margens do Rio Santa Virgem, comparadas com Conama, Brasil (2009) (“Ministério do meio ambiente, Conselho nacional do meio ambiente. Resolution No 420, de 28 de Dezembro de 2009. Brazil Available online: http://hab.eng.br/wp-content/uploads/2017/09/resolucao-conama-420-2009-gerenciamento-de-acrs.pdf (Accessed on 22 June 2021).”), solos com Concentrações de Fundo de Metais do Estado do Alabama, EUA (USEPA) (Viana et al., 2021), e Solos Florestais do Estado do Pará, Amazônia Brasileira (GOVERNO DO ESTADO DE MATO GROSSO DO SUL SECRETARIA DE ESTADO DE MEIO AMBIENTE E DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO-SEMADE, 2016).	46
Tabela 6 - Ordem decrescente de concentração dos elementos no solo nos diferentes períodos de coleta (C1 a C5).	48
Tabela 7 - Concentração de metais pesados (média $\pm$ desvio padrão, em mg/kg) em samambaia (folhas e caules) coletadas às margens do rio Santa Virgem.	57
Tabela 8 - Concentração de metais pesados (média $\pm$ desvio padrão, em mg/L) na água coletada em diferentes períodos no rio Santa Virgem.	58
Tabela 9 - Ordem decrescente de concentração de elementos em amostras de samambaia (C1 a C5).	59
Tabela 10. Ordem decrescente de concentração de elementos em amostras de água (C1 a C5).	64
Tabela 11 - Valores do Índice de Geoacumulação (I_{geo}) calculados a partir das concentrações de metais pesados (mg/kg) em amostras de solo coletadas em diferentes períodos entre 2019 e 2020 próximo à plantação localizada às margens do rio Santa Virgem, e respectivos níveis de poluição.	70
Tabela 12 - Valores do Coeficiente de Acumulação Biológica (BAC) para <i>A. rivularioides</i> e metais pesados por período de coleta (C1 a C5).	73
Tabela 13 - Elementos e cálculos do Fator de Contaminação (CF) e do Índice de Carga de Poluição (PLI) considerando as coletas realizadas entre C1 e C5.	89
Tabela 14 - A dose diária crônica (CDD: unidade mg/kg-dia) foi calculada para exposições dérmicas a metais pesados na água (Eq. 5).	94
Tabela 15 - A dose diária crônica (CDD: unidade mg/kg-dia) foi calculada para exposições dérmicas a metais pesados no solo (Eq. 6).	94
Tabela 16 - Quociente de Risco (HQ) e Índice de Risco (HI) para exposições dérmicas a metais pesados na água (Eq. 5).	96
Tabela 17 - Quociente de Risco (HQ) para exposições dérmicas a metais pesados no solo (Eq. 6).	96
Tabela 18 - Risco total incremental de câncer ao longo da vida (ILCR) por via de exposição.	104

Lista de Equações:

(1) Índice de Geoacumulação (Igeo)	33
(2) Coeficiente de acumulação biológica (BAC)	35
(3) O fator de contaminação (CF)	35
(4) Índice de Carga de Poluição (PLI)	35
(5) A dose diária crônica (CDD _(dermo/água))	36
(6) A dose diária crônica (CDD _(dermo/solo))	36
(7) Quociente de risco-alvo (HQ)	37
(8) Dose de referência dérmica água (RfD _{água})	38
(9) Dose de referência dérmica solo (RfD _{solo})	38
(10) Índice de risco (HI)	38
(11) Risco Incremental de Câncer ao Longo da Vida (ILCR)	39
(12) Risco carcinogênico (CSF)	39
(13) Risco total de câncer ao longo da vida (ILCR)	40

1 Introdução

Agricultura periurbana, praticada em zonas de transição entre áreas urbanas e rurais, tem se destacado como estratégia para promover a segurança alimentar, a geração de renda e a sustentabilidade ambiental (Gunapala et al., 2025). No entanto, quando mal gerida, pode expor comunidades a riscos ambientais, como o uso inadequado de pesticidas ou a contaminação por metais pesados (Fei et al., 2025). Sua proximidade com zonas urbanas também torna essas áreas vulneráveis à poluição industrial e ao uso de águas residuais. Portanto, o manejo adequado é essencial para maximizar benefícios e minimizar riscos à saúde pública e ao meio ambiente (Urban and peri-urban agriculture sourcebook, 2022).

Entre os principais desafios ambientais, destacam-se as elevadas concentrações de fósforo (P) e nitrogênio (N) em águas superficiais resultantes, sobretudo, de atividades agrícolas urbanas e periurbanas que figuram como importantes contribuintes para o processo de eutrofização. Esse processo provoca florações excessivas de algas, redução dos níveis de oxigênio dissolvido e alterações significativas na biodiversidade aquática. Além disso, elementos como potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg) e enxofre (S) podem influenciar indiretamente a eutrofização, alterando as propriedades físico-químicas da água e afetando a dinâmica do ciclo de nutrientes (Fei et al., 2025; Gunapala et al., 2025; Urban and peri-urban agriculture sourcebook, 2022).

Os metais pesados, além de contaminarem solo e água, podem ser incorporados pela biota e, conseqüentemente, alcançar os seres humanos por meio da cadeia alimentar. Elementos como chumbo (Pb), arsênio (As), cádmio (Cd), mercúrio (Hg), cobre (Cu), cromo (Cr), níquel (Ni) e zinco (Zn) são frequentemente detectados em ambientes urbanos e periurbanos, especialmente em áreas agrícolas próximas a fontes de poluição industrial ou expostas ao uso de águas residuais para irrigação (Gupta; Khan; Santra, 2008; Hu et al., 2023; Sharma; Agrawal; Marshall, 2009). Esses elementos são altamente tóxicos, mesmo em concentrações relativamente baixas, e tendem a se acumular nos organismos vivos, podendo causar efeitos adversos à saúde, como disfunções neurológicas, hepáticas e renais, além de câncer (Jaishankar et al., 2014; Tchounwou et al., 2012; World Health Organization, 2019).

A presença de metais pesados no solo e na água constitui um fator de risco relevante para a saúde humana, especialmente em áreas periurbanas com intensa atividade agrícola ou industrial (Oubane et al., 2021). Diversos estudos demonstram que elementos como As, Cd, Pb, Cr, Ni, Cu, Hg, Mn, Zn e Co são frequentemente detectados em ambientes contaminados e podem entrar em contato com a pele humana durante atividades diárias, agrícolas ou recreativas (Mitra et al., 2022; Sharma; Agrawal; Marshall, 2006; Wang et al., 2022).

Embora a via dérmica seja geralmente considerada menos significativa que a ingestão ou a inalação, a absorção cutânea de metais pode ser substancial, dependendo da duração da exposição, da concentração do contaminante, da forma química envolvida e das características da pele (U.S. Environmental Protection Agency, 2004). Por exemplo, o cromo hexavalente (Cr^{6+}) é reconhecido por sua capacidade de atravessar a barreira cutânea e pode provocar dermatites e lesões neoplásicas em exposições crônicas (Shelnutt; Goad; Belsito, 2007). O níquel (Ni) é um alérgeno comum associado a reações de hipersensibilidade e dermatite de contato alérgica (Silverberg et al., 2020). O arsênio (As) pode causar lesões cutâneas crônicas, como hiperqueratose, melanose e câncer de pele, especialmente após exposição prolongada em áreas com água contaminada (KAPAJ et al., 2006; Smedley; Kinniburgh, 2002).

Além disso, metais como Cu, Mn e Zn podem causar irritação dérmica e contribuir para disfunções metabólicas quando presentes em altas concentrações em águas superficiais (Järup, 2003). Embora a absorção dérmica de Pb e Cd seja limitada, exposições prolongadas podem levar à bioacumulação e resultar em efeitos sistêmicos, incluindo alterações neurológicas, hematológicas e renais (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2007, 2020). Por isso, a exposição dérmica a metais pesados em solos e águas contaminados deve ser considerada nas avaliações de risco ambiental e de saúde pública, especialmente em regiões onde práticas agrícolas periurbanas se sobrepõem a áreas urbanizadas e a potenciais fontes de poluição. Medidas de monitoramento, educação ambiental e uso seguro de recursos naturais são cruciais para mitigar tais riscos. No entanto, há uma carência de estudos que avaliem os riscos decorrentes da contaminação de solo e água em áreas periurbanas.

O aumento da contaminação de solos e corpos hídricos por metais pesados tem despertado preocupações ambientais e de saúde pública devido à toxicidade,

persistência e bioacumulação desses elementos nos ecossistemas (Angon et al., 2024). Nesse contexto, o uso de plantas como bioindicadores surgiu como estratégia eficiente e de baixo custo para detectar e monitorar a poluição por metais pesados. Samambaias, por exemplo, têm sido amplamente estudadas pela capacidade de absorver e acumular metais como As, Cd e Pb, sendo úteis tanto para fitorremediação quanto para monitoramento da qualidade ambiental (Ma et al., 2001; Zhao; McGrath; Meharg, 2010). Por outro lado, espécies da família Apiaceae, conhecidas por sua ampla distribuição e adaptação a ambientes antropizados, também têm demonstrado potencial para acumular metais pesados em diferentes tecidos vegetais, o que as torna adequadas para monitorar solos contaminados por atividades agrícolas e industriais (Yoon et al., 2006). Assim, o uso de plantas como bioindicadores da contaminação por metais pesados tem recebido crescente atenção no monitoramento ambiental, devido à capacidade de refletir a carga de metais presente no solo e na atmosfera.

Em estudo recente, Cakaj et al. (2024) (Cakaj et al., 2024a) demonstraram a eficácia de diversas espécies vegetais na acumulação e indicação da presença de metais como Pb, Cd, Zn e Ni em diferentes contextos ambientais. Seus resultados reforçam a importância de selecionar táxons vegetais apropriados, considerando a especificidade e o potencial de acumulação de cada metal, destacando que certas espécies não apenas toleram, mas também refletem variações espaciais nos níveis de poluição (Cakaj et al., 2024a). Isso apoia a integração de estratégias de biomonitoramento em paisagens agrícolas periurbanas, onde a exposição contínua a contaminantes antrópicos exige ferramentas de vigilância de baixo custo e ambientalmente adequadas (Andrade et al., 2024). Contudo, são poucos os estudos que quantificam metais pesados em solos, águas fluviais e plantas nativas especificamente nas regiões de fronteira entre Brasil e Paraguai.

A maioria das pesquisas anteriores concentrou-se em regiões com histórico prolongado de contaminação industrial ou em áreas urbanas com práticas de irrigação com águas residuais, especialmente na Ásia, Europa e América do Norte (Cakaj et al., 2024a; Gupta; Khan; Santra, 2008; Hu et al., 2023; Mitra et al., 2022; Oubane et al., 2021; Sharma; Agrawal; Marshall, 2006, 2009; Wang et al., 2022). Andrade et al. (2024) (Andrade et al., 2024) investigaram espécies nativas para poluição atmosférica por metais em regiões industriais do Brasil, mas com foco na deposição atmosférica, e não em sistemas agrícolas periurbanos. Além disso, muitos desses estudos

priorizaram as vias de ingestão e inalação em detrimento da via dérmica, limitando o entendimento do risco cutâneo em ambientes agrícolas periurbanos tropicais (Järup, 2003; U.S. Environmental Protection Agency, 2004). Embora algumas pesquisas tenham quantificado a acumulação de metais em hortaliças ou culturas para consumo humano (Gupta; Khan; Santra, 2008; Hu et al., 2023; Kumar Sharma; Agrawal; Marshall, 2007a), poucas avaliaram simultaneamente os níveis de contaminação em solo, água e plantas bioindicadoras locais, especialmente por meio de monitoramento temporal que considere ciclos agrícolas.

A intensificação da agricultura moderna, especialmente em monoculturas como soja e milho, tem contribuído significativamente para alterações na qualidade do solo e da água, incluindo o acúmulo de metais pesados. Esses elementos, como Cd, Pb, As, Cr, Ni, Zn e Cu, podem ser introduzidos nos agroecossistemas por meio de fertilizantes fosfatados, corretivos de solo, pesticidas e irrigação com água contaminada (Alloway, 2013a; Nicholson et al., 2003a). Estudos mostram que a concentração de metais pesados no solo pode variar ao longo dos anos, dependendo da intensidade e frequência de plantio, das práticas de manejo e das condições climáticas locais (Haghighizadeh et al., 2024).

Em solos cultivados continuamente com soja, por exemplo, observa-se acúmulo gradual de metais como Cd, Cu, Zn e Pb, especialmente em áreas com uso intensivo de insumos agrícolas (Alengebawy et al., 2021). Esse acúmulo pode afetar negativamente a microbiota do solo, reduzir a produtividade a longo prazo e comprometer a qualidade da água subterrânea por lixiviação de metais (Sazykin et al., 2023). Além disso, plantas cultivadas nesses ambientes podem absorver esses elementos pelas raízes e translocá-los para partes comestíveis, aumentando o risco de exposição humana pela cadeia alimentar (Kumar Sharma; Agrawal; Marshall, 2007a). Pesquisas anteriores com bioindicadores vegetais de contaminação por metais pesados têm contribuído para a identificação de espécies hiperacumuladoras (Ma et al., 2001) e para a compreensão dos mecanismos fisiológicos de absorção e translocação de metais (Yoon et al., 2006; Zhao; McGrath; Meharg, 2010). Outros estudos focaram em avaliações pontuais de uma única estação (Gupta; Khan; Santra, 2008; Kumar Sharma; Agrawal; Marshall, 2007a; Sharma; Agrawal; Marshall, 2006, 2009) ou utilizaram plantas principalmente para identificação de fontes em contextos industriais (Andrade et al., 2024; Cakaj et al., 2024b). No entanto, a maioria apresentou duas limitações principais: (1) ausência de monitoramento integrado

multimatriz (solo, água e plantas simultaneamente) em condições reais de campo agrícola; e (2) falta de avaliações temporais sazonais ou baseadas nos ciclos agrícolas.

A variação anual nas concentrações de metais pesados também pode estar relacionada a fatores como rotação de culturas, tipo de solo, profundidade de amostragem e regime pluviométrico, que influenciam a mobilidade dos metais no perfil do solo (Kumar Sharma; Agrawal; Marshall, 2007b). Por isso, o monitoramento contínuo desses contaminantes é essencial para a avaliação de risco ambiental e para o desenvolvimento de políticas públicas voltadas à agricultura sustentável. Assim, solos, águas e plantas, dada sua ampla disponibilidade próxima a áreas periurbanas, com elevado tráfego de veículos e significativa atividade agrícola no estado de Mato Grosso do Sul, Centro-Oeste do Brasil, pode ser usada em estudos para investigar a deposição e o acúmulo de metais pesados no ambiente.

Outra lacuna importante de conhecimento diz respeito ao enfoque geográfico: há escassez de pesquisas abordando as regiões de fronteira entre Brasil e Paraguai, especificamente as áreas periurbanas do Centro-Oeste brasileiro, onde a intensificação agrícola (monoculturas de soja e milho) coexiste com vulnerabilidade ambiental e potencial de poluição transfronteiriça. Até onde se sabe, nenhum estudo anterior avaliou a variação sazonal nas concentrações de metais pesados em solos, corpos hídricos e plantas nativas nessa região, nem estimou riscos de exposição dérmica a partir dessas matrizes ambientais combinadas em condições reais de uso agrícola.

De forma geral, métodos analíticos como Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS) (Gupta; Khan; Santra, 2008; Oubane et al., 2021; Sharma; Agrawal; Marshall, 2006, 2009). Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) (Cakaj et al., 2024b; Liu; Probst; Liao, 2005a; Nicholson et al., 2003a; Oubane et al., 2021) e Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) (Hu et al., 2023) têm sido essenciais para detectar com precisão concentrações de metais, avaliar riscos ambientais e estimar a exposição humana potencial por alimentos e contato com o solo. No entanto, esses estudos não consideram simultaneamente a exposição dérmica a metais pesados em água e solo, nem calculam índices como o Índice de Geoacumulação (Igeo), o Coeficiente de Acumulação Biológica (BAC), o Fator de Contaminação (CF) e o Índice de Carga de Poluição (PLI).

Diante dessas lacunas de pesquisa, o presente estudo apresenta uma abordagem inovadora e multicomponente para a região, avaliando simultaneamente avanços no biomonitoramento vegetal de metais pesados e fornecendo uma análise integrada e temporal da contaminação por metais em matrizes de solo, água e vegetação nativa em uma área agrícola periurbana localizada ao longo do rio Santa Virgem, em Mato Grosso do Sul (MS), Brasil, próxima à fronteira com o Paraguai. O rio Santa Virgem constitui um caso crítico devido ao seu uso duplo: ao longo de suas margens desenvolvem-se atividades agrícolas, enquanto trechos a jusante são frequentemente utilizados para atividades recreativas, como banho e pesca, aumentando, assim, o potencial de exposição humana a solos e águas contaminados.

Ao incorporar samambaias como bioindicadores, este estudo amplia a avaliação de bioacumulação para além das culturas tradicionais, abordando lacunas específicas de conhecimento em contextos tropicais periurbanos, conforme destacado pela (Urban and peri-urban agriculture sourcebook, 2022) e (Gunapala et al., 2025). Além disso, integra índices ecológicos (CF, BAC, PLI) com métricas de risco à saúde humana (Dose Crônica Diária – CDD, Quociente de Perigo – HQ, Índice de Perigo – HI e Risco Incremental de Câncer ao Longo da Vida – ILCR) com foco na exposição dérmica — uma via de exposição amplamente negligenciada em estudos regionais e internacionais anteriores (Wang et al., 2022; World Health Organization, 2019).

Portanto, este estudo tem como foco a região do rio Santa Virgem, uma área periurbana no estado de Mato Grosso do Sul, Brasil, e objetiva: quantificar as concentrações de arsênio (As), bário (Ba), cálcio (Ca), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), potássio (K), magnésio (Mg), manganês (Mn), níquel (Ni), fósforo (P), enxofre (S), selênio (Se), zinco (Zn) e chumbo (Pb) no solo, água superficial e na samambaia **Amauropelta rivularioides** (Fée) por meio da técnica ICP-OES; avaliar variações temporais nas concentrações de metais ao longo de diferentes ciclos agrícolas (por exemplo, plantio de soja e milho), a fim de compreender como as práticas sazonais e a rotação de culturas influenciam os níveis de contaminação ambiental; analisar o risco ecológico por meio de índices como CF, PLI e BAC; estimar os riscos à saúde humana relacionados à exposição dérmica a água e solo contaminados por meio do cálculo de CDD, HQ, HI e ILCR; e investigar o potencial da espécie **A. rivularioides** como bioindicadora, destacando sua capacidade de acumular metais pesados.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 A presença de metais em águas e solos

Em decorrência da presença humana, a qualidade da água de rios, nascentes e poços tem sido comprometida. A elevada presença de metais, alguns dos quais potencialmente tóxicos, distribuídos em diferentes meios através de diferentes caminhos, é proveniente de fatores antrópicos. O aumento da população da Terra, assim como o desenvolvimento e a industrialização estão ocorrendo rapidamente, estes se tornam a principal fonte de contaminação da água (Vareda; Valente; Durães, 2019). Os metais - como Cd, Pb, Cr, Hg, Zn, Cu, Ni, Al, Fe, Mn, As e Co - estão presentes em corpos d'água, rios, águas subterrâneas e outras fontes (Zhou et al., 2020); (Hasan, 2018). Essa concentração de metais pesados e metaloides polui a água a partir de diversas fontes antrópicas, como a liberação repentina de rejeitos de minas, o descarte de resíduos industriais, o uso de fertilizantes, pesticidas, e a má gestão de lixo eletrônico e lodo de esgoto (Houessionon et al., 2021); (Dheri; Brar; Malhi, 2007).

O uso excessivo de fertilizantes pode levar ao acúmulo de metais pesados no solo, e influenciar a dinâmica de acumulação de elementos químicos em solos agrícolas ao longo do tempo. Ou seja, o uso de fertilizantes orgânicos pode levar ao acúmulo de cobre, zinco, arsênio e chumbo em solos agrícolas, impactando os sistemas solo-cultura de forma diferente com base no tipo de metal e principalmente no tipo de solo (Sun et al., 2023). Neste caso, elementos como Cd e Pb se transformam em formas mais móveis devido à aplicação de fertilizantes, impactando diretamente na química do solo (BÜYÜKKILIÇ YANARDAĞ, 2022; Zhuang et al.).

O esterco de animais junto com a aplicação simultânea de fertilizantes a longo prazo em propriedades rurais possui maior acúmulo de metais no solo e nas plantas do que nas fazendas cooperativas (Parkpian et al., 2003). Conforme resultados publicados, um somatório de fatores contribui para a contaminação do solo, neste caso o uso a longo prazo de fertilizantes químicos excessivos e esterco orgânico no campo de vegetais expostos e no campo de vegetais em estufa contribuiu também para o acúmulo de metais pesados nos solos (Huang; Jin, 2008). De acordo com os trabalhos publicados por Alloway (1990) (Alloway; Jackson; Morgan, 1990), e Brigden

et al. (2002) (Brigden; Stringer; Santillo, 2002) a presença de cádmio em alguns fertilizantes, em altas concentrações, é a mais preocupante devido à toxicidade desse metal e à sua capacidade de acumular-se nos solos e de bioacumular-se em plantas e animais. Os fertilizantes à base de cal e superfosfato contêm não apenas os principais elementos necessários para a nutrição e o crescimento das plantas, mas também impurezas de metais-traço, como o Cd. Além de se acumularem no solo, alguns metais podem ser absorvidos pelas plantas e transferidos pela cadeia alimentar a animais e humanos (Taylor; Percival, 2001). Embora a aplicação de fertilizantes possa influenciar a especiação e a complexação do Cd – o que afeta sua mobilidade em direção às raízes das plantas, bem como sua absorção (Wångstrand; Eriksson; Öborn, 2007) –, outros elementos químicos também estão presentes nessas formulações.

A presença e mobilidade dos metais no solo são provenientes de vários fatores, porém, alguns destes podem ser naturais e outros antropogênicos, e seu comportamento no solo o afeta fisicamente, quimicamente e biologicamente (Alloway, 2013b; He et al., 2022; Yang et al., 2018). Para autores como De Vries, o excesso de aplicações de fertilizantes e deposição atmosférica ácida, combinadas com calagem insuficiente, também podem causar uma diminuição no pH e, portanto, aumentar a disponibilidade de metais pesados, agravando o problema de deterioração da qualidade dos alimentos, lixiviação de metais e impactos nos organismos do solo (Vries et al., 2002). Além disso, o uso de culturas de ração animal cultivadas em solo com concentrações elevadas de cádmio pode resultar em altos níveis de cádmio na carne bovina e nas aves (especialmente no fígado e nos rins). O trigo acumula mais Cd do que os outros cereais comumente cultivados (Wångstrand; Eriksson; Öborn, 2007).

Apesar da presença de metais pesados em diversos tipos de solo, poucos estudos se voltam para a avaliação de seu potencial risco à saúde humana. Embora existam evidências de que as atividades antrópicas das últimas décadas contribuíram para o aumento significativo de metais pesados e metaloides no meio ambiente. Diante disso, é necessário que os órgãos ambientais disponham de indicadores de referência para uma avaliação contínua dos impactos das atividades humanas. Conforme destacado por (Niva et al., 2016) é fundamental estabelecer valores orientadores para a qualidade do solo, os quais permitam identificar áreas contaminadas e avaliar os riscos potenciais para os ecossistemas e a saúde humana.

Embora o Brasil conte com o Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama) – que, pela Resolução nº 420 de 2009, estabelece que cada estado defina seus próprios valores-guia para metais pesados com base em amostras representativas da geomorfologia, pedologia e litologia locais –, ainda são escassos os estudos voltados para os diferentes tipos de solo em vários estados. Esse é o caso de Mato Grosso do Sul, que, por fazer fronteira seca com outros países, apresenta grande fragilidade na fiscalização. Essa vulnerabilidade dificulta o controle do uso inadequado de agrotóxicos por parte dos produtores, bem como o descarte ilegal desses produtos controlados (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2009).

Segundo estudos publicados, alguns rios de cidades de Mato Grosso do Sul como rios Dourados e Brilhante, sofrem pelas atividades antropogênicas que afetam e influenciam suas paisagens e qualidade da água, causando potenciais riscos associados à contaminação por Cu, Zn, Mn, Fe, Cr, Al e Co para a biota aquática e a saúde humana (Viana et al., 2021). Apesar da existência de estudos voltados a avaliação e quantificação de metais pesados em rios do estado de Mato Grosso do Sul, ainda são escassas as pesquisas voltadas para rios menores como o rio Santa Virgem que está próximo à fronteira com o Paraguai.

Segundo informações do IMASUL, o rio Santa Virgem é afluente pela margem direita do rio Santa Virgínia; divisa entre os municípios de Antônio João e Ponta Porã. Bacia do rio Paraná (GOVERNO DO ESTADO DE MATO GROSSO DO SUL SECRETARIA DE ESTADO DE MEIO AMBIENTE E DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO-SEMADE, 2016). No seu médio curso é divisa entre os municípios de Dourados e Antônio João. Sua nascente se localiza no município de Antônio João, Bacia do rio Paraná.

2.2 Bioindicadores de metais pesados

Nos últimos anos, pesquisas que consideram a utilização de animais ou plantas como indicadores de poluição têm sido realizadas. Embora existam limitações quanto à espécie, captura, coleta e financiamento, algumas espécies de animais – como aves e peixes – podem ser utilizadas no monitoramento da poluição (Queiroz Baesse; Santos Alves).

Neste cenário de pesquisa, os sintomas e danos causados em plantas devem

ser preferencialmente estudados nas espécies nativas locais. Espécies cultivadas e introduzidas devem ser evitadas. Neste sentido, as espécies sensíveis aos poluentes devem ser primeiramente identificadas na flora local e depois utilizadas para o monitoramento da poluição, ou seja, espécies tolerantes devem ser identificadas e evitadas nesse tipo de pesquisa. Os sintomas causados devido aos danos de determinados poluentes devem ser estudados em diferentes espécies sensíveis para que a presença do mesmo na área de estudo possa ser verificada (Moulinec et al., 2025).

Muitos sintomas de danos morfológicos, anatômicos, fisiológicos, ultra estruturais, bioquímicos e outros devem ser estudados em uma ou mais espécies vegetais sensíveis para verificar a presença de um determinado poluente na área. Além disso, as amostras coletadas devem ser retiradas considerando um grande número de locais e de áreas diferentes, assim, a partir desses dados, o grau da poluição pode ser determinado. Por outro lado, os sintomas devido a patógenos também é excluída, uma vez que a intensidade dos sintomas de danos devido à poluição varia em diferentes locais de acordo com a distância da fonte de poluição, enquanto é a mesma em todos os locais em caso de doença patogênica (Badamasi, 2017; Gao; Zeng; Zhou, 2022).

A seleção de espécies de plantas para o monitoramento da poluição deve atender a critérios específicos para garantir o sucesso do programa. É essencial que as espécies escolhidas sejam de fácil identificação em campo e manejo para análise de danos, possuam ampla distribuição geográfica para permitir sua aplicação em diferentes áreas, demonstrem sensibilidade a diversos poluentes com o fim de monitorar múltiplas fontes de contaminação e, principalmente, exibam sintomas de dano altamente específicos em resposta a tipos e concentrações particulares de poluentes (KOCH et al., 2018; Vingiani et al., 2015).

Plantas frequentemente utilizadas incluem espécies sensíveis como líquens, musgos, algas planctônicas, samambaias aquáticas e angiospermas, outras samambaias, coníferas, carvalhos e várias plantas cultivadas. Musgos, líquens, samambaias, algas e plantas aquáticas são geralmente mais úteis no monitoramento da poluição porque sua faixa de especificidade poluente é geralmente muito maior do que a de plantas vasculares superiores (Augusto; Máguas; Branquinho, 2013; Jiang et al., 2018).

2.3 Samambaias como bioindicadores

As samambaias consolidaram-se como bioindicadores eficazes na monitorização da poluição por metais pesados, graças às suas respostas fisiológicas distintivas e notável capacidade de acumulação de metais. A sua aptidão para absorver estes elementos tanto do solo como da atmosfera torna-as particularmente úteis em ambientes contaminados. Estes vegetais são capazes de assimilar metais pesados através do sistema radicular, a partir de solos poluídos, e de capturar partículas atmosféricas diretamente pela superfície foliar. Este duplo mecanismo de absorção – edáfico e atmosférico – confere-lhes uma singular eficácia como bioindicadores da qualidade ambiental. (Ray et al. 2024) (Ray et al., 2024). Estudos têm mostrado que essas espécies podem acumular significativamente metais como chumbo (Pb) e cádmio (Cd), com espécies específicas demonstrando capacidades variadas para absorção e translocação de metais (Cakaj et al., 2023, 2024b).

Plantas bioindicadoras como as Samambaias, são muito utilizadas em pesquisas primeiramente por se adaptarem muito bem em solos tropicais e por ter a capacidade de hiperacumulação de Arsênio, existem estudos realizados em vários países envolvendo vários tipos de samambaias como bioindicador de Arsênio (Gumaelius et al., 2004).

De acordo com Anthony Kachenko (2007), existem várias espécies de samambaias que podem ser utilizadas como hiperacumuladoras de elementos químicos. Dentre elas, destacam-se *Adiantum aethiopicum*, *Blechnum cartilagineum*, *Blechnum nudum*, *Cheilanthes nitida*, *Dennstaedtia davallioides*, *Doodia aspera*, *Nephrolepis multiflora*, *Pellaea falcata*, *Pteridium aquilinum* e *Pteris vittata*, que são hiperacumuladoras de arsênio (As). A capacidade das samambaias de acumular metais pesados, principalmente nas raízes e folhas, indica uma mobilidade limitada e translocação dos elementos absorvidos pelas plantas. (Kachenko; Singh; Bhatia, 2007).

Segundo um estudo realizado em amostras de solos de minas das Filipinas, as samambaias podem facilitar a remediação e reabilitação de minas e a recuperação de metais ou fitominação. A maioria desses hiperacumuladores são samambaias que prosperam muito bem em diferentes terrenos e de particular interesse são *Pityrogramma calomelanos*, *Pteris vittata*, e *Pteris melanocaulon* as quais são abundantes em áreas de mineração abandonadas e que os solos possuem

concentrações de elementos como Cu e Au (Claveria et al., 2019).

2.4 Fator de transferência e índice de geoacumulação

Segundo autores como Baker, (2008) e Lasat, (2002), podemos definir hiperacumuladores como espécies capazes de acumular metais em níveis 100 vezes maiores do que aqueles tipicamente medidos em plantas não acumuladoras (BAKER, 1987; Lasat, 2002).

A afirmação ou consideração de que a planta é hiperacumuladora é baseada no seguinte:

(a) a planta deve ser tolerante a concentrações extremamente altas de metal biodisponível enquanto permanece saudável;

(b) o acúmulo de metal está em seus tecidos de broto ou folha em concentrações excepcionais em relação a outras espécies;

(c) o quociente de suas partes, ou seja, o broto/raiz ou folha/raiz para concentração de metal é > 1 , indicando partição preferencial de metais para o broto (Baker; Whiting, 2002).

O processo pelo qual os metais do solo são absorvidos pelas plantas é chamado de fitoextração (Anderson et al., 1999). Contudo, a eficácia desse mecanismo varia conforme a espécie vegetal e a biodisponibilidade dos metais no solo (Japenga et al., 2007). Algumas plantas, por exemplo, apresentam baixa tolerância a solos contaminados, acumulando concentrações elevadas de elementos como Al, As, Cu, Ni, Pb e Zn (Freitas; Prasad; Pratas, 2004). Ademais, observa-se que diferentes espécies cultivadas sob as mesmas condições edafoclimáticas podem exibir teores distintos de um mesmo elemento (A.K. Ibrahim; H. Yakubu; M.S. Askira, 2014); (Fernando, 2022). Alguns autores relataram a existência de diferenças no acúmulo de metais pesados em cultivares de plantas (Krstić et al., 2007), idade das plantas (Naser et al., 2012), órgãos das plantas (Jolly; Islam; Akbar, 2013) e tecidos (Filipovic-Trajkovic et al., 2012).

Um estudo considerando amostras de solos e folhas de 9 espécies diferentes de plantas (musgo terrestre representado por: *Hylocomium splendens* e *Pleurozium schreberi*; e 7 espécies de plantas vasculares: Mirtilo, *Vaccinium Myrtillus*; Cowberry, *Vaccinium Titis-Idaea*; Crowberry, *Empetrum Nigrum*; Bétula, *Betula Pubescens*; Salgueiro, *Salix Spp.*; Pinheiro, *Pinus Sylvestris* e Abeto, *Picea Abies*), coletadas de 9

bacias hidrográficas espalhadas no norte da Europa corroboram com aqueles citados anteriormente, ou seja, que cada planta absorve concentrações diferentes de elementos, embora estejam cultivadas no mesmo solo. No total foram analisados 38 elementos (Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Rb, S, Sb, Sc, Se, Si, Sn, Sr, Th, Tl, U, V, Y, Zn e Zr) presentes em amostras de solos e folhas, e segundo resultado as concentrações de alguns elementos variam significativamente entre diferentes plantas (por exemplo, Cd, V, Co, Pb, Ba e Y). Outros elementos mostram níveis surpreendentemente semelhantes em todas as plantas (por exemplo, Rb, S, Cu, K, Ca, P e Mg). Porém, cada grupo de plantas (musgo, arbustos, decíduas e coníferas) mostrou um comportamento comum para alguns elementos (Reimann et al., 2001).

Apesar da absorção de metais variar entre espécies, é possível averiguar através de cálculos quando a planta possui potencial de ser fitorremediadora de metais pesados. A transmissão de metais do solo para os tecidos vegetais é estudada usando um índice chamado Fator de Transferência (FT). Ele é calculado como uma razão entre a concentração de um metal específico no tecido vegetal e a concentração do mesmo metal no solo, ambos representados nas mesmas unidades (Rangnekar SS et al., 2013). Valores mais altos de TF (≥ 1) indicam maior absorção de metal do solo pela planta e maior adequação da planta para fitoextração e fitorremediação. Ao contrário, valores menores indicam baixa resposta das plantas em relação à absorção de metais e a planta pode ser usada para consumo humano (Rosa et al., 2022a).

Embora os cálculos de fatores de transferências sejam muito utilizados na agronomia, nos últimos anos, alguns autores a utilizam para calcular o fator de transferência entre plantas e alimentos, como por exemplo no estudo realizado por Miclean (Miclean et al., 2019), onde os autores avaliaram os fatores de transferência solo-forragem e forragem-leite para metais e o risco à saúde para três grupos populacionais (mulheres, homens e crianças) por meio do consumo de leite com baixo teor de metais. Além disso, Rosa e colaboradores (2022), também utilizaram a mesma equação para fazer uma estimativa da transferência de metais do solo para partes da planta medicinal (folhas) e transferência do solo para o xilema que é responsável pela distribuição da água e nutrientes da planta (Rosa et al., 2022a).

Para avaliar os níveis de poluição da área estudada, vários índices ambientais, incluindo fator de enriquecimento (Abrahim; Parker, 2008), índice de geoacumulação (Muller, 1979), grau de contaminação e fator de contaminação (Hakanson, 1980),

índice de carga de poluição (Tomlinson et al., 1980) e grau de contaminação modificado (Abraham; Parker, 2008), riscos ecológicos específicos do elemento e índice de risco ecológico específico da estação de amostragem são utilizados para avaliar os riscos ecológicos potenciais da área estudada (Håkanson, 1980). Na estimativa desses índices, o conteúdo elementar da crosta continental superior (Rudnick; Gao, 2013) foi usado como dados de base.

3 Objetivos

O objetivo deste trabalho é avaliar a concentração de metais pesados em plantas, solos e água do rio Santa Virgem, localizado no município de Ponta Porã (MS), Brasil, região de fronteira agrícola com o Paraguai.

3.1 Objetivos específicos

Analisar a presença dos elementos As, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, K, Mg, Mn, Ni, P, Pb, S, Se e Zn em amostras de solos próximos ao rio Santa Virgem por meio de EDS.

Determinar as concentrações dos mesmos elementos em amostras de plantas (*Amauropelta rivularioides*) utilizando EDS.

Quantificar, via ICP-OES, os elementos acima em solos, plantas e águas superficiais coletados em diferentes períodos do ciclo agrícola.

Calcular fatores de transferência e índices ambientais, incluindo Igeo, BAC, CF e PLI.

Avaliar os riscos à saúde humana por meio do cálculo de Dose Crônica Diária (CDD), Quociente de Perigo (HQ), Índice de Perigo (HI) e Risco Incremental de Câncer ao Longo da Vida (ILCR).

Investigar o potencial da espécie *Amauropelta rivularioides* como bioindicadora em áreas de agricultura periurbana.

4 Metodologia

Neste capítulo serão apresentados os critérios e locais de coleta, assim como os tipos de amostras, método de secagem, trituração, pastilhamento e digestão das amostras, também serão demonstrados os equipamentos de EDS, ICP-OES.

4.1 Critérios e locais de coletas de amostras de solo, planta e água

O rio Santa Virgem se estende por 23,5 km e está localizado a 18 km do distrito de Nova Itamarati, que atualmente possui 17.000 habitantes (BRASIL (ou INCRA como autor institucional, 2022)). Esse distrito, pertencente ao município de Ponta Porã, estado de Mato Grosso do Sul (MS), situa-se na fronteira entre o Brasil e o Paraguai. O rio Santa Virgem é um afluente da margem direita do rio Santa Virgínia, formando a divisa entre os municípios de Antônio João e Ponta Porã, na bacia do rio Paraná, Brasil (MATO GROSSO DO SUL. Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Econômico SEMADE, 2016). A região onde se localiza o rio Santa Virgem é caracterizada por rios e córregos que desempenham um papel fundamental na delimitação territorial e no abastecimento de água local (Figura 1).

Figura 1 - Pontos de coleta de solo, plantas e água no rio Santa Virgem, estado de Mato Grosso do Sul, região Centro-Oeste do Brasil. As setas indicam o fluxo dos rios.



(Imagem retirada do artigo (Espindola et al., 2025)).

A bacia do rio Paraná, da qual o rio Santa Virgem faz parte, é uma das mais importantes do Brasil, contribuindo significativamente para a hidrografia e para a economia regional. De acordo com o IMASUL (MATO GROSSO DO SUL. Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Econômico SEMADE, 2016), essa região situa-se dentro do geoambiente da "Faixa de Fronteira", caracterizado por superfícies de aplainamento onduladas assentadas sobre rochas sedimentares da Bacia do Paraná, particularmente os basaltos da Formação Serra Geral (do período Jurássico–Cretáceo) e os arenitos Caiuá que os recobrem. Os derrames basálticos na área de estudo intemperizam-se em latossolos ricos em nutrientes, que são classificados como Ferralsols no sistema WRB (IUSS Working Group WRB, 2022) e são típicos dos chamados solos de “terra roxa”. Em contraste, os arenitos Caiuá, ricos em quartzo, originam solos arenosos de baixa fertilidade natural, correspondendo principalmente a Argissolos ou Neossolos Quartzarênicos, dependendo de suas características texturais e do grau de intemperismo.

Quanto à vegetação, a região era originalmente dominada pelo bioma Cerrado, que atualmente se encontra quase totalmente degradado devido à ampla expansão agrícola e ao plantio de pastagens. Essa área faz parte do domínio da Floresta Estacional Semidecidual, hoje configurada como um mosaico de remanescentes de vegetação natural intercalados com áreas de lavouras e pastagens. O clima é classificado como subtropical úmido na parte sul de Mato Grosso do Sul, com temperaturas nos meses mais frios variando entre 14 °C e 15 °C e ocorrência ocasional de geadas. O índice efetivo de umidade varia anualmente entre 40% e 60%. A precipitação média anual varia de 1.500 a 1.700 mm, com um balanço hídrico positivo de 800 a 1.200 mm durante cinco a seis meses e um déficit hídrico de 350 a 500 mm ao longo de quatro meses.

Além de sua importância geográfica, o rio Santa Virgem e seus afluentes desempenham um papel crucial no ecossistema local, sustentando a biodiversidade e fornecendo recursos hídricos essenciais para as comunidades e atividades econômicas da região (MATO GROSSO DO SUL. Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Econômico SEMADE, 2016). Devido à presença de cachoeiras e corredeiras em seu leito, esse rio é utilizado por banhistas e pescadores nos finais de semana como forma de lazer para a população local.

O rio Santa Virgem, por sua vez, atravessa propriedades agrícolas e pecuárias. Além disso, de acordo com levantamento em campo, realizados neste trabalho, existe

a presença de piscicultura em tanques-rede e gaiolas em suas margens, que constitui uma das formas mais intensivas de cultivo atualmente praticadas no Brasil. O rio Santa Virgem também serve como local de lazer ou de pesca para os moradores próximos ao distrito de Nova Itamarati.

Em virtude da intensa atividade antrópica nas margens do rio Santa Virgem, foram realizadas cinco campanhas de coleta de amostras de solo, água e material vegetal ao longo de suas margens entre os anos de 2019 e 2020. A Tabela 1 detalha as datas correspondentes a essas coletas, as quais foram conduzidas durante os períodos de plantio da soja e do milho.

Tabela 1 - Datas de coleta de amostras de solo, plantas e água.

Coleta	Datas de coleta	Solo	Planta	Água	Período de plantio
C1	1 de junho de 2019	X	X	X	Pós-colheita do milho
C2	24 de agosto de 2019	X	X	X	Entressafra
C3	28 de dezembro de 2019	X	X	X	Pós-plantio de soja
C4	9 de abril de 2020	X	X	X	Entressafra
C5	7 de agosto de 2020	X	X	X	Antes da colheita de milho

X – Coleta realizada com sucesso.

4.1.1 Procedimentos de Coleta de Solo

Foram coletadas vinte e cinco amostras de solo, cada uma com peso aproximado de 300 gramas, em cinco datas diferentes, ao longo de diferentes anos (Tabela 1). Em cada ponto de amostragem foram coletadas cinco amostras de solo para garantir a representatividade dos pontos analisados. As coletas ocorreram próximas à encosta do rio Santa Virgem (Latitude 22°13'31"S; Longitude 55°42'41"W), a aproximadamente 50 metros de uma plantação de milho e soja (Figura 1). As amostras de solo foram coletadas após o plantio ou após a colheita da soja e do milho, especificamente durante o período de entressafra e de pós-plantio de ambas as culturas (Tabela 1).

Para assegurar a qualidade das amostras, a camada superficial contendo folhas e matéria orgânica foi cuidadosamente removida com o auxílio de uma enxada,

evitando contaminações. As amostras foram extraídas de uma profundidade de 20 a 30 cm, utilizando-se apenas a porção central (núcleo), com as laterais descartadas para minimizar interferências externas. Todas as coletas de solo foram realizadas seguindo rigorosamente as orientações do manual da Embrapa para coleta de solos [37]. Após a extração, as amostras foram devidamente armazenadas em sacos plásticos estéreis, garantindo a preservação de suas características para as análises subsequentes.

4.1.2 Procedimentos de Coleta de espécimes e Identificação da planta

Durante as cinco datas diferentes (Tabela 1), ao longo de diferentes anos — 1º de junho de 2019; 24 de agosto de 2019; 28 de dezembro de 2019; 9 de abril de 2020; e 7 de agosto de 2020 — foi coletado um total de 25 plantas, sendo obtidas cinco amostras vegetais em cada período. Em cada fase, as amostras foram obtidas em cinco pontos distintos dentro da mesma área representativa. Este estudo concentrou-se em plantas localizadas próximas à encosta do rio Santa Virgem, em áreas agrícolas próximas ao distrito de Nova Itamarati, no município de Ponta Porã (MS), Brasil, na fronteira com o Paraguai. As amostras vegetais foram coletadas após o plantio ou após a colheita da soja e do milho, especificamente durante a entressafra e o período de pós-plantio de ambas as culturas.

A planta coletada foi a samambaia *Amauropelta rivularioides* (Fée). De cada planta, foram coletados de 50 a 150 g de amostras, incluindo folhas e caules, que foram armazenadas em sacos estéreis para amostras. A distância entre o local de coleta das amostras e o distrito de Nova Itamarati é de aproximadamente 18 km (Figura 1). Após secagem e preparo das amostras, o espécime da planta foi enviado ao Herbário da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS), Brasil. A identificação confirmou que se trata de uma pteridófita (Ordem *Polypodiales*, Família *Thelypteridaceae*), a qual foi catalogada sob o número de espécime CGMS 37791 (Figura 2).

Figura 2 - Foto de uma amostra de Samambaia grupo das pteridófitas Ordem *Polypodiales*, Família *Thelypteridaceae*.



4.1.3 Procedimento de coleta de água

No total, foram coletadas 25 amostras de água durante os mesmos períodos (Tabela 1) das coletas de solo e de plantas: 1º de junho de 2019; 24 de agosto de 2019; 28 de dezembro de 2019; 9 de abril de 2020; e 7 de agosto de 2020 — correspondendo às fases de entressafra e de pós-plantio das culturas de milho e soja. Para cada período de amostragem (C1 a C5), cinco amostras de água de 50 mL foram coletadas manualmente próximas às margens do rio Santa Virgem, por submersão direta de tubos Falcon estéreis de 50 mL a uma profundidade de 10–20 cm.

Todos os tubos foram rotulados no local, acidificados com 1 mL de ácido nítrico (HNO_3 , 65%, grau ultrapuro, Merck, Darmstadt, Alemanha) para preservação do teor de metais pesados, transportados em caixas refrigeradas e armazenados a 4 °C até a análise (Fernandes et al., 2025).

A temperatura da água e o pH foram medidos in situ utilizando um medidor de bolso HI98107 pHep® (Hanna Instruments, Woonsocket, RI, EUA), que registra simultaneamente pH e temperatura com precisão de $\pm 0,1$ unidades de pH e $\pm 0,5$ °C. As temperaturas médias estimadas da água durante os períodos de amostragem foram de aproximadamente 20 °C em junho de 2019 (C1), 22 °C em agosto de 2019 (C2 e C5), 27 °C em dezembro de 2019 (C3) e 24 °C em abril de 2020 (C4).

O pH da água do rio Santa Virgem variou entre 6,7–7,2 em C1, 6,6–7,1 em C2, 6,8–7,4 em C3, 6,7–7,3 em C4 e 6,5–7,0 em C5.

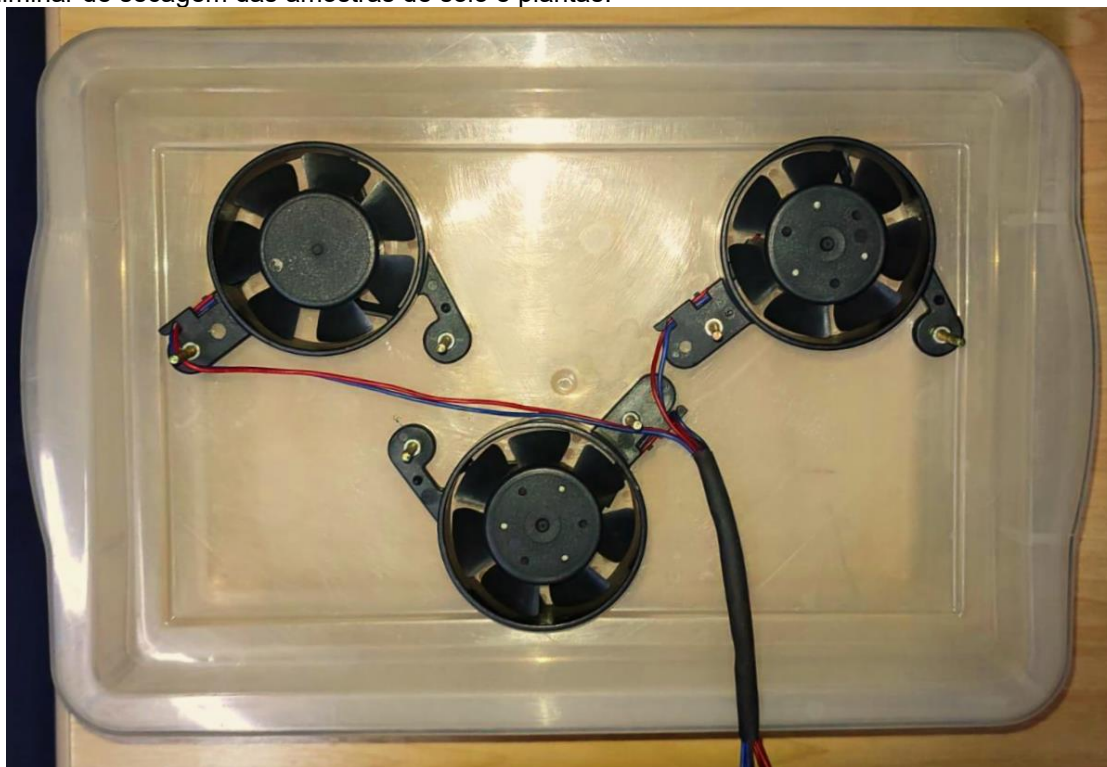
4.2 Secagem das amostras de solos e plantas

As amostras de solos e plantas coletadas foram inicialmente encaminhadas ao Laboratório de Metabolismo Mineral e Biomateriais (Bloco 9, FAMED/UFMS), onde permaneceram sob refrigeração até o início do processo de secagem. Para a etapa inicial, as amostras, previamente acondicionadas em sacos plásticos, foram retiradas e dispostas em caixas plásticas adaptadas para favorecer a perda de umidade.

Nessas caixas, foram instalados três ventiladores do tipo *cooler*, cada um com potência de 2 W e rotação média de 5500 RPM, conectados a uma fonte de 24 V, permanecendo em funcionamento contínuo durante todo o processo preliminar de secagem. O fluxo constante de ar gerado pelos ventiladores teve como finalidade acelerar a evaporação da água presente nas amostras, promovendo a redução do excesso de umidade antes da etapa em estufa (Figura 3).

Após essa secagem inicial, as amostras foram acondicionadas nas mesmas caixas e transferidas para uma estufa, ajustada a uma temperatura média de 50 °C, permanecendo por um período de três dias até atingirem massa constante. Essa metodologia garantiu que as amostras de solos e plantas fossem adequadamente preparadas para a etapa subsequente de moagem e posterior análise laboratorial.

Figura 3 – Caixa plástica adaptada com três ventiladores (*coolers*) acoplados, utilizados na etapa preliminar de secagem das amostras de solo e plantas.



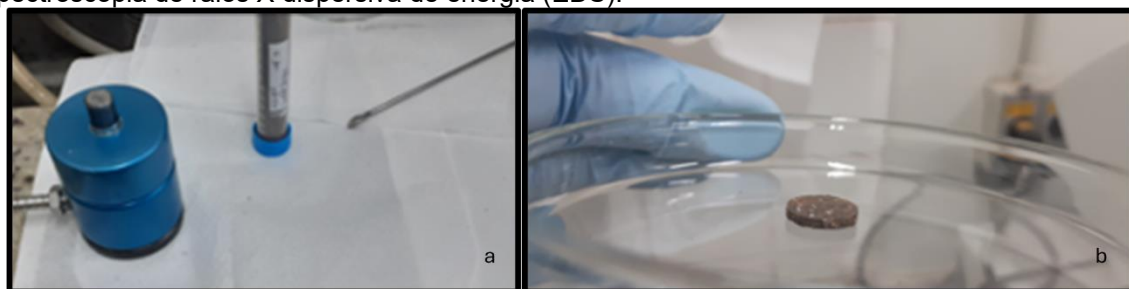
4.3 Preparo das amostras para análise de espectroscopia de raios X dispersiva de energia (EDS)

A análise por espectroscopia de raios X dispersiva de energia (EDS) exige um preparo criterioso das amostras, a fim de garantir a qualidade dos resultados obtidos. No caso das plantas, as amostras previamente secas foram submetidas a um processo de trituração em baixa rotação, utilizando um triturador industrial (Termomix, Brasil), com potência de 800 W. Essa etapa teve como objetivo a obtenção de um pó extremamente fino e homogêneo, condição fundamental para assegurar a uniformidade da análise.

Na sequência, porções representativas de cada amostra em pó foram transferidas para um pastilhador (figura 4-a), sendo submetidas a uma pressão na ordem de 5000 kgf/cm² durante 1 minuto. O processo resultou em pastilhas de aproximadamente 2 mm de espessura (figura 4-b), uniformes e mecanicamente estáveis. Posteriormente, aplicou-se a técnica de *sputtering* com ouro, na qual uma fina camada metálica foi depositada sobre a superfície das amostras. Esse procedimento teve como finalidade aumentar a condutividade elétrica do material, reduzindo artefatos e melhorando a resolução dos espectros obtidos por EDS.

De forma semelhante, as amostras de solo passaram pelo mesmo protocolo de preparo, com a diferença de que, durante o pastilhamento, foram submetidas a uma pressão de 3000 kgf/cm² por 1 minuto. As pastilhas de solo obtidas apresentaram características equivalentes às de plantas, com aproximadamente 2 mm de espessura. Assim como nas amostras vegetais, também foi realizada a deposição de ouro por *sputtering*, visando melhorar a qualidade dos sinais durante a análise espectroscópica.

Figura 4 – Pastilhamento das amostras de solo e plantas, (a) Pastilhador; (b) pastilha, seguido da deposição de ouro por *sputtering*, para preparação das amostras destinadas à análise de espectroscopia de raios X dispersiva de energia (EDS).



4.4 Procedimento de digestão do solo

As amostras de solo foram alocadas em estufa e secas a 50 °C por 72 horas, até atingirem peso constante. Aproximadamente 25 mg de cada amostra de solo de diferentes dias e anos foram pesados diretamente em béqueres de 25 mL. Em seguida, foram adicionados 3 mL de peróxido de hidrogênio (H₂O₂, 35%, grau ultrapuro, Merck, Darmstadt, Alemanha), 6 mL de água de alta pureza (18 MΩ·cm, Milli-Q, Millipore, Bedford, MA, EUA) e 3 mL de ácido nítrico (HNO₃, 65%, grau ultrapuro, Merck, Darmstadt, Alemanha) para a digestão ácida.

As amostras foram deixadas em suspensão por 20 minutos até a estabilização da mistura, sendo posteriormente inseridas em um equipamento ultrassônico por 60 segundos a 20% de potência (Sonics & Materials, INC, Modelo VCX 750 Watts, Frequência 20 KHz). O ciclo descrito acima foi repetido 4 vezes, até que a amostra se tornasse homogênea e límpida, metodologia adaptada de Ramanathan e Ting (2015) (Ramanathan; Ting, 2015).

Esse protocolo de digestão ácida úmida é análogo à metodologia validada pelo Método USEPA 3050B para sedimentos e solos, além de corresponder de forma próxima aos procedimentos não baseados em micro-ondas que demonstraram fornecer recuperação acurada e precisa de elementos-traço em matrizes biológicas (Junior et al., 2024; Ramanathan; Ting, 2015; Rosa et al., 2022b). O procedimento experimental foi realizado em triplicata.

4.5 Procedimento de digestão de plantas

As plantas coletadas (raízes, caule, folhas) foram lavadas com água de alta pureza (18 MΩ·cm, Milli-Q, Millipore, Bedford, MA, EUA) para remover resíduos e reduzir partículas finas de sujeira, como lama. Em seguida, as amostras de folhas de cada planta foram alocadas em estufa e submetidas a um processo de secagem a 40 °C por 24 horas, até atingirem peso constante.

Aproximadamente 250 g de folhas secas de cada planta foram trituradas separadamente utilizando um moedor elétrico portátil de aço inoxidável (Termomix, Brasil), até se obter um pó fino, e depois peneiradas (peneira de aço inoxidável, tamanho de partícula de 200 µm). Em seguida, aproximadamente 0,25 g de cada

amostra de folha, referentes a diferentes períodos de plantio, foram colocadas individualmente em vasos de digestão, aos quais foram adicionados 3,0 mL de ácido nítrico (HNO_3 , 65%, grau ultrapuro, Merck, Darmstadt, Alemanha), 1 mL de água de alta pureza (18 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$, Milli-Q, Millipore, Bedford, MA, EUA) e 2 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 35%, grau ultrapuro, Merck, Darmstadt, Alemanha) (Junior et al., 2024; Ramanathan; Ting, 2015).

A técnica de preparo das amostras utilizada foi a Digestão Ácida Aberta (Tecnal, São Paulo, Brasil), de acordo com Junior et al. (2024) (Junior et al., 2024). Após o processo de digestão, as amostras foram armazenadas a 4 °C em embalagens herméticas para preservação até a realização das análises subsequentes.

4.6 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

As amostras, previamente preparadas e conformadas em pastilhas (conforme descrito na seção anterior), foram submetidas à análise em um microscópio eletrônico de varredura equipado com sistema EDS. O equipamento utilizado foi do fabricante JEOL, modelo JSM-6380LV (país de origem: Japão), disponível no Instituto de Física da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS). Esse modelo possui resolução adequada para investigações em baixa e alta pressão, sendo indicado para materiais biológicos e geológicos, o que se mostra especialmente relevante para o estudo de solos e tecidos vegetais.

A escolha pela utilização do EDS nesta etapa se deve à sua capacidade de fornecer informações rápidas sobre a composição elementar, contribuindo para a compreensão inicial da presença e distribuição de metais e metais pesados nas amostras investigadas. Assim, os resultados obtidos serviram como base para as etapas subsequentes de análise, orientando a interpretação comparativa entre os diferentes tipos de amostras avaliadas.

4.7 Análise de metais pesados utilizando ICP-OES

As concentrações de arsênio (As), bário (Ba), cálcio (Ca), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), potássio (K), magnésio (Mg), manganês (Mn), níquel (Ni), fósforo (P), enxofre (S), selênio (Se), zinco (Zn) e chumbo (Pb) foram determinadas em amostras

de solo, água e tecidos vegetais (raízes, caule e folhas) coletadas em diferentes períodos do ano. Para a quantificação dos elementos, utilizou-se a técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), empregando o equipamento iCAP 6300 Duo (Thermo Fisher Scientific, Bremen, Alemanha).

Os parâmetros operacionais estabelecidos para o ICP OES foram cuidadosamente definidos para garantir a precisão e a reprodutibilidade das análises, sendo eles: taxa de fluxo da amostra de $0,35 \text{ L min}^{-1}$; fluxo de gás do plasma de 12 L min^{-1} ; potência de 1250 W ; tempo de integração de 5 s ; pressão de nebulização de 20 psi ; modo de visão do plasma na posição axial; tempo de estabilização de 20 s ; e utilização de argônio como gás de observação.

Para a construção das curvas de calibração utilizadas na quantificação das concentrações dos elementos, foram preparadas soluções padrão de 100 mg/L (SpecSol, Quinlab, Brasil), diluídas em água ultrapura obtida em sistema Milli-Q ($18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$, Millipore, Bedford, MA, EUA). As curvas de calibração externa foram elaboradas com cinco pontos distintos, variando na faixa de $0,005$ a 1 mg/L .

A validação do método analítico considerou parâmetros fundamentais de desempenho, tais como a exatidão (avaliada por meio de testes de recuperação), os limites de detecção (LOD) e os limites de quantificação (LOQ). O cálculo dos valores de LOD e LOQ foi realizado conforme metodologia proposta por Rosa et al. (2022) (Junior et al., 2024; Rosa et al., 2022b). Para este fim, foi preparada uma solução contendo 1000 ppm (100 mg/L) do analito, e posteriormente conduzido um ensaio de recuperação em concentração de $0,25 \text{ mg/L}$.

Os resultados referentes aos valores de LOD, LOQ, coeficientes de correlação (R^2) das curvas de calibração, concentração do “spike” e os comprimentos de onda de emissão selecionados para a detecção de cada elemento encontram-se resumidos na Tabela 2. O método demonstrou excelente desempenho analítico, apresentando intervalos de recuperação entre 85% e 98% . Os limites de detecção dos elementos analisados variaram de $0,00030$ a $0,00500 \text{ mg/L}$, enquanto os limites de quantificação variaram entre $0,00100$ e $0,01670 \text{ mg/L}$. Já os coeficientes de correlação (R^2) apresentaram variação de $0,9965$ a $0,9995$, o que confirma a robustez e confiabilidade do procedimento adotado (Junior et al., 2024; Rosa et al., 2022a).

Tabela 2 – Limites de Detecção (LOD), Limites de Quantificação (LOQ), Recuperação (%), Coeficientes de Correlação (R²) e Comprimentos de onda obtidos pelo método ICP OES.

Elementos	LOD (mg/L)	LOQ (mg/L)	Recuperação (%)	R ²	Comprimentos de onda (nm)
As	0,00120	0,00400	85	0,9987	193,759
Ba	0,00045	0,00150	90	0,9975	455,403
Ca	0,00250	0,00830	95	0,9991	422,673
Co	0,00060	0,00210	88	0,9968	228,616
Cr	0,00090	0,00300	92	0,9980	267,716
Cu	0,00050	0,00170	89	0,9979	324,754
K	0,00500	0,01670	96	0,9993	766,490
Mg	0,00100	0,00330	93	0,9985	279,553
Mn	0,00040	0,00130	87	0,9965	257,610
Ni	0,00070	0,00230	91	0,9972	231,604
P	0,00300	0,01000	98	0,9995	177,495
S	0,00400	0,01330	94	0,9988	180,731
Se	0,00030	0,00100	86	0,9955	196,090
Zn	0,00080	0,00270	97	0,9990	213,856
Pb	0,00200	0,00670	89	0,9969	220,353

4.8 Índice de Geoacumulação (Igeo)

O Índice de Geoacumulação (Igeo) foi calculado utilizando a equação proposta por Muller (1969) (Muller, 1969). Esse índice foi introduzido na década de 1960 e é usado para quantificar a poluição por metais em solos e sedimentos aquáticos. Ele é calculado por meio de uma equação específica:

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C_n}{1.5B_n} \right) \quad (1)$$

Na Equação 1, o termo C_n representa a concentração do metal medida na amostra, B_n corresponde à concentração de fundo - isto é, o nível natural desse metal no ambiente, sem influência antrópica - e 1,5 é um fator de correção que considera as variações litológicas naturais. (Muller, 1969) classificou os valores do Índice de Geoacumulação (Igeo) em sete níveis de poluição:

$I_{geo} \leq 0$: Praticamente não poluído;

$0 \leq I_{geo} \leq 1$: De não poluído a moderadamente poluído;

$1 \leq I_{geo} \leq 2$: Moderadamente poluído;

$2 \leq I_{geo} \leq 3$: De moderadamente a fortemente poluído;

$3 \leq I_{geo} \leq 4$: Fortemente poluído;

$4 \leq I_{geo} \leq 5$: De fortemente a extremamente poluído;

$I_{geo} > 5$: Extremamente poluído.

Esta classificação auxilia na avaliação da extensão da contaminação por metais em diferentes ambientes, contribuindo para o monitoramento da poluição e a gestão de riscos. Neste estudo, os valores de referência para a concentração de fundo (B_n) adotados para cada elemento estão detalhados na Tabela 3.

Tabela 3 – Valores de referência para a concentração de fundo (B_n) dos elementos analisados, conforme fontes bibliográficas.

Elementos	Valor de B_n (mg/kg)	Fonte / Local de Referência
As	3,17	Solos de Mato Grosso do Sul, Brasil (Perez, 2022)
Cd	0,07	
Co	11,68	
Cu	28,49	
Cr	30,30	
Ni	8,61	
Ba	67,70	
Zn	16,40	Solos do Rio Grande do Sul, Brasil (Clóvis et al. 1997)
Pb	11,05	
Mn	183,00	
S	1.700	Solos do sudeste do Pará, Brasil (Silva, 2019), (Melo et al., 2016) (Mouta et al., 2008)
Ca	104,18	
K	104,18	
Mg	158,08	
P	1,00	
Se	1,61	

4.9 Coeficiente de Acumulação Biológica (BAC) de metais pesados

O coeficiente de acumulação biológica (BAC) mede a razão entre a concentração de metais pesados em um organismo em comparação ao seu ambiente (água ou solo). Ele é utilizado para identificar plantas hiperacumuladoras, avaliar seu potencial de fitorremediação e prever interações químicas com organismos (Sabir et al., 2022).

O BAC é calculado como a razão entre a concentração de metal na planta e a concentração no solo, estimando a capacidade da planta em acumular metais. Ele pode ser calculado pela seguinte equação:

$$BAC = \frac{C_{planta}}{C_{solo}} \quad (2)$$

em que C_{planta} é a concentração de metais pesados na planta; C_{solo} é a concentração de metais pesados no solo. Quando $BAC \leq 1$, isso indica que a planta pode apenas absorver, mas não acumular metais pesados; por outro lado, se $BAC > 1$, demonstra que a planta é capaz de acumular metais (Sabir et al., 2022).

4.10 Fator de Contaminação (CF) e Índice de Carga de Poluição (PLI)

O fator de contaminação (CF) fornece a estimativa da contaminação ao considerar a quantificação das concentrações de metais pesados nos solos em relação aos valores de referência de fundo. A equação 3 para o fator de contaminação (CF) é a seguinte (Hakanson, 1980):

$$CF = \frac{C_n}{C_s} \quad (3)$$

Onde:

C_n é a concentração de metais no solo;

C_s é o nível de referência padrão industrial ou os valores de fundo dos metais na crosta terrestre.

Quando o valor do Fator de Contaminação é $CF < 1$, considera-se baixa contaminação; quando $1 \leq CF < 3$, contaminação moderada; quando $3 \leq CF < 6$, contaminação considerável; e quando $CF \geq 6$, contaminação muito alta. Neste trabalho, adotaram-se os valores de referência de qualidade $C_s = B_n$ para cada elemento, com base nos padrões brasileiros para solos e na literatura especializada, os quais estão detalhados na Tabela 3.

O Índice de Carga de Poluição (PLI) foi calculado conforme metodologia (Belzunce et al., 2004). Para este índice, adotou-se a seguinte classificação: $PLI < 1$ indica ausência de carga poluente por elementos tóxicos; $PLI = 1$ sugere a presença de níveis de base dos poluentes; e $PLI > 1$ sinaliza a existência de poluição. O PLI foi calculado por meio da Equação 4 (Belzunce et al., 2004):

$$PLI = \sqrt[n]{CF_1 \times CF_2 \times CF_3 \times \dots CF_n} \quad (4)$$

em que CF é o fator de contaminação (Equação 3) e n é o número de metais pesados.

4.11 Avaliação do risco à saúde humana por metais pesados

A exposição dérmica pode resultar do contato da pele com meios ambientais contaminados, incluindo a água (durante o banho, a lavagem e a natação) ou o solo (por exemplo, ao atravessar áreas alagadas ou pescar). Neste caso, existem duas vias de exposição a metais pesados associadas ao solo. A dose diária crônica (CDD: unidade mg/kg·dia) foi calculada para: (i) exposições dérmicas a metais pesados na água (Eq. 5) (Fahimah et al., 2024); e (ii) exposição dérmica a metais pesados no solo (Eq. 6) (Miletić; Lučić; Onjia, 2023). Ela é dada pelas seguintes equações:

$$CDD_{\text{dermo/água}} = C_{\text{água}} \times \frac{SA \times K_p \times ET \times EF \times ED}{AT \times BW} \quad (5)$$

$$CDD_{\text{dermo/solo}} = C_{\text{solo}} \times \frac{SL \times SA \times EF \times ED \times ABS}{AT \times BW} \quad (6)$$

As seguintes condições de exposição na Eq. 5 são utilizadas para calcular a exposição a metais na água por meio do banho: $C_{\text{água}}$ é a concentração de metais pesados na água (mg/kg) obtida por ICP OES; SA é a área de superfície corporal de um adulto, considerada como 18.000 cm²; K_p (cm/h) representa o coeficiente de permeabilidade dérmica na água: 0,001 cm/h para As, Cu, Se e Mn; 0,0001 cm/h para Pb; 0,002 cm/h para Cr; 0,0006 cm/h para Zn; 0,0002 cm/h para Ni (U.S. Environmental Protection Agency, 2004); e 0,004 cm/h para Co (Didier et al., 2023). Não existe valor de coeficiente de permeabilidade dérmica na água para P, S, K, Mg e Ca; entretanto, no presente estudo, foi considerado um valor padrão conservador de K_p para metais iônicos na água de 0,01 cm/h (United States Environmental Protection Agency (USEPA), 2007). No caso do rio utilizado para natação, o tempo médio de exposição diária foi de 7 h (ou seja, 7 h/dia); EF = frequência de exposição (60 dias/ano); ED = tempo de exposição (30 anos); BW = peso corporal (70 kg); AT = ED

× 365 é o tempo médio de exposição para efeitos não carcinogênicos (AT = 30 anos × 365 dias/ano = 10.950 dias). Entretanto, para carcinógenos (As, Cr, Ni e Pb), AT corresponde a 70 anos × 365 dias = 25.550 dias (U.S. Environmental Protection Agency, 2004).

Na Eq. 6, C_{solo} é a concentração de elementos químicos nas amostras de solo quantificada por ICP OES; SL = fator de aderência do solo (0,1 mg/cm²·dia); SA = área de superfície da pele disponível para contato com o solo, sendo a área exposta limitada a mãos, antebraços, pés e pernas, totalizando uma superfície de 6.170 cm² para adultos; ABS = fração de absorção dérmica a partir do solo, 0,03 para As e 0,001 para os demais elementos (U.S. Environmental Protection Agency, 2004). Os parâmetros EF, ED, BW e AT foram os mesmos descritos na Eq. 5.

Uma vez que as cinco campanhas de amostragem (C1 a C5) foram conduzidas entre 2019 e 2020 (Tabela 1), considerou-se que os valores de concentração quantificados em cada coleta representam as condições de exposição específicas de seu respectivo período. Esses valores foram, subsequentemente, utilizados para o cálculo da Dose Diária Crônica (CDD), com o objetivo de avaliar os riscos à saúde humana decorrentes da exposição por contato dérmico tanto com a água quanto com o solo.

4.12 Quociente de Perigo (HQ) e Índice de Perigo (HI)

Os riscos não carcinogênicos à saúde por exposições dérmicas a metais pesados na água (Eq. 5) e no solo (Eq. 6) foram avaliados pelo quociente de risco-alvo (HQ) utilizando a Eq. 7 (U.S. Environmental Protection Agency, 2004).

$$HQ_{\beta} = \frac{CDD_{\text{dermo}/\beta}}{RfD_{\beta}} \quad (7)$$

Aqui, o $CDD_{\text{dermo}/\beta}$ foi obtido nas Eq. (5)–(6) para cada via de exposição, e RfD_{β} é a dose de referência. Ou seja, na Eq. (5), o subscrito $\beta = \text{água}$ corresponde às exposições dérmicas a metais pesados na água, e $\beta = \text{solo}$ corresponde à dose de referência dérmica para exposições dérmicas a metais pesados no solo (Eq. 6). Portanto, este estudo considerou os valores de dose de referência apresentados na

Tabela 4. Para obter os valores da dose de referência dérmica devido ao contato da água com a pele, utilizou-se a equação 8:

$$RfD_{\text{água}} = RfD \times ABSd \quad (8)$$

em que $ABSd$ é a fração de absorção dérmica a partir do solo.

Para o contato do solo com a pele, utilizou-se a equação 9:

$$RfD_{\text{solo}} = RfD \times GIABS \quad (9)$$

onde $GIABS$ é a fração do contaminante absorvida no trato gastrointestinal (adimensional) (U.S. Environmental Protection Agency, 2004) e RfD é a dose de referência para exposição oral (mg/kg/dia) definida pela EPA/IRIS, ATSDR. Esse ajuste é necessário porque o RfD oral assume 100% de absorção, mas apenas uma fração desse valor é, de fato, absorvida pela pele.

Tabela 4. Elementos químicos, em que $RfD_{\text{água}}$ corresponde à exposição dérmica a metais na água, e RfD_{solo} - dose de referência dérmica para exposição dérmica a metais no solo. ND = Não determinado.

Elemento	$RfD_{\text{água}}$	RfD_{solo}
As	$9,0 \times 10^{-6}$	$3,0 \times 10^{-6}$
Ca	ND	ND
Co	$3,0 \times 10^{-7}$	3×10^{-4}
Cr	$1,5 \times 10^{-4}$	0,0195
Cu	$4,0 \times 10^{-5}$	$4,0 \times 10^{-2}$
K	ND	ND
Mg	ND	ND
Mn	$2,4 \times 10^{-5}$	$9,0 \times 10^{-4}$
Ni	$2,0 \times 10^{-5}$	$8,0 \times 10^{-4}$
P	$2,0 \times 10^{-8}$	$2,0 \times 10^{-5}$
S	ND	ND
Se	$5,0 \times 10^{-6}$	$5,0 \times 10^{-3}$
Zn	$3,0 \times 10^{-4}$	$3,0 \times 10^{-1}$
Pb	$4,0 \times 10^{-5}$	$4,0 \times 10^{-2}$

O risco não carcinogênico foi estimado com base no índice de risco (HI), conforme apresentado na Eq. (6).

$$HI = \sum HQ = \sum HQ_{\text{dermo/água}} + HQ_{\text{dermo/solo}} \quad (10)$$

O Índice de Risco (*HI*) para adultos foi calculado conforme a Equação 10, por meio da soma dos Quocientes de Risco (HQ) de todos os elementos analisados (As, Ca, Co, Cr, Cu, K, Mg, Mn, Ni, P, S, Se, Zn e Pb), considerando cada via de exposição dérmica (água e solo). Adotou-se o seguinte critério de avaliação: valores de *HI* < 1 indicam que é improvável que as exposições resultem em efeitos adversos não carcinogênicos ao longo da vida; já valores de *HI* > 1 sugerem a possibilidade de risco à saúde.

4.13 Risco Carcinogênico

A avaliação do risco de câncer devido ao contato dérmico com água e solo contendo metais pesados foi realizada utilizando o Risco Incremental de Câncer ao Longo da Vida (ILCR). Ou seja, o ILCR representa a probabilidade incremental (adicional) de uma pessoa desenvolver câncer como resultado da exposição crônica a um agente carcinogênico, tipicamente ao longo de uma vida de 70 anos. A avaliação do risco de câncer foi estimada por meio da equação 11 (Junior et al., 2024):

$$ILCR_{dermo/\beta} = CDD_{dermo/\beta} \times CSF \quad (11)$$

Onde o subscrito $ILCR_{dermo/\beta}$ corresponde ao risco devido ao contato dérmico com água e solo, e $CDD_{dermo/água}$ e $CDD_{dermo/solo}$ são representados nas Eqs. (5) – (6); CSF = Fator de Inclinação (Slope Factor) $(mg/kg/dia)^{-1}$ – um fator de potência carcinogênica determinado por agências reguladoras (por exemplo, USEPA) (U.S. Environmental Protection Agency, 2004). Os seguintes valores foram considerados para o CSF oral: Cr 0,5; Pb 0,0085; e As 1,5. No entanto, os fatores de inclinação dérmicos nem sempre são fornecidos diretamente nos bancos de dados. Frequentemente, eles são derivados a partir do ajuste dos fatores de inclinação orais utilizando a fração de absorção dérmica (ABS) (U.S. Environmental Protection Agency, 2004), ou seja,

$$CSF_{dermo} = CSF_{oral}/ABS \quad (12)$$

$CSF_{dermo} = 50$ mg/kg/dia para As, $CSF_{dermo} = 8,5$ mg/kg/dia para Pb e 500 mg/kg/dia para Cr. Os limites permissíveis são considerados como entre 10^{-6} e $< 10^{-4}$ para um único elemento carcinogênico e para carcinógenos multi-elementares. O nível de risco carcinogênico foi classificado da seguinte forma:

- $< 10^{-6}$ – estimado como nível muito baixo (considerado desprezível),
- $10^{-6} - 10^{-5}$ – estimado como nível baixo,
- $10^{-5} - 10^{-4}$ – nível médio,
- $10^{-4} - 10^{-3}$ – nível alto,
- $> 10^{-3}$ – estimado como nível muito alto, considerado inaceitável [55].

O risco total de câncer ao longo da vida para um indivíduo é finalmente calculado a partir da contribuição média dos metais pesados individuais em todas as vias, utilizando a equação 13:

$$ILCR_{total} = (ILCR)_{dermo/água} + (ILCRA)_{dermo/solo} \quad (13)$$

Para o cálculo do risco, a Eq. 13 considera as coletas C1, C2, C3, C4 e C5.

4.14 Análise Estatística

As análises estatísticas foram realizadas com auxílio de software especializado. Os resultados das concentrações são apresentados como média ($\pm$ desvio-padrão) ou mediana (intervalo interquartil), conforme a distribuição dos dados. Inicialmente, a normalidade dos dados foi verificada por meio do teste de Shapiro-Wilk ($\alpha = 0,05$). Para conjuntos de dados com distribuição normal ($p > 0,05$), aplicaram-se estatísticas paramétricas (média e desvio-padrão); para dados não normais ($p < 0,05$), utilizaram-se estatísticas não paramétricas (mediana e intervalo interquartil).

Para investigar diferenças nos teores de elementos entre os locais de coleta em amostras de plantas e solo, foi empregada a análise de variância unidirecional (ANOVA). Quando detectadas diferenças significativas, procedeu-se com comparações pareadas por meio do Student t-teste, para identificar os grupos específicos com variações relevantes.

Adicionalmente, conduziu-se uma Análise de Componentes Principais (PCA), mantendo a proporção adequada entre o número de amostras e variáveis, com o objetivo de identificar possíveis correlações e padrões de distribuição entre os elementos analisados.

5 Resultados e Discussão

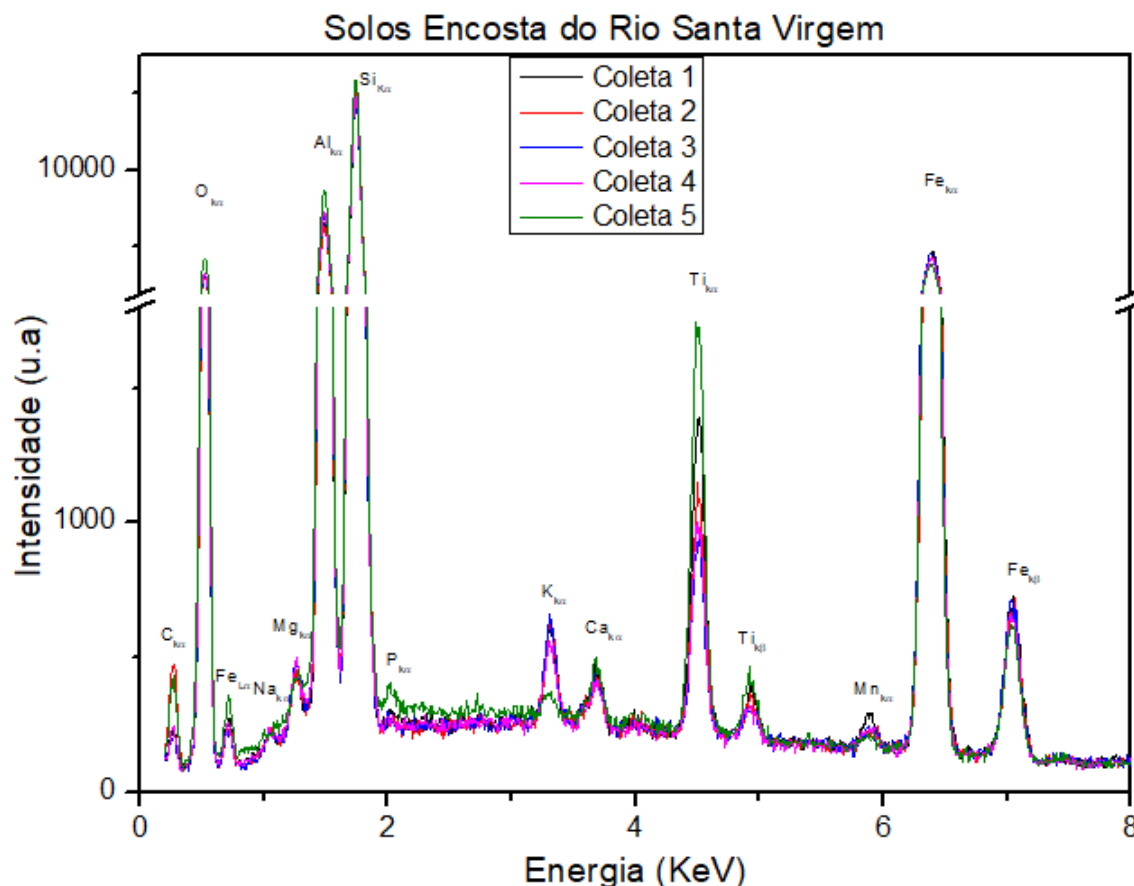
Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos por meio das análises de Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS) e de Espectrometria de Plasma Acoplado Indutivamente (ICP), realizadas nas amostras coletadas ao longo de um ciclo anual no Rio Santa Virgem, em um ponto específico denominado Cascata de Cobre. Esse local situa-se na área da antiga Fazenda Itamarati, no distrito de Ponta Porã (MS), fronteira Brasil–Paraguai.

5.1 Análise de Solos por Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS)

A Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS) constitui uma técnica fundamental para a caracterização elementar de amostras sólidas, permitindo identificar qualitativamente e semi-quantitativamente os principais constituintes químicos presentes. No presente estudo, a técnica foi aplicada às amostras de solo coletadas na encosta do Rio Santa Virgem, abrangendo cinco diferentes campanhas de coleta realizadas ao longo do período amostral.

Na Figura 5 são apresentados os espectros de EDS referentes às coletas C1, C2, C3, C4 e C5. Os resultados evidenciam a presença de elementos majoritários como Carbono (C), Oxigênio (O), Silício (Si), Ferro (Fe) e Alumínio (Al), que correspondem aos constituintes mais abundantes em solos naturais. Além desses, foram detectados elementos em menor intensidade, tais como Sódio (Na), Magnésio (Mg), Fósforo (P), Cálcio (Ca), Potássio (K), Titânio (Ti) e Manganês (Mn), cuja presença pode estar associada tanto à composição natural do solo quanto a possíveis contribuições antrópicas.

Figura 5 - EDS das amostras de Solos retirados da encosta do Rio Santa Virgem.



A análise comparativa entre as coletas revelou variações na intensidade dos picos, especialmente para o Titânio (Ti) e o Manganês (Mn). No caso do Ti, observou-se uma ordem decrescente de intensidade entre os pontos amostrados, sendo: C5 > C1 > C2 > C4 > C3. Para o Mn, a ordem registrada foi: C1 > C3 > C4 = C2 > C5. Essas variações podem refletir tanto diferenças locais de deposição e mobilidade dos elementos quanto processos de manejo agrícola na área adjacente.

Cabe destacar que, na análise por EDS, o fenômeno da fluorescência secundária deve ser considerado. Este ocorre quando a energia de excitação de um fóton se aproxima da energia crítica de ionização de outro elemento, resultando em interferências nos espectros. Por exemplo, a radiação K α do Níquel (7,47 keV) apresenta energia próxima à da radiação K α do Ferro (7,111 keV), podendo ocasionar aumento da intensidade do pico de Fe e diminuição relativa do pico de Ni. Esse efeito deve ser levado em conta para a correta interpretação dos resultados.

Estudos prévios corroboram a diversidade de elementos detectados por EDS em solos agrícolas. Akter et al. (2023) (Shirin Akter; Jolly YN; Kabir MJ; Mamun KM,

2023), ao investigar solos de Bangladesh, relataram a presença de Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr e Pb, ressaltando que diferenças na composição elementar podem estar associadas tanto ao intervalo energético da análise quanto à ausência natural de determinados elementos. Já no contexto brasileiro, Anjos et al. (2000) (Dos Anjos et al., 2000) aplicaram fluorescência de raios X por dispersão de energia em solos tratados com compostos orgânicos de resíduos urbanos e identificaram aumentos significativos nos teores de K, Ca, Zn, Rb, Sr, Zr e Pb em relação a solos controle. Esses achados evidenciam que atividades antrópicas, mesmo quando relacionadas ao aproveitamento de resíduos como adubo, podem incrementar os níveis de metais no solo.

No presente estudo, a detecção de elementos como Si, Fe, Al, Na, Mg, P, Ca, K, Ti e Mn nas amostras da encosta do Rio Santa Virgem deve ser analisada sob uma dupla perspectiva. Por um lado, tais elementos estão naturalmente presentes em função da composição mineralógica e do processo de intemperismo dos solos regionais. Por outro lado, concentrações mais elevadas de determinados elementos podem estar associadas ao uso de fertilizantes agrícolas, os quais frequentemente contêm proporções significativas de N, P, K, Ca, Mg, B, Cu, Mn e Zn.

Assim, os resultados obtidos nesta etapa reforçam a relevância de considerar tanto fatores naturais quanto antropogênicos na interpretação da composição elementar dos solos da região, uma vez que a sobreposição de processos naturais e práticas agrícolas intensivas pode influenciar significativamente a distribuição de metais pesados no ambiente.

5.2 Análise de ICP OES dos solos da encosta do Rio Santa Virgem

Embora análises de EDS tenham sido realizadas, a quantificação precisa das concentrações elementares mostrou-se necessária. Para tanto, este estudo empregou a técnica de ICP-OES para determinar os teores de metais pesados em amostras de solo coletadas às margens do Rio Santa Virgem, na região de fronteira entre Brasil e Paraguai – uma área sob forte influência de atividades agrícolas intensivas e uso recreativo. As amostragens foram conduzidas em cinco campanhas sequenciais, entre junho de 2019 e agosto de 2020, abrangendo distintos períodos do ciclo agrícola regional. A cronologia das coletas foi definida como: pós-colheita do milho (C1), entressafra (C2), pós-plantio da soja (C3), entressafra (C4) e pré-colheita do milho (C5). Este delineamento amostral permitiu investigar a relação entre as práticas agrícolas sazonais e a variação na concentração de elementos no solo.

Com o intuito de contextualizar os resultados obtidos, os valores de concentração dos elementos analisados foram comparados a diferentes referenciais. Primeiramente, foram utilizados os Valores de Prevenção (VPs) estabelecidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama, Brasil), que têm como base análises de risco voltadas à proteção da saúde humana e à manutenção das funções ecológicas do solo (Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama)., 2009). Além disso, foram considerados os valores de fundo de metais em solos do estado do Alabama (EUA) (USEPA (United States Environmental Protection Agency), 2003), bem como dados de referência de solos florestados do estado do Pará, na Amazônia brasileira (Gonçalves et al., 2022).

Os Valores de Prevenção (VPs), definidos pela Resolução Conama e válidos em âmbito nacional, representam concentrações máximas aceitáveis que garantem a preservação das funções naturais do solo, ao mesmo tempo em que asseguram a proteção da saúde humana e do meio ambiente. Contudo, observa-se que a legislação brasileira não estabelece limites de risco para determinados elementos, como Al, Cr e Fe. Da mesma forma, não há valores de referência definidos para Ca, K, Mg, Mn e S em solos, de acordo com o Conama (2009) (Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama)., 2009), o que evidencia lacunas normativas importantes (Tabela 5).

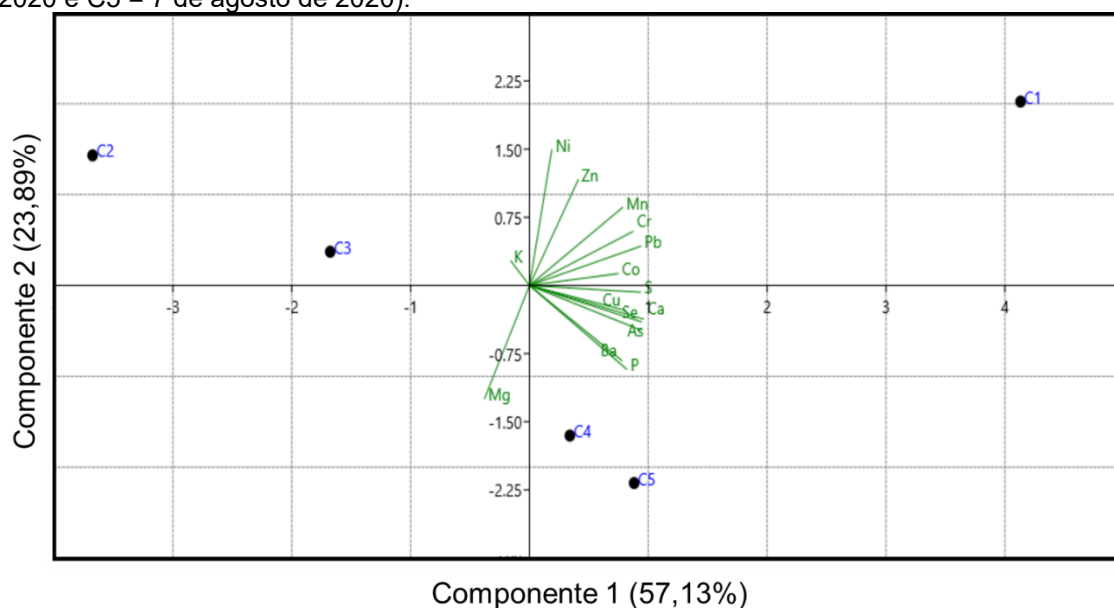
Tabela 5 - Concentração de metais pesados (média ± desvio padrão, em mg/kg) quantificada em amostras de solo coletadas nas margens do Rio Santa Virgem, comparadas com (Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama)., 2009), solos com Concentrações de Fundo de Metais do Estado do Alabama (USEPA (United States Environmental Protection Agency), 2003), e Solos Florestais do Estado do Pará, Amazônia Brasileira (Gonçalves et al., 2022).

	C1	C2	C3	C4	C5	Conama Brasil (mg/kg)	USEPA Alabama USA (mg/kg)	Estado do Pará, Brasil (mg/kg)
As	5,25±0,03	4,03±0,38	4,65±0,26	4,88±0,25	5,138±0,32	15	4,7	0,8
Ba	24,00±0,44	20,59±0,06	23,03±0,19	24,59±0,15	23,94±0,12	300	200	16,7
Ca	181,41±34,03	99,62±17,30	119,14±35,33	146,67±21,91	170,68±22,1	*	*	*
Co	14,93±0,03	10,38±0,12	8,12±0,04	9,56±0,09	14,03±0,16	25	4,4	1,6
Cr	13,00±0,11	9,89±0,07	9,28±0,03	10,03±0,03	10,73±0,11	75	30,6	14,3
Cu	13,85±0,06	11,79±0,08	11,65±0,05	13,95±0,02	12,68±0,11	60	9,6	6,0
K	54,93±11,46	52,04±17,77	74,84±11,91	81,19±29,44	23,26±13,11	*	*	*
Mg	507,88±12,11	565,52±13,25	586,24±11,93	568,10±20,11	639,18±4,36	*	*	*
Mn	524,56±11,70	284,66±6,93	235,12±4,34	243,41±8,54	311,84±3,77	*	420	40,7
Ni	2,90±0,03	2,42±0,04	2,21±0,06	1,37±0,05	1,70±0,07	30	11	1,4
P	296,81±2,53	202,10±8,46	247,41±6,78	299,10±12,46	317,08±8,91	*	**	*
Pb	6,87±0,12	4,52±0,36	5,44±0,23	5,47±0,11	5,36±0,28	72	9,3	10,4
S	65,89±0,52	46,05±2,88	54,31±3,55	61,23±3,46	55,59±2,38	*	*	*
Se	7,88±0,18	6,09±0,47	7,04±0,46	7,30±0,10	7,59±0,41	5	0,3	*
Zn	10,56±0,09	9,30±0,20	10,21±0,15	9,20±0,15	8,95±0,13	300	26	7,0

C1 = 1º de junho de 2019, C2 = 24 de agosto de 2019, C3 = 28 de dezembro de 2019, C4 = 9 de abril de 2020 e C5 = 7 de agosto de 2020. * Valores não determinados pelo Conama/Brasil, USEPA ou Estado do Pará/Brasil.

A fim de explorar os padrões e as possíveis associações entre os elementos quantificados ao longo dos diferentes períodos de coleta, foi realizada uma Análise de Componentes Principais (PCA). Os resultados estão representados na Figura 6. Essa abordagem estatística multivariada possibilitou a redução da complexidade dos dados e a identificação de tendências relevantes na distribuição dos elementos químicos. Os dois primeiros componentes principais (PC1 e PC2) explicaram conjuntamente 81,12% da variância total observada (PC1 = 57,13%; PC2 = 23,99%), evidenciando a robustez do modelo em descrever a variabilidade dos dados obtidos.

Figura 6 - Gráficos de carregamento para PC1 versus PC2 obtidos a partir do processamento dos dados de determinação de metais pesados em amostras de solo em diferentes períodos de coleta (C1 = 1º de junho de 2019, C2 = 24 de agosto de 2019, C3 = 28 de dezembro de 2019, C4 = 9 de abril de 2020 e C5 = 7 de agosto de 2020).



A análise dos eixos PC1 e PC2 revelou diferenças significativas entre os períodos agrícolas, demonstrando que a sazonalidade, especialmente os momentos que antecedem e sucedem os ciclos de colheita, exerce influência marcante sobre a concentração e distribuição dos elementos no solo. Esse comportamento reforça a hipótese de que as práticas agrícolas e o manejo do solo estão diretamente relacionados à dinâmica geoquímica observada ao longo da bacia do Rio Santa Virgem.

5.3 Concentração de metais pesados no solo

A análise das concentrações máximas dos elementos no solo ao longo dos cinco períodos de coleta (C1 a C5) (Tabela 5) revelou variações significativas entre os ciclos, refletindo possíveis influências de práticas agrícolas, características edafoclimáticas, geologia local e sazonalidade. A ordem decrescente das concentrações médias dos elementos no solo, para cada período de coleta, é apresentada na Tabela 6.

Tabela 6 - Ordem decrescente de concentração dos elementos no solo nos diferentes períodos de coleta (C1 a C5).

Posição	C1	C2	C3	C4	C5
1 ^a	Mn	Mg	Mg	Mg	Mg
2 ^a	Mg	Mn	Mn	P	P
3 ^a	P	P	Ca	Mn	Ca
4 ^a	Ca	Ca	K	Ca	Mn
5 ^a	K	K	P	K	K
6 ^a	S	S	S	S	S
7 ^a	Ba	Ba	Ba	Ba	Ba
8 ^a	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu
9 ^a	Co	Cr	Cr	Cr	Cr
10 ^a	Cr	Zn	Zn	Co	Zn
11 ^a	Zn	Co	Se	Zn	Co
12 ^a	Se	Se	Co	Se	Se
13 ^a	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb
14 ^a	As	As	As	As	As
15 ^a	Ni	Ni	Ni	Ni	Ni

A análise das concentrações de metais nas amostras de solo coletadas durante os períodos C1 a C5 revelou variações notáveis e diversos casos de excedência em relação aos valores regulatórios. Particularmente preocupantes são os níveis elevados de As, Co, Mn, Se, Cu e Zn quando comparados às diretrizes ambientais.

As concentrações de arsênio (As) permaneceram abaixo do limite estabelecido pelo Conama no Brasil (15 mg/kg), mas excederam os limites mais restritivos definidos pela USEPA para a cidade de Alabama (4,7 mg/kg) nos períodos C1 e C5, além de terem se mantido consistentemente acima do limite do estado do Pará (0,8 mg/kg) em todos os cinco períodos. Esse cenário sugere um potencial risco de exposição crônica para biota e seres humanos nesse ambiente periurbano, especialmente considerando a reconhecida carcinogenicidade e mobilidade do arsênio em solos (Smedley; Kinniburgh, 2002).

Os níveis de cobalto (Co) foram significativamente superior tanto ao limite da cidade de Alabama (4,4 mg/kg) quanto ao do estado do Pará (1,6 mg/kg) em todos os períodos de coleta, embora tenham permanecido dentro do valor guia do Conama (25 mg/kg). Esses valores podem refletir contribuições de fontes antrópicas, como o uso de agroquímicos ou emissões veiculares, uma vez que o cobalto é comumente associado a fertilizantes fosfatados e subprodutos da combustão (Alloway, 2013a).

As concentrações de manganês (Mn) excederam o limite estabelecido pelo estado do Pará (40,7 mg/kg) e, no caso de C1, também o da cidade de Alabama (420 mg/kg). De acordo com Wan et al. (2024) [59](Wan et al., 2024), altas concentrações de Mn no solo estão associadas a atividades agrícolas intensas.

O selênio (Se) foi outro elemento crítico, com concentrações que ultrapassaram tanto o limite do Conama (5 mg/kg) quanto o extremamente baixo valor estabelecido para a cidade de Alabama (0,3 mg/kg) em todos os períodos de coleta. Esse padrão indica um enriquecimento local de selênio, possivelmente de origem natural (por exemplo, rocha matriz), mas que também pode ter sido agravado pelo escoamento agrícola, especialmente proveniente de suplementos alimentares para animais e pesticidas (El-Ramady et al., 2015).

As concentrações de cobre (Cu) ficaram abaixo da diretriz brasileira (60 mg/kg), mas excederam consistentemente os limites definidos pela cidade de Alabama (9,6 mg/kg) e pelo estado do Pará (6,0 mg/kg), indicando possíveis riscos ecotoxicológicos. O cobre é frequentemente enriquecido em solos agrícolas devido ao seu uso em fungicidas e na aplicação de esterco (Alloway, 2013a).

As concentrações de zinco (Zn) permaneceram bem abaixo dos limites do Conama e da USEPA, mas ultrapassaram ligeiramente o padrão do estado do Pará (7,0 mg/kg) em todas as amostras. Embora o zinco seja menos tóxico em níveis moderados, sua presença persistente pode representar riscos de longo prazo à saúde do solo e à dinâmica de absorção pelas plantas (Wan et al., 2024).

De forma interessante, o níquel (Ni) também ultrapassou levemente o limite do estado do Pará (1,4 mg/kg) durante os três primeiros períodos de coleta, coincidindo com a transição da estação seca para a chuvosa, o que pode ter aumentado a mobilidade e a disponibilidade desse metal em solos agrícolas (Nicholson et al., 2003b).

A variação temporal na concentração de metais pesados em amostras de solo coletadas durante diferentes fases agrícolas destaca a potencial influência dos ciclos

de cultivo, particularmente do milho e da soja, sobre a dinâmica da contaminação do solo. Na coleta C1 (1º de junho de 2019 – pós-colheita do milho), foram observadas concentrações elevadas de vários elementos, incluindo Co (14,93 mg/kg), Cr (12,99 mg/kg), Cu (13,85 mg/kg), Mn (524,56 mg/kg) e Se (7,88 mg/kg). Esses valores sugerem um possível efeito cumulativo de fertilizações ou aplicações de pesticidas realizadas durante a produção do milho, o que é consistente com observações em outras áreas agrícolas onde insumos residuais se acumulam após a colheita (Huang et al., 2018; Li et al., 2022).

No período C2 (24 de agosto de 2019 – entressafra), concentrações mais baixas foram registradas para a maioria dos elementos. Essa redução pode ser atribuída à diminuição dos aportes antrópicos nesse período de pousio, além de possíveis efeitos de diluição ou lixiviação decorrentes das chuvas, um padrão já relatado em estudos sazonais em sistemas agrícolas tropicais (Liu; Probst; Liao, 2005b; Wysokinski; Kuziemska; Lozak, 2023).

Em C3 (28 de dezembro de 2019 – pós-plantio da soja), observou-se um aumento em elementos como Ca (119,14 mg/kg), P (247,41 mg/kg) e Mg (586,24 mg/kg), o que pode refletir as práticas de fertilização tipicamente associadas à semeadura da soja. O resultado indicou que as concentrações de Cd, Pb e As aumentaram ao longo dos anos nos solos cultivados em função da aplicação de fertilizantes (Atafar et al., 2010). Apesar disso, elementos potencialmente tóxicos como As (4,65 mg/kg) e Cr (9,28 mg/kg) permaneceram abaixo dos limites estabelecidos pelo Conama (15 mg/kg e 75 mg/kg, respectivamente), mas se aproximaram ou ultrapassaram os valores mais restritivos definidos pela cidade de Alabama e pelo estado do Pará para alguns elementos.

A coleta C4 (9 de abril de 2020 – entressafra) voltou a apresentar valores intermediários para a maioria dos elementos, semelhantes aos observados em C2. Por exemplo, Mn (243,41 mg/kg) e Zn (9,20 mg/kg) apresentaram valores ligeiramente maiores em comparação a C3, mas ainda permaneceram bem dentro dos limites regulatórios. Essas flutuações reforçam o papel dos períodos de entressafra na estabilização da dinâmica dos metais no solo.

Na coleta C5 (7 de agosto de 2020 – pré-colheita do milho), diversos elementos apresentaram um novo aumento, particularmente Mg (639,18 mg/kg), P (317,08 mg/kg) e As (5,13 mg/kg), sendo este último superior ao limite estabelecido pela USEPA/cidade do Alabama (4,7 mg/kg) e significativamente acima do limite

definido pelo estado do Pará (0,8 mg/kg). Esse padrão pode ser atribuído ao uso intensivo de agroquímicos durante as fases de crescimento do milho e da soja, uma vez que ambas geralmente requerem maiores aportes de fertilizantes e herbicidas, potencialmente mobilizando o Arsênio e outros elementos (Rai et al., 2019; Rashid et al., 2023).

É importante destacar que certos elementos, como Se e Pb, apresentaram níveis acima dos limites recomendados em mais de uma coleta. O Se superou tanto os limites da Conama quanto da USEPA em todos os períodos, e o Pb aproximou-se ou excedeu o padrão do estado do Pará (10,4 mg/kg) em todas as coletas, indicando um risco consistente de contaminação. Esses achados estão de acordo com as preocupações levantadas por Alloway (2013) (Alloway, 2013a) e Chen et al. (2015) (Chen et al., 2015) acerca da persistência de elementos-traço em solos sob agricultura intensiva e seus riscos ecológicos de longo prazo.

De modo geral, as variações nas concentrações de metais observadas nas cinco coletas reforçam o impacto das práticas sazonais e específicas de cultivo sobre a geoquímica do solo. Os períodos de pós-colheita e pré-colheita, particularmente do milho, foram associados a níveis elevados de diversos contaminantes, ressaltando a necessidade de práticas de manejo adequadas (BMPs) para mitigar o acúmulo de metais pesados e preservar a saúde do solo em regiões de cultivo intensivo.

Foi realizada uma ANOVA unidirecional para avaliar diferenças nas concentrações dos elementos ao longo dos cinco períodos de amostragem. Antes da análise, a normalidade dos dados foi verificada pelo teste de Shapiro–Wilk ($\alpha = 0,05$), confirmando que os conjuntos de dados atendiam aos pressupostos para testes paramétricos. Os resultados da ANOVA indicaram diferenças estatisticamente significativas entre as médias ($p < 0,05$). Testes t pareados complementares (por exemplo, comparando C1 e C5) confirmaram variações temporais significativas para diversos elementos, sugerindo influências sazonais e de uso do solo na distribuição de elementos-traço.

Além disso, foi aplicada a Análise de Componentes Principais (PCA) para investigar padrões nas concentrações de metais pesados em amostras de solo coletadas em cinco períodos distintos (C1 a C5). O biplot da PCA (Figura 6) revela clara variabilidade temporal na composição química das amostras. Os dois primeiros componentes principais (PC1 e PC2) explicaram uma parcela significativa da variância total (81,02%), permitindo a visualização eficaz das semelhanças e diferenças entre

os períodos de amostragem.

O PC1 separou fortemente o período de coleta C1 de todos os demais, indicando um perfil geoquímico distinto caracterizado por maiores concentrações de diversos metais pesados, incluindo Ca, Se, As, Pb, Mn, Zn, Cr e Co. Isso sugere que C1 (coletado em 1º de junho de 2019 – pós-colheita do milho) foi marcado por um enriquecimento pronunciado de elementos potencialmente tóxicos no solo, o que pode refletir aportes ambientais ou antrópicos específicos durante esse período.

Em contraste, as amostras de C2 (24 de agosto de 2019 – entre safras) e C3 (28 de dezembro de 2019 – pós-plantio da soja) agruparam-se no lado oposto do espaço da PCA, sugerindo menores concentrações ou diferentes padrões de acúmulo de metais pesados. Esses períodos podem refletir uma fase de diluição ou atenuação, possivelmente devido a mudanças sazonais ou redução dos aportes.

C4 (9 de abril de 2020 – entre safras) e C5 (7 de agosto de 2020 – pré-colheita do milho) agruparam-se no quadrante inferior esquerdo do gráfico da PCA, indicando perfis composicionais semelhantes e sugerindo um regime geoquímico relativamente estável nesses períodos. A proximidade de suas posições implica baixa variabilidade entre eles, possivelmente associada a condições de equilíbrio ou influências ambientais semelhantes.

As direções e comprimentos dos vetores indicam a influência de elementos individuais sobre cada componente principal. Por exemplo, o Mg apresentou um vetor de carga na direção oposta à maioria dos outros elementos, sugerindo um comportamento inverso – possivelmente mais concentrado em C2 ou C3, onde outros metais estavam reduzidos.

De forma geral, os resultados da PCA fornecem evidências sólidas de mudanças dinâmicas no conteúdo de metais pesados do solo ao longo do tempo, reforçando a necessidade de monitoramento temporal e da avaliação das fontes de contaminação.

Esses achados são consistentes com estudos anteriores que aplicaram a Análise de Componentes Principais (PCA) para avaliar variações temporais nas concentrações de metais pesados no solo. Padrões semelhantes de enriquecimento sazonal ou específico de determinados períodos por metais pesados têm sido relatados em ambientes agrícolas e periurbanos, nos quais tanto as flutuações naturais quanto as atividades antrópicas influenciam a carga metálica nos solos. Morton-Bermea et al. (2021) (Morton-Bermea et al., 2021), utilizando a análise de

componentes principais (PCA), encontraram dificuldade em identificar grupos de metais associados a fontes específicas (antrópicas e geogênicas), dada a alta complexidade da área de estudo e o longo período avaliado (durante a estação seca/fria – de outubro a janeiro – no período de 2004–2014). Entretanto, os resultados de PCA (Figura 6) sugere que C1 (coletado em 1º de junho de 2019) foi marcado por um enriquecimento acentuado de elementos potencialmente tóxicos no solo. Além disso, os resultados obtidos no presente estudo corroboram as descobertas de Cao et al. (2018) (Cao et al., 2018), reforçando a eficácia da PCA como ferramenta multivariada para detectar tendências temporais na contaminação do solo. Essas semelhanças sugerem que fatores ambientais sazonais — como padrões de precipitação, práticas agrícolas e escoamento superficial — podem influenciar sistematicamente a mobilidade e o acúmulo de metais pesados na matriz do solo.

A alternância e intensificação do cultivo de soja e milho ao longo dos anos podem influenciar significativamente a contaminação do solo por metais pesados. Essas culturas estão frequentemente associadas a altos insumos agroquímicos — como fertilizantes fosfatados, que podem conter metais-traço como Cd, As e Pb — e ao revolvimento repetido do solo, que pode intensificar a mobilização e redistribuição de contaminantes dentro da matriz edáfica. Além disso, a variação sazonal dos ciclos de plantio e colheita pode afetar o momento da aplicação de fertilizantes e pesticidas, aumentando a probabilidade de acúmulo de metais em determinados períodos.

Estudos têm demonstrado que a rotação de culturas e os sistemas de monocultura intensiva podem alterar as propriedades físico-químicas dos solos, incluindo pH, teor de matéria orgânica e capacidade de troca catiônica, todos fatores que modulam a disponibilidade e a mobilidade dos metais (Alloway, 2013a; Haruna; Nkongolo, 2019). Portanto, mudanças de longo prazo nos padrões de cultivo de soja e milho podem atuar como fatores indiretos de enriquecimento de metais pesados em solos agrícolas, particularmente em áreas sujeitas a chuvas sazonais e ao escoamento superficial.

5.4 Análise das plantas por Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS)

As análises de Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDS) foram conduzidas em amostras da planta Samambaia, previamente preparadas para possibilitar a avaliação. Deve-se enfatizar que materiais biológicos, como tecidos vegetais, apresentam baixa condutividade elétrica, o que representa um desafio técnico para a obtenção de espectros de alta qualidade. Para contornar essa limitação, foi necessária a deposição de uma fina camada de ouro sobre as amostras, utilizando a técnica de sputtering, após o processo de pastilhamento, procedimento que garante melhor resolução e acurácia na identificação dos elementos presentes.

Os espectros obtidos evidenciaram a presença de elementos majoritários, como Carbono, Oxigênio e Silício, além de metais e micronutrientes, incluindo Alumínio, Ferro, Cromo, Níquel, Manganês, Fósforo, Cloro, Potássio, Cálcio, Titânio, Bário, Magnésio, Cobre e Zinco. O sinal correspondente ao Ouro está diretamente associado ao recobrimento realizado durante a preparação da amostra, não refletindo a composição natural da planta (Figura7).

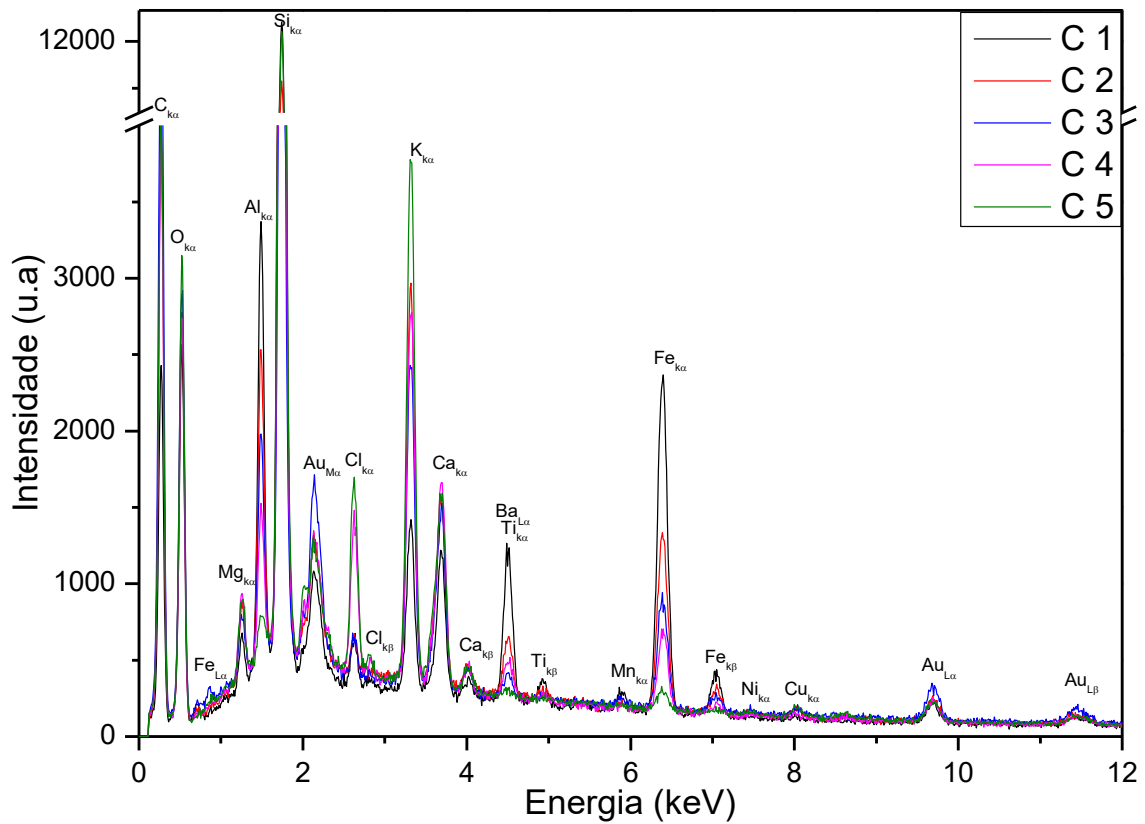
A análise qualitativa por EDS permitiu, de forma preliminar, identificar a presença de metais que podem estar associados à aplicação de insumos agrícolas, considerando que a área de coleta se encontra próxima a plantações que utilizam defensivos químicos e fertilizantes. Esses resultados são particularmente relevantes no contexto de biomonitoramento ambiental, uma vez que plantas como a Samambaia podem acumular elementos provenientes do solo e da água, funcionando como indicadores da contaminação por metais potencialmente tóxicos.

Além disso, a detecção de elementos como Cromo, Níquel e Zinco em tecidos vegetais levanta preocupações ecotoxicológicas, pois a presença contínua desses metais pode indicar acúmulo progressivo no ecossistema, afetando não apenas a flora local, mas também organismos consumidores, incluindo insetos, aves e pequenos mamíferos. Nesse sentido, a abordagem combinada de EDS para identificação qualitativa e ICP-OES para quantificação permite uma análise integrada da distribuição e mobilidade dos metais, oferecendo subsídios para avaliar os riscos ambientais e orientar estratégias de manejo sustentável em áreas agrícolas.

Portanto, os resultados obtidos não apenas validam a metodologia

empregada, mas também reforçam a importância da Samambaia como espécie biomonitor em estudos de contaminação por metais, contribuindo para a compreensão dos impactos de práticas agrícolas sobre os ecossistemas periurbanos.

Figura 7 – Espectros obtidos por Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDS) referentes às amostras de Samambaia coletadas nos cinco períodos avaliados (coletas 1 a 5).



5.5 Análise de ICP OES das concentrações de metais pesados em plantas e água

A caracterização da presença de metais pesados em organismos vegetais e em amostras de água é uma etapa fundamental para compreender a dinâmica de contaminação e bioacumulação em ecossistemas sob influência de atividades antrópicas. Nesse contexto, a espécie *Amauropelta rivularioides*, reconhecida como sensível a alterações ambientais, foi utilizada como bioindicadora para a avaliação da qualidade ambiental ao longo das margens do Rio Santa Virgem, situado próximo à fronteira Brasil–Paraguai e exposto tanto ao uso agrícola intensivo quanto a atividades recreativas.

Os resultados obtidos para a quantificação de As, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, K, Mg, Mn, Ni, P, Pb, S, Se e Zn nas amostras de *A. rivularioides* estão apresentados na Tabela 7. As coletas foram realizadas em cinco diferentes períodos de amostragem, compreendidos entre junho de 2019 e agosto de 2020, de forma a contemplar distintas fases do calendário agrícola: pós-colheita do milho (C1), entressafra (C2), pós-plantio da soja (C3), entressafra (C4) e pré-colheita do milho (C5). Essa estratégia permitiu avaliar as possíveis variações temporais no acúmulo de elementos em função do uso e manejo agrícola da região.

Para aprofundar a interpretação dos resultados, foi conduzida uma Análise de Componentes Principais (PCA) a partir dos dados de concentração apresentados na Tabela 7. O biplot gerado pela PCA (Figura 8) evidenciou uma clara separação entre os períodos de coleta (C1 a C5) e os respectivos metais pesados associados. Esse padrão reforça a existência de diferenças temporais no acúmulo de elementos pela espécie bioindicadora, relacionadas principalmente às fases do ciclo agrícola. As datas exatas de coleta foram: C1 = 1º de junho de 2019; C2 = 24 de agosto de 2019; C3 = 28 de dezembro de 2019; C4 = 9 de abril de 2020; e C5 = 7 de agosto de 2020.

Além das análises em material vegetal, foram avaliadas também amostras de água coletadas nos mesmos períodos de monitoramento. Os resultados estão apresentados na Tabela 8, na qual constam as concentrações de metais pesados expressas em mg/kg. Esse conjunto de dados complementa a análise realizada em solos e plantas, permitindo uma compreensão integrada da dinâmica de metais no sistema aquático do Rio Santa Virgem e de sua interação com as atividades agrícolas que caracterizam a região de estudo.

Tabela 7 - Concentração de metais pesados (média $\pm$ desvio padrão, em mg/kg) em samambaia (folhas e caules) coletadas às margens do rio Santa Virgem.

Elementos	Concentrações de elementos na samambaia:				
	C1	C2	(Coletas) C3	C4	C5
As	53,91 $\pm$	12,19 $\pm$	4,85 $\pm$	0,45 $\pm$	1,56 $\pm$
	0,54	0,81	0,79	0,27	0,54
Ba	206,44 $\pm$	96,35 $\pm$	107,43 $\pm$	117,56 $\pm$	59,88 $\pm$
	1,58	0,64	2,25	5,63	0,15
Ca	6363,60 $\pm$	4691,34 $\pm$	5584,00 $\pm$	3453,22 $\pm$	4462,86 $\pm$
	81,34	105,82	132,56	168,70	52,53
Co	24,56 $\pm$	2,05 $\pm$	4,04 $\pm$	3,36 $\pm$	0,68 $\pm$
	0,21	0,19	0,20	0,02	0,12
Cr	97,99 $\pm$	6,96 $\pm$	2,84 $\pm$	3,80 $\pm$	2,59 $\pm$
	0,06	0,12	0,04	0,46	0,13
Cu	3,43 $\pm$	0,93 $\pm$	1,67 $\pm$	1,40 $\pm$	0,75 $\pm$
	0,02	0,01	0,02	0,09	0,02
K	9878,04 $\pm$	9990,33 $\pm$	10599,36 $\pm$	10125,22 $\pm$	15130,38 $\pm$
	39,57	30,70	70,91	294,72	64,83
Mg	2932,40 $\pm$	2672,24 $\pm$	3016,39 $\pm$	2660,36 $\pm$	2799,87 $\pm$
	12,90	50,42	31,84	88,06	49,63
Mn	1109,81 $\pm$	136,08 $\pm$	205,20 $\pm$	219,36 $\pm$	119,63 $\pm$
	6,48	0,92	1,66	8,63	0,58
Ni	19,07 $\pm$	2,22 $\pm$	1,21 $\pm$	1,71 $\pm$	2,80 $\pm$
	0,17	0,10	0,18	0,10	0,14
P	5715,15 $\pm$	4294,27 $\pm$	7003,28 $\pm$	6230,85 $\pm$	9679,46 $\pm$
	53,66	30,50	139,12	55,84	29,33
Pb	74,80 $\pm$	11,74 $\pm$	<LOD	<LOD	<LOD
	0,10	0,59			
S	1315,56 $\pm$	910,50 $\pm$	1369,08 $\pm$	1691,24 $\pm$	1650,10 $\pm$
	13,97	2,49	29,33	46,28	8,75
Se	80,35 $\pm$	17,73 $\pm$	5,88 $\pm$	<LOD	0,23 $\pm$
	0,29	0,87	1,30		0,86
Zn	38,65 $\pm$	11,02 $\pm$	22,12 $\pm$	15,82 $\pm$	14,00 $\pm$
	0,46	0,11	0,26	0,10	0,04

C1 = 1º de junho de 2019; C2 = 24 de agosto de 2019; C3 = 28 de dezembro de 2019; C4 = 9 de abril de 2020; e C5 = 7 de agosto de 2020.

Figura 8 - Gráficos de carregamento para PC1 versus PC2 obtidos a partir do processamento dos dados de determinação de metais pesados em samambaia (folhas e caules) nos diferentes períodos de coleta (C1 = 1º de junho de 2019; C2 = 24 de agosto de 2019; C3 = 28 de dezembro de 2019; C4 = 9 de abril de 2020; e C5 = 7 de agosto de 2020).

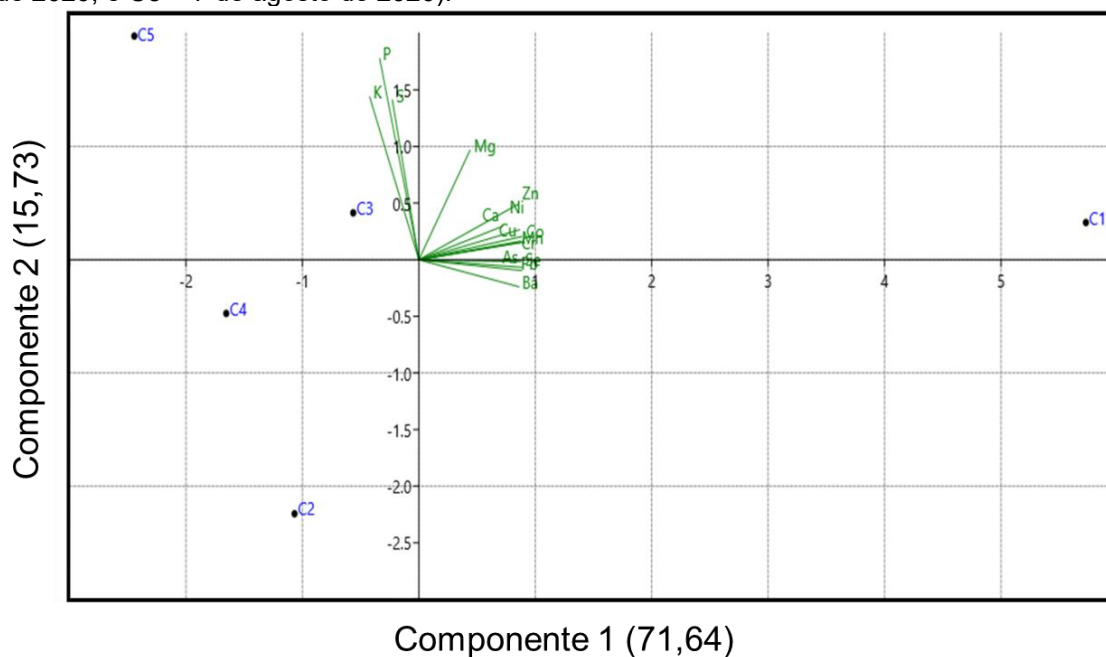


Tabela 8 - Concentração de metais pesados (média $\pm$ desvio padrão, em mg/L) na água coletada em diferentes períodos no rio Santa Virgem.

Elemento	Concentração de Elementos na água: (Coletas)				
	C1	C2	C3	C4	C5
As	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Ba	0,020 $\pm$ 0,001	0,017 $\pm$ 0,001	0,018 $\pm$ 0,001	0,015 $\pm$ 0,001	0,016 $\pm$ 0,001
Ca	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Co	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Cr	<LOD	<LOD	<LOD	0,013 $\pm$ 0,000	<LOD
Cu	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
K	0,457 $\pm$ 0,043	0,490 $\pm$ 0,046	0,590 $\pm$ 0,049	0,488 $\pm$ 0,042	0,564 $\pm$ 0,022
Mg	1,150 $\pm$ 0,011	1,124 $\pm$ 0,005	1,248 $\pm$ 0,005	0,996 $\pm$ 0,005	1,166 $\pm$ 0,006
Mn	0,020 $\pm$ 0,001	0,012 $\pm$ 0,001	0,018 $\pm$ 0,001	0,013 $\pm$ 0,001	0,005 $\pm$ 0,001
Ni	<LOD	<LOD	<LOD	0,010 $\pm$ 0,001	<LOD
P	0,332 $\pm$ 0,006	0,308 $\pm$ 0,018	0,362 $\pm$ 0,011	0,348 $\pm$ 0,005	0,309 $\pm$ 0,009
Pb	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
S	0,774 $\pm$ 0,008	0,680 $\pm$ 0,007	0,650 $\pm$ 0,003	0,652 $\pm$ 0,017	0,666 $\pm$ 0,001
Se	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Zn	0,008 $\pm$ 0,001	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

C1 = 1º de junho de 2019; C2 = 24 de agosto de 2019; C3 = 28 de dezembro de 2019; C4 = 9 de abril de 2020; e C5 = 7 de agosto de 2020.

5.6 Concentração de metais pesados em plantas e água

A análise das concentrações de metais pesados em amostras de samambaia revelou padrões distintos ao longo dos cinco períodos de coleta. A Tabela 9 apresenta a ordem decrescente de concentração dos elementos para cada campanha, permitindo visualizar a variação sazonal na absorção de nutrientes e contaminantes.

Tabela 9 - Ordem decrescente de concentração de elementos em amostras de samambaia (C1 a C5).

Posição	C1	C2	C3	C4	C5
1 ^a	K	K	K	K	K
2 ^a	Ca	Ca	P	P	P
3 ^a	P	P	Ca	S	S
4 ^a	S	S	S	Ca	Ca
5 ^a	Mg	Mg	Mg	Mg	Mg
6 ^a	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn
7 ^a	Ba	Ba	Ba	Ba	Ba
8 ^a	Zn	Zn	Zn	Zn	Zn
9 ^a	Pb	As	Cr	Cr	Ni
10 ^a	Cr	Pb	Co	Co	Co
11 ^a	Co	Cr	Cu	Cu	Cu
12 ^a	Ni	Co	Ni	Ni	As
13 ^a	As	Cu	Se	As	Se
14 ^a	Cu	Ni	As		
15 ^a	Se	Se			

O potássio apresentou consistentemente as maiores concentrações em todos os períodos, especialmente em C5 (15.130,38 mg/kg), sugerindo sua forte capacidade de acumulação em samambaias. Fósforo, enxofre, cálcio e magnésio também exibiram valores elevados, indicando possível absorção tanto de fontes naturais quanto antrópicas.

Em termos de comparação temporal, C1 apresentou os maiores níveis de vários elementos tóxicos, como arsênio (53,91 mg/kg), chumbo (74,79 mg/kg), cobalto (24,56 mg/kg), cromo (97,99 mg/kg) e selênio (80,35 mg/kg), sugerindo que este período pode ter sido influenciado por escoamento superficial ou lixiviação após práticas agrícolas ou mudanças sazonais, como aportes residuais pós-colheita. Por outro lado, C4 e C5 geralmente exibiram concentrações mais baixas de metais pesados, o que pode ser atribuído à redução do aporte de fontes agrícolas ou urbanas, ou ainda a uma maior cobertura vegetal que limita a exposição do solo e a mobilização de metais.

A variação sazonal nas concentrações sustenta a hipótese de que fatores ambientais, como precipitação, ciclos agrícolas e dinâmicas de escoamento, influenciam sistematicamente a biodisponibilidade e o acúmulo de metais em plantas. Junho (C1) e dezembro (C3) correspondem a períodos de pós-plantio e final de ciclo de cultivo na região, o que pode contribuir para maior exposição a resíduos de agroquímicos. Abril (C4), após a estação chuvosa, pode representar um efeito de diluição ou lixiviação, refletido nas concentrações comparativamente mais baixas de vários elementos.

A dinâmica dos metais pesados no solo e sua absorção pelas plantas estão diretamente ligadas às propriedades do solo, alterando sua biodisponibilidade. Assim, esses dados estão em consonância com estudos anteriores que relatam flutuações sazonais na acumulação de metais por plantas, particularmente em regiões com agricultura intensiva e regiões periurbanas. Por exemplo, estudos demonstraram que samambaias acumulam níveis mais elevados de Pb e As em áreas com perturbação antrópica recente (Cao et al., 2018; Haruna; Nkongolo, 2019). O padrão de acúmulo observado aqui também está de acordo com Alloway (2013) (Alloway, 2013a), que enfatizou a mobilidade dos metais nos solos dependendo do pH, da matéria orgânica e das condições ambientais, bem como com Costa e Lia (2023) (Costa; Lia, 2022), que demonstraram mudanças temporais na absorção de metais por plantas em áreas agrícolas. De fato, a biodisponibilidade de metais pesados em solos agrícolas periurbanos é influenciada pela interação entre pH do solo, matéria orgânica e mobilidade dos metais. Solos ácidos aumentam a solubilidade e mobilidade de metais como Cd, Pb e Zn, enquanto condições alcalinas podem reduzir sua mobilidade, mas aumentar a do arsênio. Além disso, a matéria orgânica pode imobilizar metais por meio da complexação, mas, sob determinadas condições físico-químicas, pode promover sua liberação (Alloway, 2013a; Chen et al., 2015; Haruna; Nkongolo, 2019; Liu; Probst; Liao, 2005a).

O acúmulo de metais pesados em samambaias observado neste estudo é consistente com o período e a intensidade dos ciclos agrícolas locais, particularmente o cultivo de soja e milho. As concentrações elevadas de As, Pb e Zn encontradas na coleta C1 (junho de 2019) provavelmente refletem as condições do solo pós-colheita da soja, que comumente inclui a aplicação de fertilizantes fosfatados conhecidos por conter metais-traço como As e Cd. Além disso, a precipitação sazonal durante esse período pode ter aumentado a mobilidade dos metais no solo, facilitando sua absorção

pelas samambaias. Fertilizantes fosfatados, comumente aplicados em grandes quantidades em lavouras de soja e milho, frequentemente contêm impurezas como Cd, As e Pb, que se acumulam no solo ao longo do tempo (Guilherme et al., 2020). Ademais, a rotação e sucessão entre soja e milho contribuem para o aumento da perturbação do solo, ampliando a exposição de horizontes com metais e facilitando o transporte superficial por meio do escoamento e lixiviação durante as chuvas sazonais (Pham et al., 2021).

O uso de agroquímicos, como pesticidas, pode deixar resíduos de metais pesados na água e no solo, que são subsequentemente absorvidos por plantas bioacumuladoras, como as samambaias (Iksan; Aba; Kusri, 2019). As variações observadas entre os períodos de coleta — por exemplo, os altos níveis de metais como As, Pb e Co na C1 (1º de junho de 2019) — podem estar relacionadas ao acúmulo de insumos no solo após os ciclos produtivos, já que junho marca o fim do ciclo da soja e o início da preparação para a segunda safra de milho em muitas áreas do Centro-Oeste brasileiro. Coletas como C4 (abril/2020) e C5 (agosto/2020) apresentaram níveis mais baixos de vários metais, o que pode indicar períodos de menor atividade agrícola direta ou diluição de contaminantes pelas chuvas do verão anterior. Esse padrão está alinhado com os achados de Xie et al. (2021) (Xie et al., 2022), que relataram os resultados experimentais da variação da concentração de metais pesados na terra cultivada antes e depois do plantio de diferentes culturas (milho, batata, fava, aveia, feijão e soja) e do acúmulo da concentração de metais pesados nas culturas. Esses resultados apoiam a noção de que sistemas de monocultura intensiva podem alterar significativamente a composição elementar dos solos e aumentar a exposição da vegetação nativa ou espontânea, como as samambaias, a elementos tóxicos.

Além disso, estudos de Alloway (2013) (Alloway, 2013a) e Gventsadze et al. (2024) (Gventsadze et al., 2024) destacaram que atividades agrícolas repetidas podem levar ao enriquecimento cumulativo de metais nos solos, especialmente sob condições de rotação de culturas limitada e uso excessivo de agroquímicos. A presença de níveis elevados de P, K e S nos períodos de coleta posteriores (C3–C5) em nosso estudo também pode ser atribuída à fertilização contínua durante ciclos sucessivos de milho, consistente com as conclusões desses autores (Alloway, 2013a; Gventsadze et al., 2024; Xie et al., 2022).

A Análise de Componentes Principais (PCA) realizada com os dados de

concentração de metais pesados em folhas e caules de samambaias ao longo dos diferentes períodos de coleta revelou padrões distintos de acumulação (Figura 8). O primeiro componente principal (PC1) explicou 71,64% da variância total, enquanto o segundo componente principal (PC2) respondeu por 15,73%. Juntos, esses dois componentes capturaram 87,37% da variabilidade total, demonstrando uma forte capacidade de síntese do conjunto de dados. A distribuição dos períodos de coleta (C1 a C5) no biplot da PCA refletiu variações associadas às práticas agrícolas (Figura 8):

C1 (1º de junho de 2019 – pós-colheita do milho) foi posicionado distintamente ao longo do eixo positivo de PC1, indicando maiores concentrações de Ba, As, Pb, Cr, Cu e Zn. Isso sugere uma acumulação significativa de contaminantes, potencialmente vinculada ao impacto residual da aplicação de agroquímicos após a colheita do milho.

C2 (24 de agosto de 2019 – entre safras) e C4 (9 de abril de 2020 – entre safras) ficaram agrupados no quadrante negativo de ambos PC1 e PC2, caracterizados por concentrações globais mais baixas de metais pesados. Esses períodos correspondem a momentos de mínima atividade agrícola, possivelmente favorecendo maior lixiviação de metais e reduzindo a bioacumulação.

C3 (28 de dezembro de 2019 – pós-plantio da soja) foi localizado próximo à origem, com uma leve carga positiva em PC2. Esse posicionamento reflete concentrações moderadas de metais pesados, notavelmente influenciadas por elementos como P e K, provavelmente devido à aplicação de fertilizantes durante o cultivo da soja.

C5 (7 de agosto de 2020 – pré-colheita do milho) apareceu na região positiva de PC2, indicando enriquecimento com nutrientes, particularmente P e K, o que é consistente com as práticas de fertilização pré-colheita.

As cargas da PCA demonstraram que Ba, As, Pb, Cr, Cu e Zn estavam fortemente associados a PC1, destacando sua contribuição para a diferenciação dos perfis de contaminação. Em contraste, elementos como P e K estavam mais alinhados a PC2, sugerindo sua associação com o manejo de nutrientes em vez da contaminação.

Ao comparar estes achados com a literatura, os padrões de acumulação observados corroboram estudos anteriores que indicam que as samambaias são eficientes bioindicadores de contaminação ambiental por metais pesados e respondem de forma sensível às práticas de manejo agrícola. Por exemplo, estudos

relataram que as samambaias acumularam maiores concentrações de As e Pb em áreas submetidas a atividades agrícolas intensivas (Ma et al., 2001; Rai, 2012). Da mesma forma, a pesquisa de Oluyemi et al. (2008) (Iksan; Aba; Kusrini,) observou que as concentrações de As (8,31 mg/kg), Cr (9,00 mg/kg) e Ni (40,00 mg/kg) em folhas de *Manihot esculenta*; Cu (25,00 mg/kg) e Fe (176,00 mg/kg) em tubérculo de *Xanthosoma mafaffa*; Cd (14,50 mg/kg), Co (22,50 mg/kg), Mn (189,50 mg/kg), Pb (680,00 mg/kg) e Zn (440,59 mg/kg) em *Talinum triangulare* estavam elevadas durante períodos de variações sazonais. No entanto, em contraste com os nossos achados, alguns estudos em regiões temperadas mostraram menor variação sazonal na acumulação de metais, provavelmente devido a diferenças na intensidade agrícola e nos padrões de precipitação que afetam a mobilidade dos metais (Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), 1986).

Assim, os presentes resultados reforçam as evidências de que os ciclos agrícolas influenciam significativamente a biodisponibilidade e a acumulação de metais pesados em samambaias, especialmente em regiões tropicais e subtropicais, onde as condições climáticas exacerbam a dinâmica de transferência solo-planta. Além disso, esses achados reforçam o papel das samambaias como bioindicadores eficazes de contaminação do solo e apoiam pesquisas anteriores que sugerem que a dinâmica sazonal e a intensidade agrícola são fatores críticos na distribuição de metais pesados em agroecossistemas.

O monitoramento temporal das concentrações de metais pesados em águas superficiais de junho de 2019 a agosto de 2020 revelou padrões notáveis associados às atividades agrícolas sazonais (Tabela 8). De modo geral, a maioria dos metais tóxicos, como As, Pb, Co, Cu e Se, permaneceu abaixo dos limites de detecção ao longo do estudo, indicando uma qualidade ambiental favorável na área estudada. A ordem decrescente das concentrações de elementos na água coletada às margens do Rio Santa Virgem variou sazonalmente ao longo dos cinco períodos de monitoramento. A Tabela 10 sintetiza essas variações, evidenciando a composição elementar predominante no corpo hídrico.

Tabela 10. Ordem decrescente de concentração de elementos em amostras de água (C1 a C5).

Posição	C1	C2	C3	C4	C5
1 ^a	Mg	Mg	Mg	Mg	Mg
2 ^a	S	S	S	S	S
3 ^a	K	K	K	K	K
4 ^a	P	P	P	P	P
5 ^a	Ba	Ba	Ba	Ba	Ba
6 ^a	Mn	Mn	Mn	Cr	Mn
7 ^a	Zn			Mn	
8 ^a				Ni	

Como mostrado na Tabela 8, as concentrações de Ba, embora consistentemente detectadas em todos os períodos (0,015–0,020 mg/L), apresentaram uma ligeira diminuição durante os períodos entre safras (C2 e C4). Além disso, a concentração de Ba está abaixo dos valores máximos (0,7 mg/L) estabelecidos pela legislação brasileira na Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conama (National Council for the Environment (CONAMA), 2005). Esses níveis foram superiores aos relatados em águas subterrâneas na China, onde as concentrações de Ba atingiram até 0,010 mg/L (Zhang et al., 2023b), sugerindo uma influência limitada das práticas agrícolas locais na mobilização de Ba.

O potássio é um macronutriente essencial comumente associado a insumos agrícolas, especialmente fertilizantes utilizados em culturas de linha, como soja e milho. No presente estudo, as concentrações de potássio nas amostras de água do rio variaram de 0,457 mg/L em C1 (junho de 2019, pós-colheita do milho) a 0,590 mg/L em C3 (dezembro de 2019, pós-plantio da soja). A maior concentração coincidiu com o início da estação chuvosa e um período imediatamente posterior à aplicação de fertilizantes, indicando uma possível ligação entre a atividade agrícola e o escoamento de nutrientes.

Esses achados da Tabela 8 para o K estão em conformidade com os relatados por Pires et al. (2024) (Pires et al., 2024), que investigaram a dinâmica sazonal de N, P e K em águas superficiais e subterrâneas de uma bacia hidrográfica agrícola no Cerrado brasileiro. Em seu estudo, as concentrações de K em águas superficiais variaram de 0,048 mg/L durante a estação seca de 2019 a 1,077 mg/L na estação seca de 2020, com valor médio de 0,573 mg/L. Essa faixa abrange as concentrações observadas em nosso estudo e apoia a hipótese de que o uso de fertilizantes e a variabilidade sazonal influenciam fortemente os níveis de K em sistemas aquáticos dentro de paisagens agrícolas. Além disso, a coincidência temporal entre níveis

elevados de potássio e períodos agrícolas-chave, como a fase pós-plantio observada em ambos os estudos, sugere que a aplicação de fertilizantes, seguida de eventos de precipitação, facilita a lixiviação e o transporte de K para corpos hídricos próximos. A concordância na magnitude das concentrações e nas tendências temporais reforça a importância das práticas agrícolas como principais contribuintes para a dinâmica do potássio em águas superficiais do bioma Cerrado.

As concentrações de magnésio variaram de 0,996 a 1,248 mg/L, com o menor valor ocorrendo durante C4 (entressafra). Essas concentrações na Tabela 8 são inferiores às relatadas em outros estudos de águas de rios no Brasil. Por exemplo, nos arroios Mangueirão e Salso em Caçapava do Sul, estado do Rio Grande do Sul, as concentrações de Mg variaram de 4,6 a 8,97 mg/L, refletindo a influência da litologia local e de possíveis aportes antrópicos (Gomes et al., 2017a). A diminuição da concentração de Mg durante o período de entressafra (C4) no presente estudo pode refletir a redução do escoamento agrícola, apoiando a noção de que a aplicação de fertilizantes e a subsequente lixiviação durante eventos de precipitação são contribuintes-chave para os níveis de Mg em águas superficiais. Esse padrão reforça a importância de se considerar tanto fatores naturais quanto antrópicos ao avaliar a dinâmica de nutrientes em sistemas fluviais.

As concentrações de fósforo em todos os períodos de coleta permaneceram significativamente acima do limite estabelecido pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) para riachos, que é de 0,1 mg/L para prevenir a eutrofização (U.S. Environmental Protection Agency (EPA), 2021). No presente estudo (Tabela 8), os níveis de P foram registrados da seguinte forma: C1 = $0,332 \pm 0,006$ mg/L (pós-colheita do milho, 1º de junho de 2019), C2 = $0,308 \pm 0,018$ mg/L (entressafra, 24 de agosto de 2019), C3 = $0,362 \pm 0,011$ mg/L (pós-plantio da soja, 28 de dezembro de 2019), C4 = $0,348 \pm 0,005$ mg/L (entressafra, 9 de abril de 2020) e C5 = $0,309 \pm 0,009$ mg/L (antes da colheita do milho, 7 de agosto de 2020). Esses valores são mais de três vezes superiores à diretriz da USEPA, indicando um risco persistente de enriquecimento de nutrientes e potencial eutrofização no sistema aquático. A maior concentração de P ocorreu em C3, durante os estágios iniciais de desenvolvimento da soja, o que pode refletir o aumento do escoamento de fertilizantes após as atividades de plantio e os primeiros eventos de precipitação (Sharpley et al., 2013). Os níveis consistentemente elevados de fósforo tanto durante as fases de entressafra quanto de cultivo ressaltam a influência contínua das práticas agrícolas

sobre a dinâmica de nutrientes em riachos e destacam a necessidade de estratégias aprimoradas de manejo de nutrientes para mitigar impactos ambientais. Níveis elevados de fósforo estão comumente associados ao escoamento agrícola, particularmente de culturas de milho e soja (Sharpley et al., 2013), e indicam risco de enriquecimento de nutrientes no ecossistema aquático.

Cromo e Níquel foram detectados exclusivamente durante o período de coleta C4 (9 de abril de 2020 – entressafra), em concentrações de 0,013 mg/L e 0,010 mg/L, respectivamente. Quando comparados aos limites máximos permitidos estabelecidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama) por meio da Resolução nº 357/2005 — 0,05 mg/L para Cr e 0,025 mg/L para Ni — ambos os valores permanecem bem abaixo dos limites regulatórios para corpos d'água doces classificados como Classe 2 (National Council for the Environment (CONAMA), 2005). Além disso, os valores de concentração de Ni na Tabela 8 também são inferiores aos obtidos em outros rios brasileiros localizados em Montes Claros, estado de Minas Gerais, onde foi relatado um valor de 0,025 mg/L (Gomes et al., 2017b). A presença desses metais exclusivamente durante o C4 pode ser atribuída à lixiviação de fertilizantes residuais, agroquímicos ou partículas de solo durante a estação chuvosa que caracteriza o período de transição da entressafra. Apesar de suas concentrações estarem dentro dos limites legais, a detecção de Cr e Ni indica aportes episódicos de metais-traço no sistema aquático, que podem se acumular ao longo do tempo e requerem monitoramento contínuo para prevenir riscos crônicos ecológicos e à saúde.

Na Tabela 8, também foram observadas flutuações temporais nas concentrações de manganês, com os valores mais altos registrados durante períodos de atividade agrícola (C1 e C3). As concentrações de manganês em águas superficiais foram avaliadas em cinco distintos períodos de amostragem. Durante o período pós-colheita do milho (C1), a concentração de Mn foi de $0,020 \pm 0,000$ mg/L. No período de entressafra (C2), a concentração diminuiu para $0,012 \pm 0,000$ mg/L. O período pós-plantio da soja (C3) apresentou um leve aumento nos níveis de Mn, com uma concentração de $0,018 \pm 0,000$ mg/L. Durante o segundo período de entressafra (C4), a concentração de Mn foi de $0,013 \pm 0,000$ mg/L. A menor concentração de Mn foi observada imediatamente antes da colheita do milho (C5), em $0,005 \pm 0,000$ mg/L. Essas concentrações permaneceram consistentemente bem abaixo do limite máximo permitido de 0,1 mg/L para manganês (Mn), estabelecido pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama) na Resolução nº 357/2005 para corpos d'água de Classe 2

(National Council for the Environment (CONAMA), 2005). Essa classe inclui corpos d'água destinados ao consumo humano após tratamento convencional, atividades recreativas e proteção da vida aquática. A maior concentração registrada foi de 0,020 mg/L durante o período pós-colheita do milho (C1), enquanto os demais períodos de amostragem (C2–C5) apresentaram valores ainda mais baixos. Isso sugere que as concentrações de manganês na área de estudo não são indicativas de poluição ambiental significativa ou de preocupações com a qualidade da água. Apesar de as concentrações permanecerem bem dentro dos limites regulatórios seguros, é crucial continuar o monitoramento do manganês e de outros metais-traço em corpos d'água, pois mudanças nas práticas agrícolas ou em outras atividades antrópicas podem levar a futuros aumentos no escoamento de metais e à potencial contaminação. Os níveis de manganês observados no corpo hídrico estudado estão em conformidade com os padrões ambientais estabelecidos. No entanto, o monitoramento regular é essencial para detectar quaisquer mudanças futuras na qualidade da água.

5.7 Índice de Geoacumulação (Igeo)

A análise do grau de contaminação por metais e metaloides nos solos marginais do rio Santa Virgem foi conduzida por meio do Índice de Geoacumulação (Igeo). O cálculo foi realizado de acordo com a Eq. 1, considerando-se as concentrações máximas de cada elemento (Tabela 5) em comparação com os valores de fundo estabelecidos para solos brasileiros, de modo a permitir a identificação de potenciais anomalias geoquímicas de origem natural ou antrópica.

Os resultados (Tabela 11) revelam que a maioria dos elementos analisados (Ba, Co, Cr, Cu, K, Pb, S e Zn) permaneceu, ao longo de todos os períodos de amostragem (C1 a C5), na categoria “não poluído”. Esse comportamento sugere que, no contexto da área investigada, esses elementos apresentam concentrações compatíveis com os níveis naturais de ocorrência em solos tropicais, não havendo indícios expressivos de enriquecimento por atividades humanas. Tal estabilidade é relevante, pois indica que, até o período analisado, não houve aporte significativo desses contaminantes por fontes externas, como descargas industriais ou deposição atmosférica.

Em contraste, Ca, Mn, As, Mg e Se apresentaram variações que oscilaram entre as categorias “não poluído” e “moderadamente poluído”. Essa flutuação pode estar associada tanto a processos naturais, como a mobilização geoquímica em função de variações hidrológicas sazonais, quanto a aportes pontuais derivados de práticas antrópicas, como o uso de corretivos agrícolas, lançamento de efluentes ou carreamento de partículas oriundas da bacia de drenagem. A presença intermitente de concentrações mais elevadas desses elementos sugere uma dinâmica ambiental mais complexa, em que fatores naturais e atividades humanas podem atuar de forma sinérgica.

Entre todos os elementos avaliados, o fósforo (P) apresentou comportamento singular, com valores de Igeo consistentemente elevados em todos os períodos de monitoramento, classificando o solo como “extremamente poluído”. Esse resultado é particularmente expressivo, pois aponta para um aporte contínuo e em larga escala desse nutriente no ambiente. A principal hipótese para explicar esse enriquecimento está relacionada ao uso intensivo de fertilizantes fosfatados na região, prática comum em áreas agrícolas próximas a corpos hídricos. O excesso de fósforo no solo é ambientalmente preocupante, visto que seu carreamento para o rio pode induzir processos de eutrofização, comprometendo a qualidade da água, favorecendo o crescimento excessivo de algas e alterando o equilíbrio ecológico do ecossistema aquático.

A análise temporal, apresentada na Tabela 11, abrange os cinco períodos de amostragem — C1 (1º de junho de 2019), C2 (24 de agosto de 2019), C3 (28 de dezembro de 2019), C4 (9 de abril de 2020) e C5 (7 de agosto de 2020) — permitindo identificar a evolução da contaminação ao longo de mais de um ano. Esse acompanhamento evidencia a persistência de fósforo em níveis críticos e reforça a necessidade de medidas de gestão voltadas à mitigação das fontes de entrada desse elemento no sistema. Além disso, a oscilação de outros elementos sugere que o monitoramento contínuo é essencial para diferenciar variações naturais de possíveis impactos antrópicos cumulativos.

Dessa forma, a aplicação do Igeo neste estudo não apenas permitiu classificar os níveis de contaminação do solo, mas também forneceu subsídios para a interpretação de processos ambientais em curso. Os resultados obtidos destacam o papel central das atividades agrícolas como potencial fonte de contaminação difusa e apontam para a necessidade de políticas públicas de manejo sustentável, a fim de

prevenir impactos mais severos sobre a qualidade do solo e da água na bacia do rio Santa Virgem.

Tabela 11 - Valores do Índice de Geoacumulação (Igeo) calculados a partir das concentrações de metais pesados (mg/kg) em amostras de solo coletadas em diferentes períodos entre 2019 e 2020 próximo à plantação localizada às margens do rio Santa Virgem, e respectivos níveis de poluição.

	C1 (Igeo)	Nível de poluição (C1)	C2 (Igeo)	Nível de poluição (C2)	C3 (Igeo)	Nível de poluição (C3)	C4 (Igeo)	Nível de poluição (C4)	C5 (Igeo)	Nível de poluição (C5)
As	0,185	P.M	-	N.P	0,081	P.M	0,142	P.M	0,233	P.M
Ba	-2055	N.P	-2298	N.P	-2129	N.P	-2037	N.P	-2077	N.P
Ca	0,463	P.M	-	N.P	-0,017	N.P	0,109	P.M	0,303	P.M
Co	-	N.P	-	N.P	-1102	N.P	-	N.P	-0,305	N.P
Cr	-1794	N.P	-2190	N.P	-2287	N.P	-2176	N.P	-2067	N.P
Cu	-1620	N.P	-1849	N.P	-1869	N.P	-1613	N.P	-1741	N.P
K	-1235	N.P	-1163	N.P	-0,849	N.P	-	N.P	-2103	N.P
Mg	1133	M.P	1287	M.P	1335	M.P	1311	M.P	1440	M.P
Mn	0,966	P.M	0,087	P.M	-0,197	N.P	-	N.P	0,201	P.M
Ni	-2142	N.P	-2387	N.P	-2508	N.P	-3193	N.P	-2869	N.P
P	7641	E.P	7133	E.P	7405	E.P	7702	E.P	7764	E.P
Pb	-	N.P	-1763	N.P	-1545	N.P	-1571	N.P	-1553	N.P
S	-5263	N.P	-5704	N.P	-5462	N.P	-5301	N.P	-5459	N.P
Se	1738	M.P	1442	M.P	1637	M.P	1614	M.P	1728	M.P
Zn	-1208	N.P	-1373	N.P	-1247	N.P	-1396	N.P	-1438	N.P

P.M= Poluído–Moderado; N.P= Não poluído; M.P= Moderadamente poluído; E.P= Extremamente poluído; C1 = 1º de junho de 2019; C2 = 24 de agosto de 2019; C3 = 28 de dezembro de 2019; C4 = 9 de abril de 2020; e C5 = 7 de agosto de 2020.

5.8 Análise dos dados de Índice de Geoacumulação (Igeo)

A análise dos valores de Igeo para os elementos químicos presentes nos solos das amostras coletadas durante os períodos C1, C2, C3, C4 e C5 forneceu informações importantes sobre o grau de poluição do solo em relação a esses metais (Tabela 11). A classificação dos elementos químicos revelou variações significativas nos níveis de poluição dos diferentes elementos nos solos coletados próximos ao Rio Santa Virgem entre 2019 e 2020.

O fósforo apresentou valores de Igeo extremamente altos (>7) em todos os períodos de coleta, sendo classificado como extremamente poluído, sugerindo intensa entrada antropogênica, possivelmente proveniente de fertilizantes agrícolas. Magnésio e selênio apresentaram níveis de poluição moderada de forma consistente, indicando um enriquecimento persistente desses elementos.

Em contraste, elementos como Ba, Co, Cr, Cu, K, Ni, Pb, S e Zn permaneceram na categoria não poluído ao longo de todo o estudo, sugerindo risco mínimo de contaminação. Já arsênio, cálcio e manganês apresentaram flutuações entre os níveis de não poluído e moderadamente poluído, refletindo variações espaciais ou temporais menores.

No geral, os resultados destacam a necessidade de monitoramento e manejo das entradas de fósforo para prevenir maior degradação do solo e do ambiente na região. Esses resultados indicam a presença de diversos contaminantes nos solos, particularmente metais pesados como arsênio e selênio, que podem representar risco elevado à saúde pública e ao meio ambiente.

Além disso, o monitoramento contínuo da qualidade do solo e a adoção de estratégias de mitigação são cruciais para a preservação dos ecossistemas e para a prevenção de impactos à saúde humana.

Esta análise enfatiza a importância do Igeo como ferramenta eficaz para avaliar a qualidade do solo, oferecendo uma visão clara do grau de contaminação e dos riscos associados à presença de metais pesados, especialmente em regiões periurbanas onde os impactos antropogênicos são constantes e cumulativos.

5.9 Coeficiente de Acumulação Biológica (BAC) de metais pesados

A investigação do potencial de bioacumulação de metais e metaloides em *A. rivularioides* foi realizada por meio do Coeficiente de Acumulação Biológica (BAC). Esse índice foi calculado para os cinco períodos de coleta (C1 a C5), abrangendo a faixa temporal de um ano e meio, em amostras obtidas nas margens do rio Santa Virgem, localizado próximo à fronteira Brasil–Paraguai.

A análise considerou exclusivamente as maiores concentrações registradas de metais pesados no solo e nos tecidos vegetais (Tabelas 4 e 5). Para tanto, adotou-se a abordagem metodológica da concentração máxima, definida como a soma da média e do desvio padrão (média + DP) para cada elemento. Essa escolha visou estabelecer uma estimativa conservadora do potencial de acumulação, minimizando a influência de variações pontuais e garantindo maior robustez na interpretação dos resultados frente às flutuações sazonais e às diferenças de manejo agrícola na região.

Os valores de BAC obtidos (Tabela 12) evidenciam que *A. rivularioides* apresenta respostas diferenciadas de acordo com a sazonalidade e o uso do solo adjacente. Em determinados períodos, o acúmulo foi mais expressivo, sugerindo maior disponibilidade geoquímica dos metais pesados, possivelmente associada a fatores como intensificação das práticas agrícolas, lixiviação de insumos, variações pluviométricas e dinâmica de alagamento das margens do rio.

A identificação dessas variações sazonais é relevante, pois demonstra que o potencial de *A. rivularioides* para atuar como bioindicadora não é estático, mas depende da interação entre processos naturais (como ciclos hidrológicos) e pressões antrópicas (particularmente as relacionadas ao uso intensivo do solo). Assim, a espécie revela-se um organismo sensível às modificações ambientais, podendo refletir, em sua composição química, alterações de origem tanto natural quanto antropogênica no ambiente edáfico e hídrico.

Portanto, os resultados sugerem que *A. rivularioides* desempenha papel significativo como ferramenta de biomonitoramento, permitindo inferir não apenas a presença de metais pesados em solos marginais, mas também as influências sazonais e de manejo agrícola sobre sua mobilidade e biodisponibilidade. Tais achados

reforçam a importância da integração entre análises químicas do solo e de tecidos vegetais na avaliação de riscos ambientais em ecossistemas ripários tropicais.

Tabela 12 - Valores do Coeficiente de Acumulação Biológica (BAC) para *A. rivularioides* e metais pesados por período de coleta (C1 a C5).

Elementos	A. <i>rivularioides</i> - C1	A. <i>rivularioides</i> - C2	A. <i>rivularioides</i> - C3	A. <i>rivularioides</i> - C4	A. <i>rivularioides</i> - C5
As	10,299	2,949	1,146	0,141	0,384
Ba	8,514	4,698	4,724	4,979	2,495
Ca	29,914	41,027	37,006	21,484	23,418
Co	1,656	0,213	0,520	0,350	0,056
Cr	7,480	0,711	0,309	0,424	0,251
Cu	0,248	0,079	0,144	0,107	0,060
K	149,386	143,555	122,994	94,188	417,876
Mg	5,664	4,704	5,096	4,673	4,428
Mn	2,082	0,470	0,864	0,905	0,381
Ni	6,574	0,940	0,613	1,283	1,663
P	19,272	20,538	28,098	20,126	29,783
Pb	10,785	2,524	0	0	0
S	20,019	18,659	24,170	26,860	28,633
Se	10,011	2,834	0,956	0	0,144
Zn	3,674	1,172	2,160	1,703	1,546

C1 = 1º de junho de 2019; C2 = 24 de agosto de 2019; C3 = 28 de dezembro de 2019; C4 = 9 de abril de 2020; e C5 = 7 de agosto de 2020.

5.10 Análise do Coeficiente de Acumulação Biológica (BAC) em *A. rivularioides* e Comparação com Outros Estudos

Para avaliar o potencial de acumulação de metais pesados pela espécie vegetal estudada, este trabalho considerou exclusivamente as maiores concentrações registradas em amostras de solo e plantas, detalhadas nas Tabelas 4 e 5. O Coeficiente de Acumulação Biológica (BAC) foi calculado a partir de um valor de concentração elevado, definido como a soma da média e do desvio padrão (média + DP) das concentrações de cada metal pesado nos solos e tecidos vegetais.

Esta abordagem metodológica permitiu uma estimativa conservadora da capacidade da planta de acumular metais ao longo do tempo e em diferentes condições de manejo agrícola. Os resultados do BAC fornecem informações essenciais sobre a transferência de metais do solo para a biomassa vegetal, evidenciando quais elementos apresentam maior mobilidade e tendência de bioacumulação, e oferecendo subsídios para avaliações de risco ecológico e

estratégias de manejo ambiental em áreas periurbanas submetidas a atividades agrícolas intensivas.

De acordo com a Tabela 12, a análise dos valores do Coeficiente de Acumulação Biológica (BAC) para As na *A. rivularioides* ao longo de cinco períodos de amostragem revelou variação significativa, com o maior valor observado em C1 (10,299), classificando claramente a planta como hiperacumuladora durante esse período ($BAC > 1$). Nas coletas subsequentes, os valores decaíram para 2,949 (C2), 1,146 (C3), 0,141 (C4) e 0,384 (C5), indicando uma redução progressiva na bioacumulação de arsênio. Esses resultados para o As estão em consonância com achados reportados na literatura para a samambaia *Pteris semipinnata*, a qual também exibe baixa capacidade de acumulação desse metaloide (Wang et al., 2006).

Esses dados sobre o Arsênio estão em consonância com o estudo de (Indriolo et al., 2010), que identificou o gene ACR3 na samambaia *Pteris vittata* como codificador de uma proteína transportadora de arsenito vacuolar. A expressão do ACR3 é induzida pela exposição ao arsênio, especialmente em raízes e gametófitos, sugerindo que a capacidade de hiperacumulação de *P. vittata* está diretamente relacionada à regulação desse gene.

A diminuição dos valores de BAC durante os períodos C4 e C5 pode ser atribuída a fatores ambientais que afetam a biodisponibilidade do arsênio no solo, como mudanças na química do solo, práticas agrícolas e condições sazonais. Embora a presença do gene ACR3 equipe a planta com a capacidade fisiológica de hiperacumulação de arsênio, a eficiência desse processo depende da disponibilidade ambiental do elemento (Indriolo et al., 2010). Portanto, a variação nos valores de BAC observada neste estudo provavelmente reflete a interação entre a fisiologia da planta e as condições ambientais que influenciam a absorção de arsênio. Embora existam estudos considerando diversas espécies de samambaias, ainda são poucos os estudos realizados no Brasil considerando *A. rivularioides*.

O BAC para bário diminui gradualmente, mas permanece acima de 1 ao longo dos períodos de amostragem (Tabela 12). Em C1, o BAC é elevado (8,514), indicando acúmulo substancial e, embora os valores diminuam com o tempo, eles permanecem acima de 1, sugerindo que a samambaia está continuamente acumulando bário. Esses achados são consistentes com estudos anteriores, como o de Kamachi et al. (2015) (Kamachi et al., 2015), que investigou o acúmulo de bário na samambaia *Athyrium yokoscense*. Nesse estudo, verificou-se que as folhas acumularam até 1.020

mg/kg de Ba em biomassa seca, com uma média de 443 mg/kg, reforçando a capacidade da espécie de absorver bário do ambiente — mesmo que os valores de BAC não tenham sido diretamente reportados por Kamachi et al. (2015) (Kamachi et al., 2015).

Além disso, Fačkovcová et al. (2020) (Fačkovcová et al., 2020) avaliaram o acúmulo de elementos-traço na samambaia aquática *Azolla filiculoides* após a aplicação de ácido pirolenhoso. Seus resultados indicaram acúmulo significativo de bário após três dias de incubação, mostrando que até samambaias aquáticas podem absorver Ba sob condições específicas (Fačkovcová et al., 2020). Esses dados sugerem que várias espécies de samambaias, incluindo *A. rivularioides*, possuem mecanismos eficientes de absorção e acúmulo de bário, mesmo que não sejam tradicionalmente classificadas como hiperacumuladoras desse elemento. Essa característica pode oferecer aplicações valiosas em estratégias de fitorremediação para ambientes contaminados com bário.

Os elevados Coeficientes de Acumulação Biológica (BACs) observados para cálcio (Ca), atingindo o pico de 41,027 no segundo período de amostragem (C2), ressaltam a capacidade da espécie em acumular esse nutriente essencial. Estudos têm demonstrado que samambaias tipicamente apresentam concentrações foliares de cálcio mais baixas em comparação com angiospermas. Essa diferença é atribuída a fatores fisiológicos, como menores taxas de transpiração e variações nas capacidades de troca catiônica, que influenciam a absorção e o transporte de cálcio dentro da planta. No entanto, as condições ambientais podem levar a variações significativas no acúmulo de cálcio entre espécies de samambaias (Funk; Amatangelo, 2013). Por exemplo, estudos sobre samambaias em regiões cársticas da China, caracterizadas por alto teor de cálcio no solo, revelaram que certas espécies, incluindo *Cyrtomium fortunei*, *Pteris multifida* e *Selaginella moellendorffii*, podem tolerar e acumular quantidades substanciais de cálcio em seus tecidos. Essas adaptações sugerem que a disponibilidade ambiental de cálcio desempenha um papel significativo na influência sobre o acúmulo de cálcio em samambaias (Li et al., 2014). Além disso, estudos sobre espécies de *Adiantum* demonstraram que o tipo de solo afeta o acúmulo de cálcio. Espécies como *Adiantum capillus-veneris* f. *dissectum* e *Adiantum malesianum*, que preferem solos calcários, apresentam concentrações radiculares de cálcio mais elevadas quando cultivadas nesses ambientes em comparação a solos ácidos. Isso indica que o teor de cálcio no solo e o pH podem influenciar a absorção e o acúmulo

de cálcio em samambaias (Liao et al., 2020).

Em resumo, os altos BACs para cálcio observados em *A. rivularioides* (Tabela 12) estão de acordo com os achados de outros estudos, sugerindo que tanto os traços fisiológicos quanto os fatores ambientais, como a disponibilidade de cálcio no solo e o pH, contribuem para o acúmulo de cálcio em samambaias. Esses insights ampliam nossa compreensão da dinâmica de nutrientes em samambaias e de seu papel potencial na fitorremediação e no ciclo de nutrientes em vários ecossistemas, especialmente aqueles próximos a áreas urbanas.

Na Tabela 12, o Cobalto Co apresentou BACs acima de 1 apenas em C1 (1,656), com valores evidentemente mais baixos nos outros períodos, caindo notavelmente para 0,056 em C5. O BAC para Co em *A. rivularioides* esteve acima de 1 apenas durante o primeiro período de amostragem (C1), com valor de 1,656. Nos períodos subsequentes, os valores de BAC caíram significativamente, chegando a apenas 0,056 em C5. Essa tendência sugere uma capacidade limitada dessa espécie de samambaia de acumular Co ao longo do tempo, possivelmente influenciada por fatores ambientais e fisiológicos. Estudos anteriores corroboram essa observação. Por exemplo, Křibek et al. (2011) (Křibek et al., 2011) que investigou a acumulação de metais em *Pteris vittata* e *Cyperus involucratus* crescendo em rejeitos de mineração ricos em Cu - Co na Zâmbia (Křibek et al., 2011). Os resultados mostraram que *P. vittata* acumulou entre 18 e 38 µg/g de Co em suas frondes, demonstrando uma tolerância moderada e capacidade de acúmulo. Apesar das elevadas concentrações de cobalto no substrato, as plantas mantiveram níveis relativamente estáveis de Co em seus tecidos, sugerindo a presença de mecanismos de exclusão ou regulação que previnem a toxicidade (Lwalaba et al., 2020).

Esses resultados indicam que, embora algumas espécies de samambaias possam tolerar e acumular cobalto até certo ponto, essa capacidade é limitada e altamente dependente das condições ambientais e dos traços fisiológicos específicos da espécie. Fatores como a disponibilidade de cobalto no solo, pH, a presença de metais concorrentes e interações com microrganismos do solo podem afetar significativamente a absorção e o acúmulo desse elemento (Křibek et al., 2011; Lwalaba et al., 2020). Portanto, a diminuição observada nos valores de BAC para cobalto em *A. rivularioides* ao longo dos períodos de amostragem pode refletir uma resposta adaptativa da planta ao seu ambiente, favorecendo a exclusão ou regulação do Co em vez de seu acúmulo. Essa estratégia é provavelmente comum entre plantas

não-hiperacumuladoras e destaca a importância de avaliações específicas por espécie ao se considerar o potencial de fitorremediação para metais pesados (Souza et al., 2013).

O padrão de Co reflete o de Cr, que apresentou um BAC de 7,48 em C1, seguido por um declínio acentuado de C2 a C5, sugerindo novamente que C1 é um período crítico de maior disponibilidade ambiental ou de demanda da planta. Apesar dessa redução, a samambaia *A. rivularioides* inicialmente apresenta um BAC > 1, indicando acúmulo de Cr. Padrões semelhantes foram observados em outras espécies de samambaias. Por exemplo, *Pteris vittata*, uma hiperacumuladora de As já conhecida, demonstrou a capacidade de acumular quantidades substanciais de Cr, particularmente nas raízes. Estudos relataram concentrações de Cr de até 5.717 mg/kg em raízes e 1.145 mg/kg em brotos de *P. vittata* cultivada em solos contaminados por Cr. No entanto, esse acúmulo foi acompanhado por efeitos fitotóxicos, incluindo redução de biomassa e danos estruturais aos tecidos vegetais, indicando um limiar além do qual o Cr se torna prejudicial à saúde da planta (Sridhar et al., 2011; Su et al., 2005). Outra espécie de samambaia, *Pteridium aquilinum*, foi identificada como hiperacumuladora de cromo hexavalente. Pesquisas mostraram que tanto os estágios de gametófito quanto de esporófito de *P. aquilinum* podem acumular altos níveis de cromo, com concentrações chegando a 11.973,93 mg/kg em peso seco. Essa notável capacidade de acúmulo sugere que *P. aquilinum* possui mecanismos eficientes de absorção e tolerância ao Cr (Eslava-Silva; Muñíz-Díaz de León; Jiménez-Estrada, 2023). O alto valor de BAC inicial observado em *A. rivularioides* durante C1, seguido de um declínio nos períodos posteriores, pode refletir uma resposta adaptativa às flutuações nos níveis ambientais de cromo ou a mecanismos regulatórios internos que limitam a absorção de cromo para prevenir toxicidade. Esse padrão está de acordo com as observações em outras espécies de samambaias, onde o acúmulo de Cr é influenciado por fatores como a especiação do Cr, o pH do solo e o estado fisiológico da planta (Křibek et al., 2011; Lwalaba et al., 2020). Nesse sentido, *A. rivularioides* possui a capacidade de acumular Cr em condições naturais ou quando exposta a solos próximos de regiões periurbanas. Portanto, seu padrão de acúmulo sugere um mecanismo de absorção regulada que impede o acúmulo excessivo e a possível toxicidade. Compreender esses mecanismos é fundamental para avaliar o potencial de espécies de samambaias em estratégias de fitorremediação voltadas para ambientes contaminados por Cr.

O valor de BAC para Cu em *A. rivularioides* apresentou um declínio consistente ao longo dos períodos de amostragem, iniciando em 0,248 em C1 e diminuindo para 0,06 em C5. Em todos os períodos, os valores de BAC permaneceram abaixo de 1, indicando que, embora a planta absorva Cu, ela não o acumula de forma significativa. Esse padrão sugere uma capacidade limitada de acúmulo de Cu em *A. rivularioides*, possivelmente devido a mecanismos fisiológicos que regulam a absorção de metais para prevenir a toxicidade.

Estudos comparativos em outras espécies de samambaias fornecem informações adicionais. Por exemplo, *Pteris melanocaulon* demonstrou um alto Fator de Bioacumulação (BF) de 4,04 para Cu, acumulando o metal principalmente em suas raízes e rizomas, com concentrações chegando a 4.590 µg/g em raízes. Esse padrão de acúmulo sugere que *P. melanocaulon* pode servir como potencial candidata para a fitorremediação em locais contaminados por Cu (De La Torre et al., 2016). Além disso, samambaias aquáticas, como *Salvinia biloba*, também mostraram capacidades significativas de acúmulo de cobre. Em experimentos controlados, *S. biloba* acumulou até 11.861 µg/g de Cu em sua biomassa ao longo de 14 dias quando exposta a 5 µg/mL de cobre em solução. No entanto, altas concentrações de cobre levaram a sintomas de toxicidade, indicando um limiar além do qual a saúde da planta é afetada adversamente (Freitas et al., 2017). De forma semelhante, *Salvinia minima* foi capaz de acumular Cu até 6,96 mg/g de peso seco quando exposta a 80 µmol/L de CuSO₄ por 96 horas. Apesar desse acúmulo, a exposição ao cobre resultou em estresse fisiológico mais severo em comparação ao Zn, afetando o potencial de crescimento e a integridade da membrana celular (Carrillo-Niquete et al., 2022).

Esses estudos destacam a variabilidade no acúmulo de Cu entre diferentes espécies de samambaias. Enquanto algumas, como *P. melanocaulon* e espécies de *Salvinia*, exibem acúmulo significativo, outras, como *A. rivularioides*, apresentam capacidade limitada. Essa variabilidade ressalta a importância da seleção de espécies nos esforços de fitorremediação voltados para ambientes contaminados por Cu (Křibek et al., 2011). Assim, *A. rivularioides* demonstra uma habilidade limitada para acumular Cu, conforme evidenciado por valores de BAC consistentemente abaixo de 1 em vários períodos de amostragem. Essa característica sugere que, embora a espécie consiga absorver Cu, não o faz em um grau que a classifique como hiperacumuladora, limitando, portanto, sua utilidade em aplicações de fitorremediação para ambientes contaminados por Cu.

Os valores de BACs para K em *A. rivularioides* apresentam valores notavelmente altos ao longo dos períodos de amostragem, atingindo o pico de 417,876 em C5. Essa absorção excepcional ressalta a capacidade da planta de acumular K, um macronutriente essencial vital para diversos processos fisiológicos. A tendência observada — uma diminuição no BAC de C1 a C4, seguida por um aumento significativo em C5 — sugere que fatores externos, como a disponibilidade de potássio no solo influenciada por práticas de fertilização, podem desempenhar um papel fundamental na modulação do acúmulo de K. Pesquisas sobre *Dicranopteris linearis* (samambaias comuns em regiões subtropicais úmidas e tropicais) revelaram que fitólitos podem ocluir K, que se torna disponível após a dissolução dos fitólitos, especialmente em condições como a queima, comum na agricultura de corte. Esse mecanismo não apenas auxilia na reciclagem de nutrientes, mas também melhora a fertilidade do solo nesses sistemas agrícolas (Tran et al., 2018).

O aumento substancial no BAC observado em C5 pode ser atribuído a ciclos de fertilização que elevam os níveis de K no solo. Estudos de longo prazo em solos tropicais demonstraram que a fertilização consistente com K pode aumentar a disponibilidade tanto de reservas de K trocável quanto de não trocável no solo, influenciando, assim, a absorção pelas plantas (Firmano et al., 2020). Além disso, o papel do K nas respostas das plantas ao estresse não pode ser negligenciado. A nutrição adequada com K tem sido associada à melhora da tolerância a estresses abióticos, como seca e salinidade, por meio da modulação da condutância estomática e do equilíbrio osmótico. No contexto de *A. rivularioides*, o elevado BAC em C5 também pode refletir uma resposta adaptativa às condições ambientais prevalentes durante esse período. Portanto, os altos valores de BAC para K em *A. rivularioides*, particularmente o pico em C5, destacam a proficiência da espécie em acumular esse nutriente essencial. Esse acúmulo provavelmente é influenciado por uma combinação de necessidade fisiológica e fatores externos, como a disponibilidade de K no solo impulsionada por práticas de fertilização. Compreender essas dinâmicas é crucial para otimizar estratégias de manejo de nutrientes, especialmente em ecossistemas onde as samambaias desempenham um papel ecológico significativo.

Os valores de BAC para Mg em *A. rivularioides* excedeu consistentemente 1 em todos os períodos de amostragem, variando de 4,428 a 5,664. Esses valores ressaltam a robusta capacidade da espécie de absorver e acumular Mg, refletindo seu papel essencial nos processos fisiológicos das plantas, notadamente na fotossíntese

e em atividades enzimáticas. Estudos comparativos em outras espécies de samambaias corroboram esses achados. Por exemplo, pesquisas com *Dryopteris filix-mas* revelaram concentrações de Mg em frondes jovens variando de 0,18% a 0,21%, indicando uma absorção estável de Mg em diferentes populações. Da mesma forma, uma investigação com seis espécies de samambaias ao longo de um gradiente de elevação tropical, incluindo *Adiantum humile* e *Maxonia apiifolia*, demonstrou variações interespecíficas e intraespecíficas significativas no teor foliar de Mg. Notavelmente, as concentrações de Mg tenderam a diminuir com a elevação em certas espécies, sugerindo que fatores ambientais influenciam o acúmulo de Mg (Khan et al., 2024; Salazar et al., 2021). Além disso, condições ambientais, como intensidade luminosa, também impactam o acúmulo de Mg. Um estudo com quatro espécies de samambaias comestíveis (*Matteuccia struthiopteris* (L.) Todaro (MS), *Athyrium multidentatum* (Doll.) Ching (AM), *Osmunda cinnamomea* (L) var. *asiatica* Fernald (OCA) e *Pteridium aquilinum* (L.) Kuhn var. *latiusculum* (Desy.) Underw. ex Heller (PAL)) constatou que sombreamento moderado (8% da luz solar plena) levou ao maior teor de Mg, implicando que a disponibilidade de luz modula a absorção mineral. Além disso, características do solo, incluindo pH, capacidade de troca catiônica e teor de matéria orgânica, afetam significativamente a disponibilidade e a absorção de Mg. Por exemplo, solos ácidos (pH < 6,0) podem reduzir a solubilidade do Mg, limitando sua acessibilidade às plantas (Wang et al., 2020). Outras evidências de Liao et al. (Liao et al., 2020) mostraram respostas diferenciais na absorção de Mg entre três espécies de *Adiantum* com base em seu comportamento calcícola (preferência por cálcio) ou calcífugo (evitação de cálcio). O estudo indicou que a química do solo, especialmente a disponibilidade de cálcio e magnésio, afeta diretamente as concentrações desses elementos nos tecidos das samambaias. Isso ressalta a influência da preferência pelo substrato e da adaptação ecológica na determinação da capacidade de acúmulo de Mg.

Os valores elevados de BAC para Mg em *A. rivularioides* estão em consonância com os padrões observados em outras espécies de samambaias, destacando a importância do Mg na fisiologia dessas plantas. Fatores ambientais, incluindo altitude, intensidade luminosa e propriedades do solo, juntamente com mecanismos fisiológicos, influenciam coletivamente o acúmulo de Mg. Compreender essas interações é crucial para elucidar a dinâmica dos nutrientes em samambaias e seu potencial aplicação em contextos ecológicos e de fitorremediação.

O BAC para Mn em *A. rivularioides* apresentou um declínio notável ao longo dos sucessivos períodos de amostragem. Inicialmente, em C1, o BAC estava significativamente elevado em 2,082, indicando absorção substancial de Mn. No entanto, nos períodos subsequentes, os valores de BAC diminuíram para abaixo de 1, sugerindo uma capacidade reduzida de acúmulo ou de biodisponibilidade de Mn ao longo do tempo.

Esse padrão está de acordo com os achados de Křibek et al. (2011) (Křibek et al., 2011), que investigaram a absorção de metais em *Pteris vittata* e *Cyperus involucratus* crescendo em rejeitos ricos em Cu e Co, na região do *Zambian Copperbelt*. O estudo revelou que, apesar das altas concentrações de metais como Cu e Co no substrato, as concentrações de Mn nas frondes de *P. vittata* permaneceram baixas e comparáveis às de plantas comuns. Isso sugere que *P. vittata* pode possuir mecanismos de exclusão ou de evitação para regular a absorção de Mn, especialmente em ambientes com altas concentrações de metais (Liao et al., 2020).

De forma semelhante, Fačkovcová et al. (2020) (Fačkovcová et al., 2020) examinaram a absorção de elementos-traço na samambaia aquática *Azolla filiculoides* após aplicação de curto prazo de destilado de madeira de castanheiro. Seus resultados indicaram que *A. filiculoides* apresentou acúmulo limitado de Mn, mesmo quando exposta a soluções contendo diversos elementos-traço. Isso reforça ainda mais a noção de que certas espécies de samambaias possuem mecanismos inerentes para regular a absorção de Mn, prevenindo o acúmulo excessivo.

Em contraste, outros estudos demonstraram que alguns macrófitos aquáticos podem acumular quantidades significativas de Mn. Por exemplo, pesquisas com *Spirodela polyrhiza* mostraram que essa espécie pode acumular concentrações de Mn de até 17,062 mg/g em peso seco, indicando alta tolerância e capacidade de acúmulo. No entanto, esse acúmulo esteve associado a reduções no teor de clorofila e no crescimento, destacando potenciais efeitos fitotóxicos em níveis elevados de Mn (Lizieri; Aguiar; Kuki, 2011).

O declínio observado no BAC de Mn em *A. rivularioides* ao longo do tempo pode ser atribuído a diversos fatores. Primeiramente, o BAC inicial elevado pode ter resultado de maior disponibilidade de Mn no solo durante o primeiro período de amostragem. Como o Mn é um micronutriente essencial para vários processos fisiológicos das plantas, sua absorção é rigidamente regulada. Com o tempo, à medida que as necessidades de Mn da planta são atendidas ou que a disponibilidade de Mn

no solo diminui, a absorção pode reduzir-se, levando a valores mais baixos de BAC. Em segundo lugar, fatores ambientais como pH do solo, condições redox e teor de matéria orgânica podem influenciar a disponibilidade de Mn. Em solos ácidos ou sob condições anaeróbicas, o Mn torna-se mais solúvel e disponível para absorção pelas plantas. Portanto, mudanças nas condições do solo ao longo do tempo poderiam afetar a biodisponibilidade de Mn e, conseqüentemente, seu acúmulo nos tecidos vegetais.

A diminuição temporal no BAC de Mn observada em *A. rivularioides* reflete a complexa interação entre a regulação fisiológica da planta e os fatores ambientais que influenciam a disponibilidade de Mn. Compreender essas dinâmicas é crucial para avaliar o papel das samambaias no ciclo biogeoquímico de micronutrientes e seu potencial de aplicação em estratégias de fitorremediação.

O BAC para níquel (Ni) em *A. rivularioides* apresentou considerável variabilidade entre os períodos de amostragem, com todos os valores superiores a 1 e atingindo o pico de 6,574 no período inicial (C1). Esse padrão sugere uma capacidade pronunciada de absorção de Ni, potencialmente influenciada pelo enriquecimento natural do solo ou por aportes antrópicos.

Estudos comparativos reforçam essas observações. Fačkovcová et al. (2020) (Fačkovcová et al., 2020) investigaram a samambaia aquática *Azolla filiculoides* e relataram acúmulo significativo de Ni após a exposição ao destilado de madeira de castanheiro (ácido pirolenhoso) utilizado na agricultura. O estudo destacou a capacidade de *A. filiculoides* em remover Ni de soluções aquosas, atingindo eficiências de remoção de até 70% em 10 dias. Isso evidencia o potencial da espécie em aplicações de fitorremediação (Fačkovcová et al., 2020). Além disso, pesquisas com *Pteridium aquilinum* revelaram que as concentrações de Ni em frondes eram pelo menos duas vezes maiores que as de Cr, indicando uma maior translocação de Ni para os tecidos aéreos. Isso sugere que *P. aquilinum* não emprega mecanismos de exclusão para Ni, permitindo um acúmulo substancial nas partes aéreas (Kubicka et al., 2015).

Os valores elevados de BAC observados em *A. rivularioides* podem ser atribuídos a diversos fatores. Primeiramente, o Ni é um micronutriente essencial envolvido em vários processos fisiológicos das plantas, incluindo a atividade da urease. No entanto, o excesso de Ni pode ser tóxico, tornando necessários mecanismos de absorção regulada. Em segundo lugar, fatores ambientais como pH

do solo, teor de matéria orgânica e presença de íons competidores podem influenciar a disponibilidade e a absorção de Ni. Atividades antrópicas, como emissões industriais e a aplicação de fertilizantes contendo Ni, também podem contribuir para o aumento dos níveis de Ni no solo.

Portanto, os valores consistentes de BAC acima de 1 para Ni em *A. rivularioides*, com um pico notável no período inicial de amostragem, refletem a capacidade da espécie de acumular Ni. Esse acúmulo é influenciado tanto por exigências fisiológicas quanto por fatores ambientais. Compreender essas dinâmicas é crucial para avaliar o papel das samambaias no ciclo biogeoquímico do Ni e seu potencial de aplicação em estratégias de fitorremediação.

Os valores de BAC para o fósforo em *A. rivularioides* apresentou uma tendência ascendente consistente ao longo dos períodos de amostragem, aumentando de 19,272 em C1 para 29,783 em C5. Esse padrão indica um acúmulo ativo e sustentado de fósforo pela planta ao longo do tempo. Estudos comparativos em outras espécies de samambaias fornecem informações sobre esse comportamento de acúmulo. Liao et al. (2020) (Liao et al., 2020) investigaram o desempenho de crescimento e as concentrações de elementos em três espécies de *Adiantum* — *A. capillus-veneris* f. *dissectum*, *A. malesianum* e *A. flabellulatum* — em solos calcários, ácidos e mistos. Os resultados revelaram que as espécies calcícolas (*A. capillus-veneris* f. *dissectum* e *A. malesianum*) apresentaram maiores concentrações de P nas folhas e maiores taxas relativas de crescimento quando cultivadas em solos calcários em comparação aos solos ácidos. Isso sugere que essas espécies desenvolveram mecanismos adaptativos para absorver e acumular P de forma eficaz em ambientes onde ele está mais disponível (Liao et al., 2020).

O aumento dos valores de BAC para P em *A. rivularioides* (Tabela 12) pode ser atribuído a diversos fatores. Primeiramente, o fósforo é um macronutriente essencial envolvido em funções-chave das plantas, como transferência de energia, transdução de sinais e síntese de ácidos nucleicos. À medida que a planta cresce, sua demanda por fósforo aumenta, o que pode levar a mecanismos aprimorados de absorção (Liao et al., 2020). Em segundo lugar, fatores ambientais como disponibilidade de P no solo, pH e atividade microbiana podem influenciar sua absorção. Por exemplo, em solos calcários com pH mais elevado, a disponibilidade de P pode ser limitada devido à precipitação com Ca; entretanto, certas espécies vegetais desenvolveram estratégias para mobilizar e absorver P nessas condições.

O aumento observado no BAC de P em *A. rivularioides* ao longo do tempo reflete a estratégia ativa de acúmulo da planta para atender às suas necessidades fisiológicas. Esse comportamento é consistente com os achados em outras espécies de samambaias e ressalta a importância do P para o crescimento e desenvolvimento dessas plantas. Compreender esses padrões de acúmulo pode orientar estudos ecológicos e potenciais aplicações em fitorremediação e manejo da fertilidade do solo.

O BAC para Pb em *A. rivularioides* apresentou um pico pronunciado durante o período inicial de amostragem (C1), atingindo o valor de 10,785. Isso indica um acúmulo significativo de Pb nesse estágio. No entanto, nos períodos subsequentes (C3, C4 e C5), os valores de BAC caíram para zero, sugerindo que o chumbo já não estava disponível para absorção ou que as condições ambientais — como pH do solo ou mobilidade do metal — haviam mudado. Esse padrão implica que a planta acumulou chumbo durante C1, mas cessou a absorção ou possivelmente o liberou nos períodos seguintes, em consonância com observações de outros estudos sobre bioacumulação de chumbo em plantas. Corroborando isso, Fačkovcová et al. (2020) (Fačkovcová et al., 2020) investigaram a absorção de elementos-traço na samambaia aquática *Azolla filiculoides* após aplicação de curto prazo de destilado de madeira de castanheiro. Os resultados revelaram que *A. filiculoides* apresentou acúmulo significativo de Pb, com eficiências de remoção aumentando ao longo do tempo e atingindo até 70% após 10 dias de exposição (Fačkovcová et al., 2020). Esse estudo evidencia a capacidade de certas espécies de samambaias de acumular Pb em condições específicas. Além disso, pesquisas com *Athyrium yokoscense* demonstraram sua notável habilidade de tolerar e acumular chumbo. Kamachi et al. (2005) (Kamachi et al., 2015) relataram que gametófitos de *A. yokoscense* acumularam concentrações de Pb de até 23.000 mg/kg quando cultivados em soluções contendo 2 mg/L de acetato de chumbo durante três semanas. Esse acúmulo foi localizado principalmente nas paredes celulares, sugerindo um mecanismo de sequestro que impede o Pb de interferir no metabolismo celular (Kamachi et al., 2005).

O declínio observado no BAC de Pb em *A. rivularioides* (Tabela 12) ao longo do tempo pode ser atribuído a vários fatores. Primeiramente, o alto BAC inicial pode ter resultado de uma maior disponibilidade de Pb no solo durante o primeiro período de amostragem, possivelmente devido a aportes antrópicos recentes ou a distúrbios ambientais. Com o passar do tempo, o Pb pode ter se tornado menos biodisponível devido a processos como adsorção às partículas do solo, precipitação ou alterações

no pH do solo, que podem reduzir a solubilidade do Pb. Em segundo lugar, a planta pode ativar mecanismos fisiológicos para limitar a absorção de Pb ou translocar o Pb acumulado para tecidos mais velhos, reduzindo, assim, sua concentração em partes em crescimento ativo.

O padrão temporal de acúmulo de Pb em *A. rivularioides*, caracterizado por um alto BAC inicial seguido de um declínio até zero, reflete a complexa interação entre a disponibilidade ambiental de Pb e as respostas fisiológicas da planta. Compreender essas dinâmicas é crucial para avaliar o potencial das samambaias em estratégias de fitorremediação voltadas à mitigação da contaminação por Pb em diversos ecossistemas.

Os valores de BAC para S na espécie de samambaia estudada apresentaram níveis consistentemente elevados em todos os períodos de amostragem, variando de 18,659 em C2 a 28,633 em C5. Essa elevação persistente indica um acúmulo substancial e sustentado de enxofre pela samambaia, sugerindo tanto necessidade fisiológica quanto disponibilidade ambiental.

O enxofre é um macronutriente essencial envolvido em funções críticas das plantas, incluindo a síntese de aminoácidos (como cisteína e metionina), vitaminas e cofatores. Ele também desempenha um papel fundamental na formação da glutathione, um antioxidante-chave que protege as plantas contra o estresse oxidativo. Os altos valores de BAC observados podem refletir a demanda metabólica da samambaia por enxofre, particularmente em condições de estresse ou em ambientes com disponibilidade flutuante desse elemento.

Estudos mostraram que certas espécies de samambaias, como *Pteris vittata* e *Adiantum capillus-veneris*, aumentam a assimilação de enxofre quando expostas ao arsênio, levando a uma maior produção de grupos sulfidril (-SH) que auxiliam nos processos de desintoxicação. Esse mecanismo adaptativo ressalta a importância do enxofre nas respostas ao estresse e nas vias de detoxificação das samambaias (Li, 2009).

Além disso, pesquisas indicam que as samambaias podem acumular concentrações mais elevadas de sulfato (SO_4^{2-}) em comparação às angiospermas, possivelmente devido a diferenças na utilização de nitrogênio e nas capacidades de síntese proteica. Esse acúmulo pode ser uma estratégia para armazenar enxofre para futuras necessidades metabólicas ou para lidar com fatores estressantes ambientais (Zhang et al., 2023a).

Portanto, os valores consistentemente altos de BAC para enxofre na espécie *A. rivularioides* estudada destacam os eficientes mecanismos de absorção e assimilação de enxofre da planta. Esses achados estão em consonância com a literatura existente sobre o metabolismo de enxofre em samambaias e enfatizam a relevância desse elemento em seus processos fisiológicos e de resposta ao estresse.

Inicialmente, em C1, o alto valor de BAC (>10) indica acúmulo significativo de Se pela espécie de samambaia. No entanto, a partir de C2, observa-se uma diminuição progressiva, atingindo zero em C4 e apenas um pequeno aumento em C5. Essa dinâmica sugere que, após um período inicial de alta disponibilidade ou demanda fisiológica por Se, ocorreu um declínio na absorção ou na disponibilidade ambiental do elemento. Estudos com *Pteris vittata*, uma samambaia bem conhecida por acumular selênio, apoiam essa observação. Em experimentos hidropônicos, verificou-se que *P. vittata* acumulou até 1.573 mg/kg de Se em suas raízes, com concentrações menores nas folhas. Sob condições de solo, os níveis de Se foram significativamente reduzidos, com valores máximos de 81 mg/kg nas folhas e 233 mg/kg nas raízes, indicando que o acúmulo de selênio é fortemente influenciado por sua disponibilidade ambiental (Feng et al., 2009). Além disso, a forma química do selênio no solo desempenha um papel crucial na absorção pelas plantas. O selenato (SeO_4^{2-}) é mais solúvel e, portanto, mais biodisponível do que o selenito (SeO_3^{2-}). Alterações nas condições do solo, como pH e potencial redox, podem modificar a predominância dessas formas, afetando, assim, a absorção de selênio pelas plantas (Montanari et al., 2023).

O declínio nos valores de BAC ao longo do tempo também pode refletir os mecanismos fisiológicos da planta para evitar a toxicidade por selênio. Em *P. vittata*, o aumento da exposição ao Se induz respostas antioxidantes, como maior atividade das enzimas catalase e peroxidase, até um limite, após o qual essas atividades diminuem, indicando um limite na capacidade de tolerância da planta (Li et al., 2024). Além disso, estudos recentes mostraram que o Se pode interagir de forma sinérgica com o acúmulo de arsênio em *P. vittata*. Por exemplo, Li et al. (2024) (Li et al., 2024) demonstraram que a aplicação foliar de selênio aumentou tanto o crescimento da planta quanto o acúmulo de arsênio, modulando a homeostase da glutathione e ativando antiportadores de arsenito, como o PvACR3. De forma semelhante, Dai et al. (2022) (Dai et al., 2022) observaram que a suplementação com selênio regulou positivamente genes responsáveis pela redução, transporte e sequestro de arsênio,

aumentando sua absorção em *P. vittata*. Embora esses estudos se concentrem no arsênio, eles fornecem fortes evidências da influência do selênio em processos fisiológicos e metabólicos mais amplos, que podem afetar tanto seu acúmulo quanto o de outros elementos.

De acordo com os resultados acima, os dados indicam que as samambaias são capazes de acumular selênio, particularmente quando ele está prontamente disponível no ambiente. No entanto, esse acúmulo é regulado por fatores ambientais (por exemplo, especiação de Se, condições do solo), bem como por mecanismos internos da planta para manter a homeostase e evitar a toxicidade. Essas características tornam as samambaias candidatas adequadas para a fitorremediação em ambientes contaminados por selênio, desde que as condições ambientais sejam favoráveis à absorção e ao acúmulo controlado.

Por fim, o BAC para Zn diminui ao longo do tempo, de 3,674 em C1 para 1,546 em C5, e mantém valores acima de 1 em todos os períodos, sugerindo que a planta inicialmente acumula zinco, mas a capacidade de acúmulo diminui com o tempo, provavelmente devido ao esgotamento do solo ou a mudanças na disponibilidade do metal. Esses valores indicam que as samambaias inicialmente acumulam quantidades significativas de zinco, com valores de BAC bem acima de 1, sugerindo uma absorção ativa. No entanto, ao longo do tempo, a capacidade de acúmulo diminui, possivelmente devido ao esgotamento do zinco no solo ou a mudanças na sua disponibilidade.

Estudos sobre *Dryopteris filix-mas* mostraram que essa espécie contém quantidades substanciais de minerais essenciais, incluindo zinco, que são influenciados por fatores ecológicos como a composição do solo e as condições ambientais. De forma semelhante, pesquisas sobre *Pteris vittata* demonstraram sua capacidade de acumular zinco em suas frondes, com concentrações chegando a até 737 mg/kg em condições de campo (An et al., 2006; Khan et al., 2024).

A diminuição observada nos valores de BAC ao longo do tempo também pode ser atribuída aos mecanismos de regulação fisiológica da planta para prevenir a toxicidade por metais. Como o Zn é um micronutriente essencial, as plantas evoluíram estratégias para manter a homeostase, ajustando a absorção e o armazenamento com base em sinais internos e externos. Embora o estudo de Montanari et al. (2023) (Montanari et al., 2023) se concentre principalmente no acúmulo de Se, ele destaca o conceito de busca de nutrientes (nutrient foraging) e estratégias de acúmulo nas

plantas, que podem ser análogas à absorção de zinco em samambaias.

A queda nos valores de BAC para zinco em *A. rivularioides* ao longo do tempo sugere uma fase inicial de acúmulo ativo seguida de uma redução, potencialmente devido a fatores ambientais e a mecanismos regulatórios internos. Compreender esses padrões é crucial para avaliar o papel das samambaias na fitorremediação e sua adaptabilidade a diferentes concentrações de metais no solo.

5.11 Fator de Contaminação (CF) e Índice de Carga de Poluição (PLI)

A avaliação da qualidade do solo nas margens do rio Santa Virgem foi aprofundada por meio do cálculo do Fator de Contaminação (CF) e do Índice de Carga de Poluição (PLI). Esses índices, apresentados na Tabela 13, foram determinados a partir da quantificação das concentrações de metais e metaloides nas amostras de solo, em comparação com seus respectivos valores de fundo para solos brasileiros.

O estudo abrangeu cinco períodos de amostragem (C1 a C5), compreendidos entre junho de 2019 e agosto de 2020, os quais refletem distintos estágios do calendário agrícola regional: pós-colheita do milho (C1 = 1º de junho de 2019), entressafra (C2 = 24 de agosto de 2019), pós-plantio da soja (C3 = 28 de dezembro de 2019), nova entressafra (C4 = 9 de abril de 2020) e pré-colheita do milho (C5 = 7 de agosto de 2020). Essa delimitação temporal é relevante, pois permite estabelecer relações diretas entre as práticas agrícolas e a variação dos níveis de contaminação registrados no solo.

O Fator de Contaminação (CF) constitui um indicador específico da intensidade de enriquecimento de cada elemento químico em relação ao seu valor natural de referência. Assim, valores mais elevados de CF sugerem uma maior contribuição antrópica ou alterações locais que favorecem a mobilidade e a concentração desses elementos no solo. Por sua vez, o Índice de Carga de Poluição (PLI) integra os diferentes CFs em um único parâmetro, sintetizando o grau global de contaminação da área estudada. Esse índice é particularmente útil em estudos ambientais porque permite identificar, de forma consolidada, se o solo tende a se manter em condições não poluídas, moderadamente poluídas ou fortemente impactadas.

A consideração dos períodos agrícolas distintos confere maior robustez à análise, uma vez que o manejo da terra e o uso de insumos agrícolas (fertilizantes,

corretivos e defensivos) variam conforme o ciclo produtivo. Assim, a aplicação de CF e PLI neste estudo fornece não apenas uma medida pontual da contaminação, mas também uma visão dinâmica e sazonal, capaz de associar picos de poluição a determinadas práticas agrícolas.

Dessa forma, os resultados apresentados na Tabela 13 oferecem subsídios para compreender como a interação entre processos naturais e atividades humanas molda o nível de contaminação nos solos da região de estudo. Além disso, permitem estabelecer uma base comparativa para futuros monitoramentos, reforçando a necessidade de estratégias de manejo sustentável voltadas à mitigação de impactos ambientais decorrentes da agricultura intensiva.

Tabela 13 - Elementos e cálculos do Fator de Contaminação (CF) e do Índice de Carga de Poluição (PLI) considerando as coletas realizadas entre C1 e C5.

Elementos	C1 (CF)	C2 (CF)	C3 (CF)	C4 (CF)	C5 (CF)
As	1,705	1,420	1,587	1,653	1,762
Ba	0,361	0,305	0,342	0,365	0,355
Ca	2,068	1,121	1,485	1,619	1,851
Co	1,280	0,899	0,699	0,826	1,217
Cr	0,432	0,328	0,307	0,332	0,358
Cu	0,488	0,416	0,411	0,490	0,448
K	0,638	0,670	0,833	1,063	0,349
Mg	3,296	3,664	3,785	3,723	4,070
Mn	2,931	1,596	1,309	1,379	1,725
Ni	0,339	0,287	0,263	0,164	0,205
P	299,342	210,569	254,198	312,359	325,989
Pb	0,633	0,441	0,514	0,505	0,511
S	0,039	0,029	0,034	0,038	0,034
Se	5,003	4,080	4,668	4,594	4,965
Zn	0,650	0,579	0,633	0,570	0,553
PLI	1,21	0,942	0,999	1,04	1,12

A análise dos valores do Fator de Contaminação (CF) permitiu classificar o solo das margens do rio Santa Virgem como moderadamente contaminado por arsênio (As), cálcio (Ca), cobalto (Co), potássio (K) e manganês (Mn), em diferentes períodos de amostragem. O As e o Ca mantiveram níveis de contaminação em todos os ciclos (C1–C5), enquanto o Co apresentou enriquecimento pontual nos períodos C1 e C4. Já o K destacou-se no período C3, associado ao pós-plantio da soja, sugerindo forte relação com a aplicação de fertilizantes potássicos. O Mn, por sua vez, apresentou contaminação persistente em todas as coletas, indicando maior

mobilidade geoquímica desse elemento no solo da região.

Adicionalmente, observou-se contaminação contínua por magnésio (Mg) e selênio (Se) ao longo de todo o monitoramento (C1–C5), reforçando o caráter cumulativo desses elementos no ambiente edáfico. O fósforo (P) merece destaque, apresentando valores de CF extremamente elevados em todos os períodos, o que o enquadra na categoria de altamente contaminante. Esse comportamento reforça a hipótese de aporte sistemático de fertilizantes fosfatados e revela risco potencial de transferência do excesso de P para o corpo hídrico, com possibilidade de desencadear processos de eutrofização.

Em contrapartida, elementos como bário (Ba), cromo (Cr), cobre (Cu), níquel (Ni), chumbo (Pb), enxofre (S), zinco (Zn), além de K (na maioria dos períodos) e Co (C2, C3 e C5), permaneceram com baixos valores de CF, o que indica que sua presença no solo está mais próxima dos níveis naturais de fundo, sem enriquecimento expressivo de origem antrópica.

No que se refere ao Índice de Carga de Poluição (PLI), verificou-se que os valores ultrapassaram a unidade (>1) nos períodos C1, C4 e C5, revelando que, nesses intervalos, o solo encontrava-se efetivamente poluído. Esses períodos coincidem com momentos estratégicos do ciclo agrícola — logo após a colheita (C1), na entressafra (C4) e na fase pré-colheita (C5) — sugerindo que o manejo do solo, associado ao uso intensivo de insumos, pode ter amplificado os níveis de contaminação.

De forma integrada, os resultados de CF e PLI evidenciam que o padrão de contaminação no solo da região não é homogêneo, mas sim condicionado tanto por práticas agrícolas específicas quanto por processos ambientais naturais, como variações hidrológicas e mobilidade diferencial dos elementos químicos. A persistência de altos valores para P, Ca, Mn e As indica a necessidade de monitoramento contínuo e de estratégias de mitigação, uma vez que esses elementos apresentam maior potencial de impacto ambiental.

5.12 Análise dos Fatores de Contaminação (CF) e Índice de Carga de Poluição (PLI)

A avaliação temporal da contaminação do solo na área de estudo, baseada

nos valores do Fator de Contaminação (CF) e do Índice de Carga de Poluição (PLI) (Tabela 13), revela variações distintas associadas tanto às atividades agrícolas quanto aos padrões sazonais ao longo dos cinco períodos de amostragem (C1 a C5).

O solo apresentou contaminação moderada para o arsênio (As) em todos os períodos (C1–C5), com valores de CF variando entre 1,420 e 1,762. De forma semelhante, cálcio (Ca), manganês (Mn) e magnésio (Mg) demonstraram contaminação de moderada a alta, sendo que o Mg apresentou valores de CF notavelmente elevados (de 3,296 em C1 a 4,070 em C5), sugerindo uma tendência de acúmulo ao longo do tempo. O selênio (Se) também manteve níveis consistentemente altos de contaminação ($CF > 4$ em todos os períodos), enquanto o fósforo (P) apresentou contaminação extremamente alta, com valores de CF sempre superiores a 200, atingindo o pico de 325,989 em C5. Em contraste, elementos como bário (Ba), cromo (Cr), cobre (Cu), níquel (Ni), chumbo (Pb), enxofre (S) e zinco (Zn) exibiram, em geral, baixos níveis de contaminação ($CF < 1$), com pequenas flutuações entre os períodos de coleta.

Um padrão temporal claro foi observado, correlacionando os níveis de contaminação com fases específicas do calendário agrícola. Os maiores valores de CF para diversos elementos (como P, Mg e Se) foram registrados em C3 (pós-plantio da soja: 28 de dezembro de 2019), C4 (período entre safras: 9 de abril de 2020) e C5 (pré-colheita do milho: 7 de agosto de 2020). Esses picos provavelmente refletem o uso de insumos agrícolas, incluindo fertilizantes e corretivos do solo. Por outro lado, os menores valores de CF foram observados em C2 (entressafra: 24 de agosto de 2019), o que sugere menor aporte de agroquímicos durante períodos de pousio ou rotação de culturas.

Os valores de PLI forneceram uma medida integrada da poluição geral do solo em relação a todos os metais analisados. Os períodos C1 (1,21), C4 (1,04) e C5 (1,12) apresentaram $PLI > 1$, indicando condições de solo poluído. O valor elevado em C1 pode refletir contaminação residual de ciclos agrícolas anteriores ou níveis basais de poluição. Em contraste, os valores de PLI para C2 (0,942) e C3 (0,999) permaneceram abaixo de 1, sugerindo que, durante a entressafra (C2) e logo após o plantio da soja (C3), a carga cumulativa de poluição foi menor. Isso está de acordo com a expectativa, visto que as aplicações de agroquímicos tendem a se intensificar após o plantio e próximo à fase de pré-colheita, o que se reflete no aumento do PLI em C4 e C5.

Esses achados são consistentes com relatórios prévios que associam os

ciclos agrícolas e o uso de fertilizantes às variações temporais nas concentrações de metais no solo (Alengebawy et al., 2021; Gunapala et al., 2025; Hu et al., 2023). Em particular, Hu et al. (2023) (Hu et al., 2023), em uma meta-análise de solos agrícolas periurbanos na China, observaram que a aplicação intensiva de fertilizantes foi responsável por picos sazonais nos níveis de metais pesados, especialmente após fases de plantio e adubação, com mais de 30% do acúmulo total de metais atribuídos a insumos agrícolas. Da mesma forma, Alengebawy et al. (2021) (Alengebawy et al., 2021) relataram que aplicações repetidas de fertilizantes e pesticidas aumentam significativamente a disponibilidade e mobilidade de metais, representando riscos ecológicos de longo prazo devido à contaminação cumulativa ao longo de múltiplos ciclos de cultivo.

É relevante destacar que muitos fertilizantes (Alengebawy et al., 2021; Guilherme et al., 2020; Gunapala et al., 2025; Hu et al., 2023; Pham et al., 2021) contêm metais pesados como cádmio (Cd), chumbo (Pb) e arsênio (As) como impurezas. Quando aplicados repetidamente ao longo das safras, especialmente sem alternância com culturas de baixo uso de insumos, esses metais podem se acumular progressivamente no solo. Com o tempo, esse acúmulo pode exceder os níveis de fundo e representar riscos ambientais e à saúde humana.

5.13 Avaliação de Risco à Saúde Humana por Metais Pesados

A estimativa do risco à saúde humana decorrente da presença de metais e metaloides foi conduzida por meio do cálculo da dose diária crônica (CDD), aplicada a dois cenários de exposição relevantes na região estudada: o contato dérmico com a água do rio Santa Virgem durante atividades recreativas (banho, natação e lavagem) e o contato direto com o solo das margens do rio. As equações utilizadas (Eq. 5 e Eq. 6) estão fundamentadas em modelos de avaliação de risco internacionalmente aceitos e os valores obtidos encontram-se detalhados nas Tabelas 14 e 15.

O delineamento metodológico considerou a concentração máxima registrada de cada metais pesados, de acordo com os dados apresentados nas Tabelas 4 (solo) e 6 (água). Essa abordagem conservadora buscou representar o pior cenário possível de exposição, aumentando a confiabilidade da avaliação de risco. Adicionalmente, os parâmetros adotados foram definidos para um indivíduo adulto, com peso corporal de 70 kg e período de exposição contínua de 30 anos, assegurando consistência com as

diretrizes utilizadas em estudos de toxicologia ambiental.

As coletas foram realizadas em cinco períodos distintos — C1 (1º de junho de 2019), C2 (24 de agosto de 2019), C3 (28 de dezembro de 2019), C4 (9 de abril de 2020) e C5 (7 de agosto de 2020) — os quais coincidem com diferentes fases do calendário agrícola e de uso recreativo do rio. Essa periodicidade é de particular importância, uma vez que a intensidade da atividade agrícola (plantio, colheita e entressafra) pode influenciar diretamente os níveis de contaminação ambiental, afetando, portanto, os potenciais riscos à saúde humana.

De modo geral, a inclusão simultânea da exposição pela água e pelo solo permite uma visão abrangente das rotas de contato humano com os contaminantes presentes no ecossistema. Enquanto a via aquática está associada principalmente a atividades recreativas, a exposição dérmica ao solo pode estar relacionada tanto a práticas recreativas quanto ao manejo agrícola na região. Esse duplo enfoque amplia a aplicabilidade do estudo, já que considera a realidade socioeconômica local, marcada pela sobreposição de usos do ambiente (lazer e produção agrícola).

Assim, a análise da CDD fornece não apenas uma estimativa quantitativa do risco individual, mas também subsídios para a compreensão das implicações ambientais e sociais da contaminação. A persistência de concentrações elevadas de determinados metais pesados em múltiplos períodos de coleta sugere que os moradores e frequentadores da região podem estar sujeitos a riscos crônicos de exposição, o que reforça a necessidade de estratégias de gestão integrada da qualidade do solo e da água.

Tabela 14 - A dose diária crônica (CDD: unidade mg/kg·dia) foi calculada para exposições dérmicas a metais pesados na água (Eq. 5).

Elementos	C1	C2	C3	C4	C5
As	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
Ba	0,005918	0,005030	0,005326	0,004438	0,004734
Ca	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
Co	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
Cr	0,000000	0,000000	0,000000	0,007692	0,000000
Cu	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
K	0,146041	0,158517	0,147984	0,156822	0,173369
Mg	0,340890	0,333919	0,370567	0,346862	0,362424
Mn	0,005918	0,003551	0,005326	0,003846	0,001479
Ni	0,000000	0,000000	0,000000	0,000592	0,000000
P	0,099999	0,096358	0,110313	0,104420	0,094101
Pb	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
S	0,231237	0,203205	0,193239	0,197851	0,197179
Se	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
Zn	0,001419	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000

Tabela 15 - A dose diária crônica (CDD: unidade mg/kg·dia) foi calculada para exposições dérmicas a metais pesados no solo (Eq. 6).

Elementos	C1	C2	C3	C4	C5
As	0,459628	0,383211	0,427548	0,445979	0,475015
Ba	0,070806	0,059826	0,067279	0,071696	0,069722
Ca	0,624333	0,338839	0,447651	0,488539	0,558743
Co	0,043340	0,030422	0,023655	0,027985	0,041100
Cr	0,037985	0,028868	0,026979	0,029138	0,031430
Cu	0,040297	0,034383	0,033905	0,040492	0,037055
K	0,192385	0,202287	0,251400	0,320586	0,105374
Mg	1,506843	1,677181	1,733417	1,704537	1,864860
Mn	1,554008	0,844992	0,693904	0,730113	0,914613
Ni	0,008482	0,007155	0,006578	0,004092	0,005123
P	0,867447	0,610197	0,736627	0,905169	0,944666
Pb	0,020256	0,014153	0,016457	0,016161	0,016367
S	0,192455	0,141795	0,167664	0,187459	0,167980
Se	0,023342	0,019010	0,021763	0,021427	0,023183
Zn	0,030853	0,027524	0,030033	0,027092	0,026312

5.14 Quociente de Perigo (HQ) e Índice de Perigo (HI)

A avaliação do risco não carcinogênico associado à exposição dérmica a metais e metaloides foi conduzida por meio do cálculo do Quociente de Perigo (HQ) e

do Índice de Perigo (HI), cujos valores estão apresentados nas Tabelas 14 e 15. O HQ foi estimado individualmente para cada elemento químico, a partir das doses diárias crônicas (CDD) derivadas de cenários de exposição dérmica à água (Tabela 16) e ao solo (Tabela 17), conforme a metodologia detalhada na Subseção 2.11.

Para a exposição à água, os parâmetros adotados incluíram: tempo médio diário de exposição (ET) de 7 horas, frequência de exposição (EF) de 60 dias por ano e duração da exposição (ED) de 30 anos, considerando um indivíduo adulto com peso corporal (BW) de 70 kg. O tempo de médio (AT), representando o período total de exposição para efeitos não carcinogênicos, foi definido em 10.950 dias, correspondendo a 30 anos de exposição contínua.

O HI foi calculado como a soma dos HQs individuais para todos os metais pesados presentes em um mesmo meio de exposição (solo ou água), refletindo o risco cumulativo não carcinogênico para adultos ao longo dos diferentes períodos de amostragem (C1 a C5). A abordagem adotada assume que os efeitos adversos associados a diferentes metais pesados em um mesmo meio de exposição são aditivos, o que permite uma avaliação mais realista da vulnerabilidade humana frente à exposição simultânea a múltiplos contaminantes.

Cabe destacar que, devido à ausência de valores de dose de referência (RfD) em diretrizes regulatórias, não foi possível calcular HQ e HI para os elementos Ba, Ca, K, Mg e S. Embora essa limitação metodológica não inviabilize a avaliação global do risco, recomenda-se cautela na interpretação dos resultados, uma vez que esses elementos podem contribuir para efeitos subclínicos ou interações sinérgicas ainda pouco documentadas na literatura.

A aplicação integrada de HQ e HI proporciona uma compreensão detalhada dos riscos não carcinogênicos associados à exposição dérmica em ambientes sujeitos a múltiplas fontes de contaminação, como os solos e águas marginais do rio Santa Virgem, e oferece subsídios para estratégias de monitoramento ambiental e gestão de riscos à saúde pública.

Tabela 16 - Quociente de Risco (HQ) e Índice de Risco (HI) para exposições dérmicas a metais pesados na água (Eq. 5).

Elementos	HQ (C1)	HQ (C2)	HQ (C3)	HQ (C4)	HQ (C5)
As	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ba	—	—	—	—	—
Ca	—	—	—	—	—
Co	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr	0,00	0,00	0,00	51,29	0,00
Cu	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K	—	—	—	—	—
Mg	—	—	—	—	—
Mn	246,58	147,96	221,96	160,27	61,64
Ni	0,00	0,00	0,00	29,59	0,00
P	5,00×10 ⁶	4,82×10 ⁶	5,52×10 ⁶	5,22×10 ⁶	4,70×10 ⁶
Pb	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
S	—	—	—	—	—
Se	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Zn	4,73	0,00	0,00	0,00	0,00
HI	5000251,31	4820147,96	5520,221,96	5220241,15	4700061,64

Tabela 17 - Quociente de Risco (HQ) para exposições dérmicas a metais pesados no solo (Eq. 6).

Elementos	HQ (C1)	HQ (C2)	HQ (C3)	HQ (C4)	HQ (C5)
As	153200	146933	16423	17433	18213
Ba	—	—	—	—	—
Ca	—	—	—	—	—
Co	150	98,5	73,68	87,6	141,88
Cr	9,18	7,74	7,57	7,87	7,68
Cu	8,95	7,47	7,48	8,75	7,79
K	—	—	—	—	—
Mg	—	—	—	—	—
Mn	301,11	164,53	129,83	140,22	181,74
Ni	58,75	49,11	45,52	28,65	35,55
P	2100	1053	1271	1561	1629
S	—	—	—	—	—
Se	7,20	5,22	6,30	6,23	7,04
Zn	0,44	0,32	0,34	0,31	0,30
Pb	1,78	1,25	1,42	1,39	1,41
HI	157837,42	148820,14	16858,57	19275,72	20025,39

5.15 Análise dos dados de Quociente de Perigo (HQ) e Índice de Perigo (HI)

5.15.1 Exposição Dérmica à Água

A Tabela 16 apresenta os valores do Quociente de Perigo (HQ) e do Índice de Perigo (HI) para exposição dérmica a metais pesados na água ao longo de cinco períodos de coleta. Os resultados revelam riscos não carcinogênicos extremamente elevados, principalmente devido ao fósforo (P), seguido por Mn, Cr, Ni e Zn em períodos específicos.

O fósforo apresentou os maiores valores de HQ, variando de $4,70 \times 10^6$ (C5) a $5,52 \times 10^6$ (C3). Esses valores excedem amplamente o limite aceitável de risco (HQ = 1), indicando uma exposição desproporcional ou possível inadequação na dose de referência (RfD) aplicada ao P em avaliações de exposição dérmica. É importante notar que a ausência de valores de RfD para certos elementos (ex.: Ba, Ca, K, Mg e S) é indicada por “—” na tabela, significando que o HQ não pôde ser calculado para essas substâncias devido à falta de dados toxicológicos de referência.

O manganês também apresentou HQs elevados em todos os períodos, variando de 61,64 (C5 – antes da colheita do milho) a 246,58 (C1 – pós-colheita do milho), representando o segundo maior contribuinte para o risco total. No período C4 (entressafra), tanto Cr quanto Ni exibiram HQs altos, de 51,29 e 29,59, respectivamente, sugerindo possíveis eventos sazonais ou relacionados às atividades agrícolas. O zinco também contribuiu para o risco no C1, com HQ de 4,73. Em contraste, As, Co, Cu, Pb e Se apresentaram HQ igual a 0 em todos os períodos, indicando ausência de risco dérmico significativo sob as condições atuais de exposição.

O risco cumulativo, representado pelo Índice de Perigo (HI), foi elevado em todos os períodos, variando de $4,70 \times 10^6$ (C5) a $5,52 \times 10^6$ (C3). Como valores de HI acima de 1 indicam potencial para efeitos adversos não carcinogênicos, os índices extremamente elevados observados em todos os períodos sugerem fortemente um risco significativo devido ao contato dérmico com água contaminada. Contudo, deve-se ressaltar que formas comuns de fósforo encontradas naturalmente na água e no solo, como os ortofosfatos, são geralmente consideradas seguras para contato dérmico em concentrações ambientais típicas. Até o momento, não há estudos que vinculem o fósforo aquático natural a irritações dérmicas em humanos (U.S.

Environmental Protection Agency, 2004). No entanto, compostos industriais ou ácidos fosfóricos são bem documentados como irritantes dérmicos em ambientes ocupacionais (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2020). Assim, embora o fósforo ambiental apresente risco dérmico mínimo, parâmetros locais da química da água (pH, especiação do fósforo) devem ser avaliados em análises de risco para descartar perigos específicos.

De modo semelhante, embora várias formas de manganês sejam solúveis em água, evidências atuais indicam que sua absorção dérmica é mínima. Assim, o contato com manganês via pele não é considerado uma via de exposição relevante para a população geral, e não há relatos de efeitos cutâneos adversos relevantes (Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR)).

Em relação ao cromo, Georgaki et al. (2023) (Georgaki et al., 2023) relataram que a exposição dérmica via contato com água apresenta baixo risco à saúde. Apesar disso, o cromo pode penetrar parcialmente na pele, especialmente se a barreira cutânea estiver comprometida, podendo interagir com células imunes dérmicas e desencadear respostas inflamatórias locais (Hagvall et al., 2021).

O níquel (Ni) tem papel mais relevante em toxicidade dérmica, devido à sua maior capacidade de penetrar a pele, principalmente em sais solúveis. Hagvall et al. (2021) demonstraram, por espectrometria de massa, que íons de níquel podem atravessar o estrato córneo e camadas mais profundas da epiderme, especialmente em pele danificada. Uma vez dentro da pele, os íons podem ligar-se a proteínas e células imunes, desencadeando processos de sensibilização que levam à dermatite alérgica de contato, uma das doenças cutâneas induzidas por metais mais comuns (Hagvall et al., 2021). Além disso, o estudo destacou que a extensão da absorção dérmica depende da forma química do níquel, da duração da exposição e da integridade da pele. Esses achados ressaltam a importância de considerar a exposição dérmica como uma via relevante nas avaliações de risco à saúde humana em ambientes contaminados por níquel.

Por fim, de acordo com a ATSDR (2005), a água e o solo ambientais, que contêm principalmente formas comuns de zinco, como íons Zn^{2+} e óxido de zinco (ZnO), apresentam risco dérmico mínimo em cenários típicos de exposição (Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 2005).

5.15.2 Exposição Dérmica ao Solo

A Tabela 17 apresenta os valores de HQ para exposição dérmica a metais pesados no solo em cinco períodos de coleta, bem como os respectivos valores de HI. Os períodos correspondem a diferentes fases agrícolas: C1 (pós-colheita do milho), C2 (entressafra), C3 (pós-plantio da soja), C4 (entressafra) e C5 (antes da colheita do milho).

Os resultados mostram HQs extremamente altos para As, especialmente em C1 (153.200) e C2 (146.933), indicando riscos não carcinogênicos críticos por contato dérmico com o solo. Mesmo no período de menor risco (C3), o As apresentou HQ de 16.423, ainda muito acima do limite de segurança.

O manganês também mostrou HQs elevados em todos os períodos (129,83 a 301,11). O cobalto apresentou HQs altos (73,68 a 150,00), contribuindo significativamente para o risco total.

Níquel apresentou HQs acima do limite seguro, especialmente em C1 (58,75) e C2 (49,11), enquanto o fósforo variou de 1053 (C2) a 2100 (C1).

Em contraste, Zn, Pb, Se, Cu e Cr apresentaram valores de HQ relativamente baixos, todos abaixo ou próximos de 10, indicando contribuições menores para o risco geral. No entanto, o Pb ultrapassou ligeiramente o limite de segurança em todos os períodos (HQ entre 1,25 e 1,78), sugerindo potencial preocupação devido à exposição crônica. Elementos como Ba, Ca, K, Mg e S não foram incluídos nos cálculos de HQ, sendo indicados por “—”, o que demonstra a ausência de valores de RfD dérmica, impedindo a estimativa de seus riscos associados.

O Índice de Perigo (HI), que representa a soma de todos os HQs, foi elevado em C1 (157.837,42) e C2 (148.820,14), impulsionado principalmente pelos níveis extremamente altos de As e Mn. Mesmo nos períodos de menor risco, como C3 (16.858,57) e C4 (19.275,72), o HI ultrapassa em muito o limite aceitável de 1, significando um risco consistente de efeitos não carcinogênicos em todos os eventos de amostragem. Em contraste, o estudo de Alharbi et al. (2025) (Alharbi et al., 2025), conduzido em solos agrícolas na região central da Arábia Saudita, relatou valores totais de HI abaixo de 1 para todos os grupos etários e para todos os elementos avaliados, indicando ausência de risco não carcinogênico significativo. A discrepância pode ser atribuída a fatores locais, tais como: tipo de solo, intensidade agrícola, uso de agroquímicos e características climatológicas.

Vários metais pesados encontrados em solos — incluindo cromo (Cr), arsênio (As), chumbo (Pb) e cobre (Cu) — apresentam potenciais riscos dérmicos à saúde, particularmente em áreas agrícolas ou industriais contaminadas. Entre esses, o arsênio (As) é notavelmente perigoso devido à sua capacidade de penetrar na pele e acumular-se nos tecidos. A exposição dérmica tem sido associada à hiperqueratose, distúrbios de pigmentação e efeitos carcinogênicos com exposição prolongada, conforme relatado pela Agency for Toxic Substances and Disease Registry (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2007).

O cromo (Cr), especialmente em sua forma hexavalente (Cr VI), pode permear a pele, particularmente quando a barreira está danificada. Uma vez absorvido, o Cr causa dermatite alérgica de contato. Georgaki et al. (2023) enfatizaram que, embora o risco por exposição dérmica seja relativamente menor do que por ingestão, ele não é negligenciável (Georgaki et al., 2023). Hagvall et al. (2021) também confirmaram a penetração do cromo na pele humana utilizando imagem por espectrometria de massas (Hagvall et al., 2021). De acordo com estudos, quando a pele humana entra em contato com o cromo, pequenas quantidades desse metal penetram no corpo (Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 2012).

A absorção dérmica de chumbo (Pb) é geralmente baixa, mas aumenta em caso de pele danificada ou exposição prolongada. O chumbo inorgânico (Pb) pode ser absorvido pelo contato dérmico, embora essa via seja consideravelmente menos eficiente que a inalação ou a ingestão — exceto em casos que envolvem o comportamento mão-boca (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2020). Embora a toxicidade dérmica aguda seja rara, a exposição repetida pode levar à irritação da pele ou a reações alérgicas em indivíduos sensíveis. Portanto, em ambientes com níveis elevados de Pb no solo, medidas de proteção e práticas de higiene são cruciais para reduzir o risco de efeitos adversos à saúde relacionados ao chumbo pela via dérmica (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2020; Wang et al., 2022).

O contato repetido com solos contaminados por cobre demonstrou provocar irritação na pele e respostas alérgicas. Carrillo-Niquete et al. (2022) (Carrillo-Niquete et al., 2022) e ATSDR (2004) destacam o potencial do Cu em induzir efeitos localizados quando a exposição dérmica é significativa (Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 2024a; Carrillo-Niquete et al., 2022). A exposição ocupacional ao cobre tem sido associada a casos documentados de irritação dérmica,

incluindo eczema nas mãos e dermatite de contato, particularmente entre indivíduos que manipulam fertilizantes à base de cobre, fungicidas, moedas e produtos de limpeza. Os sintomas relatados comumente incluem eritema, vesiculação e prurido, ressaltando o potencial do cobre como irritante cutâneo em contextos ocupacionais (Li et al., 2016).

O cobalto presente no solo representa riscos dérmicos potenciais, particularmente em ambientes ocupacionais ou contaminados. Embora o cobalto seja um elemento-traço essencial, o contato prolongado com a pele — especialmente com compostos solúveis de cobalto — pode levar a efeitos dermatológicos como dermatite alérgica de contato e reações irritativas. O contato dérmico com solos contaminados por cobalto pode ocorrer durante atividades agrícolas, recreativas ou industriais (Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 2024b; Mitra et al., 2022; Wang et al., 2022). Embora a absorção percutânea de cobalto seja geralmente baixa, estudos mostraram que sais solúveis de cobalto, como o cloreto de cobalto, podem penetrar a barreira cutânea, especialmente quando a pele está danificada ou ocluída (Anderson; Meade, 2014). Uma vez absorvidos, os íons de cobalto podem interagir com proteínas da pele, desencadeando dermatite alérgica de contato em indivíduos sensibilizados (Jeanne Duus Johansen; Peter J. Frosch; Jean-Pierre Lepoittevin (eds.), 2011).

Embora haja evidências epidemiológicas limitadas que relacionem o manganês no solo diretamente a doenças dérmicas disseminadas na população em geral, o potencial para irritação e sensibilização da pele não deve ser subestimado em ambientes de alta exposição, particularmente entre populações vulneráveis ou indivíduos com condições cutâneas pré-existent. De acordo com a Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), o manganês apresenta baixa permeabilidade dérmica, e há evidências limitadas que sustentem uma absorção significativa através da pele humana intacta. Como resultado, o contato dérmico com manganês geralmente não é considerado uma via importante de exposição para a população em geral em condições ambientais típicas (Ahlström et al., 2019).

Segundo Ahlström et al. (2019), o contato repetido ou prolongado da pele com níquel — particularmente em suas formas solúveis — pode desencadear sensibilização e provocar reações imunológicas caracterizadas por prurido, eritema e eczema (Chiou et al., 2014). A revisão destaca que mesmo exposições de baixa dose, como aquelas encontradas no contato com solo, joias ou ferramentas ocupacionais,

são suficientes para induzir ou agravar respostas alérgicas em indivíduos sensibilizados. Embora apenas uma pequena fração do níquel seja absorvida pela via dérmica, a exposição prolongada está associada a um aumento em alguns tipos de câncer (Agency for Toxic Substances and Disease Registry (US), 1997).

Entre as várias formas de fósforo, apenas o fósforo branco é classificado como agudamente tóxico para os seres humanos. Ele pode causar queimaduras dérmicas graves e toxicidade sistêmica após contato com a pele ou ingestão. Em contraste, compostos fosfatados comuns utilizados na agricultura — como o fosfato monoamônico (MAP) — não estão associados à toxicidade dérmica em condições ambientais normais (Agency for Toxic Substances and Disease Registry (US), 1997).

A avaliação da exposição dérmica deve distinguir os efeitos específicos de cada composto. Enquanto compostos de selênio, como o selenito de sódio, podem provocar dermatite alérgica em indivíduos expostos, confirmada por testes clínicos de contato (patch test) (Agency for Toxic Substances and Disease Registry; National Toxicology Program (ADT-SR & NTP), 2003) — esses efeitos estão tipicamente associados a exposições crônicas ou ocupacionais, em vez de contato rotineiro com solos contendo selênio. De forma semelhante, o zinco em sua forma comum no solo (óxido de zinco) é considerado seguro e não irritante para a pele (Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 2005). No entanto, o cloreto de zinco, um composto solúvel e cáustico, induz claramente irritação cutânea grave e alterações histopatológicas em modelos animais, exigindo cautela em ambientes onde tais formas possam estar presentes. Isso ressalta a importância de considerar tanto a especiação química dos elementos presentes no solo quanto o contexto da exposição — especialmente em zonas agrícolas ou industriais — ao avaliar o risco dérmico (Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 2005).

Esses resultados apontam para a necessidade urgente de estratégias de remediação e de uma regulamentação mais rigorosa da contaminação do solo na região, especialmente considerando a estreita relação entre a qualidade do solo e as atividades agrícolas. Além disso, a ausência de valores de RfD dérmica para vários elementos evidencia uma lacuna nos dados toxicológicos, exigindo pesquisas adicionais para possibilitar avaliações de risco mais abrangentes.

5.16 Risco Carcinogênico

A avaliação do risco carcinogênico associado à exposição dérmica a metais pesados concentrou-se em arsênio (As), chumbo (Pb) e cromo (Cr) presentes na água e no solo das margens do rio Santa Virgem. Para cada período de coleta (C1 a C5), foi calculado o Incremental Lifetime Cancer Risk total (ILCR_{total}), que representa o risco cumulativo ao longo da vida de um adulto exposto a esses contaminantes.

Inicialmente, o ILCR foi estimado separadamente para cada via de exposição: ILCR dermo/água, correspondente à soma dos ILCRs de As, Pb e Cr derivados da exposição à água, e ILCR dermo/solo, correspondente à soma dos ILCRs dos mesmos elementos via contato com o solo, conforme apresentado na Equação 8. O ILCR total para cada período de amostragem foi obtido pela soma das contribuições de ambas as vias de exposição, fornecendo uma visão integrada do risco carcinogênico cumulativo (Tabela 18).

Para a modelagem do risco, adotaram-se parâmetros de exposição representativos de um adulto: tempo médio de contato com a água de 7 horas por dia, frequência de exposição de 60 dias por ano, duração da exposição de 30 anos e peso corporal de 70 kg. O tempo de médio (AT) foi definido em 25.550 dias, equivalente a uma expectativa de vida de 70 anos, conforme recomendado para avaliação de carcinógenos, permitindo estimar o risco ao longo de toda a vida.

O ILCR_{total} reflete a soma das contribuições individuais de As, Pb e Cr em ambas as vias de exposição, evidenciando os períodos de maior potencial de risco carcinogênico. Essa abordagem integrada é particularmente relevante em regiões sujeitas a múltiplas pressões ambientais, incluindo práticas agrícolas intensivas e atividades recreativas no corpo hídrico, pois permite identificar momentos e vias de exposição mais críticos.

A análise detalhada do ILCR_{total} fornece subsídios para decisões de gestão ambiental e saúde pública, indicando a necessidade de monitoramento contínuo e de estratégias de mitigação direcionadas aos metais de maior risco, minimizando os efeitos adversos à saúde humana ao longo da vida.

Tabela 18 - Risco total incremental de câncer ao longo da vida (ILCR) por via de exposição.

Coletas	ILCRdermo/água	ILCRdermo/solo	ILCRtotal
C1	0,0078257	0,010248	0,0180737
C2	0,0081047	0,007966	0,0160707
C3	0,0081158	0,007784	0,0158998
C4	0,0080813	0,008318	0,0163993
C5	0,0079569	0,008959	0,0169159

5.17 Análise dos dados de Risco Carcinogênico

Os resultados para o risco carcinogênico obtidos revelam variações ao longo dos períodos de amostragem (Tabela 18), refletindo flutuações nas concentrações dos elementos analisados e em suas respectivas contribuições para o risco potencial de câncer ao longo da vida. Essa abordagem possibilita uma estimativa mais realista dos riscos à saúde humana resultantes da exposição simultânea a múltiplas matrizes ambientais, particularmente em áreas de uso misto, como as regiões periurbanas. Esses valores representam o Incremental Lifetime Cancer Risk (ILCR) para cada elemento em cada período de coleta. De acordo com as diretrizes da USEPA, valores de ILCR acima de 1×10^{-4} (0,0001) são considerados preocupantes para a saúde pública. Entretanto, como mostrado na Tabela 18, os valores totais de ILCR (ILCRtotal) — considerando a exposição dérmica a As, Pb e Cr tanto no solo quanto na água — ultrapassam 1×10^{-3} , indicando um nível muito elevado e inaceitável de risco de câncer.

Na região de intensa atividade agrícola ao redor do rio Santa Virgem, Brasil, mitigar a exposição dérmica ao arsênio (As), chumbo (Pb) e cromo (Cr) é vital devido aos elevados índices de risco (HI) identificados no solo e na água. Esses elementos, frequentemente introduzidos pelo uso prolongado de agroquímicos, representam riscos crônicos à saúde por meio do contato com a pele. Portanto, estratégias eficazes de mitigação incluem a fitorremediação com espécies hiperacumuladoras (por exemplo, *Pteris vittata*, *Amaranthus* spp.), emendas ao solo, como o biochar, e o uso consistente de equipamentos de proteção individual (EPIs) durante o trabalho de campo, ou a evitação do banho e do contato com solos de áreas contaminadas. Campanhas de saúde pública devem promover práticas de higiene para reduzir a exposição secundária. Além disso, o monitoramento regular e o tratamento da água de irrigação — especialmente quando os níveis de contaminantes excedem os padrões de saúde — são essenciais. Por fim, a implementação de controles

regulatórios e de diretrizes de qualidade do solo pode limitar a contaminação futura e proteger as populações rurais. Essas medidas são críticas para integrar a proteção da saúde pública às práticas agrícolas sustentáveis da região.

6 Conclusão

O presente estudo permitiu compreender, de maneira integrada, a dinâmica temporal da presença de metais pesados em solos agrícolas, samambaias nativas e águas superficiais em uma região periurbana localizada na fronteira Brasil–Paraguai, no período de 2019 a 2020. Os resultados evidenciaram concentrações elevadas e recorrentes de elementos como As, Se, Co, Mn, Cu e Zn, o que levanta preocupações justificadas acerca dos riscos ambientais e à saúde humana, sobretudo quando comparados a valores de referência estabelecidos por normas internacionais. Verificou-se que os maiores teores ocorreram nos períodos de pré e pós-colheita, especialmente nas fases de cultivo do milho, o que sugere efeito cumulativo do uso de insumos agrícolas e reforça a estreita relação entre práticas de manejo do solo e o enriquecimento de elementos-traço.

Nesse contexto, a utilização da espectroscopia por energia dispersiva (EDS) mostrou-se fundamental como etapa preliminar para a caracterização elementar das amostras, permitindo identificar os constituintes predominantes e, assim, direcionar com maior precisão as análises subsequentes por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). A aplicação do EDS assegurou a adequada seleção dos elementos a serem quantificados em maior detalhe, garantindo robustez metodológica e confiabilidade nos resultados obtidos ao longo do estudo.

A análise de componentes principais (PCA) contribuiu para a distinção de perfis de acumulação ao longo das campanhas de coleta, demonstrando a eficácia da espécie *Amauropelta rivularioides* como bioindicadora de contaminação local. Embora as concentrações de metais tóxicos na água superficial tenham permanecido, em sua maioria, abaixo dos limites de detecção, elementos nutrientes como K, Mg e P apresentaram padrões sazonais de enriquecimento, sendo particularmente preocupante o fósforo, cujos valores ultrapassaram os limiares estabelecidos pela USEPA, indicando risco potencial de eutrofização.

Os índices geoquímicos (Igeo, BAC, CF e PLI) confirmaram que os solos da área investigada apresentam contaminação moderada a severa para

alguns elementos, principalmente P, Mg, Se e As. Adicionalmente, as avaliações de risco à saúde (HQ, HI e ILCR) revelaram potenciais efeitos não carcinogênicos e carcinogênicos significativos, com valores de ILCR superiores aos limites aceitáveis, sobretudo em relação à exposição dérmica ao As, Pb e Cr. Esses achados reforçam a urgência na adoção de estratégias integradas de monitoramento e manejo ambiental.

Apesar da relevância dos resultados, algumas limitações devem ser reconhecidas. O monitoramento abrangeu apenas dois anos, o que restringe a detecção de tendências de longo prazo e de variabilidades interanuais. Embora o desenho amostral tenha sido consistente para um estudo exploratório, seria desejável a ampliação da representatividade espacial e uma resolução temporal mais refinada, de modo a captar com maior precisão a sazonalidade do acúmulo de elementos. Além disso, as estimativas de risco basearam-se em modelos de exposição padronizados, que podem não refletir integralmente os comportamentos populacionais locais e as particularidades da biodisponibilidade em solos tropicais.

Pesquisas futuras devem buscar superar essas limitações por meio de campanhas de coleta mais abrangentes, contemplando múltiplos ciclos de cultivo e diferentes contextos de uso do solo. A incorporação de análises avançadas de especiação química e biodisponibilidade permitirá refinar as estimativas de risco, enquanto o monitoramento ecotoxicológico de longo prazo poderá validar, de forma mais robusta, o papel bioindicador da samambaia *A. rivularioides*. Paralelamente, estudos socioambientais envolvendo comunidades locais são fundamentais para subsidiar a formulação de estratégias de mitigação direcionadas, promovendo práticas agrícolas que conciliem produtividade e segurança ambiental.

Em síntese, este trabalho oferece subsídios críticos para que órgãos ambientais implementem políticas baseadas em evidências, priorizem áreas contaminadas e fomentem a adoção de práticas de manejo agrícola mais sustentáveis em regiões periurbanas sensíveis ao longo da fronteira Brasil–Paraguai.

7 Referencias

ABRAHIM, G. M. S.; PARKER, Rob J. Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. *In*. 2008.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological Profile for Arsenic.** [S.l.: S.n.]. Disponível em: <<https://wwwn.cdc.gov/TSP/ToxProfiles/ToxProfiles.aspx?id=48&tid=15>>. Acesso em: 18 ago. 2025.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological Profile for Lead.** [S.l.: S.n.]. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp13.pdf>>. Acesso em: 18 ago. 2025.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). **Toxicological Profile for Zinc.** [S.l.: S.n.]. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp60.pdf>>. Acesso em: 29 ago. 2025.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). **Toxicological Profile for Chromium.** [S.l.: S.n.]. Disponível em: <<https://wwwn.cdc.gov/TSP/ToxProfiles/ToxProfiles.aspx?id=62&tid=17>>. Acesso em: 29 ago. 2025.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). **Toxicological Profile for Copper – October 2024.** [S.l.: S.n.]. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp132.pdf>>. Acesso em: 29 ago. 2025a.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). **ToxGuide for Cobalt – October 2024.** [S.l.: S.n.]. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/toxguides/toxguide-33.pdf>>. Acesso em: 29 ago. 2025b.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). **Toxicological Profile for Manganese (no documento, aparece como seção dentro do perfil de manganês).** [S.l.: S.n.]. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp151-c2.pdf>>. Acesso em: 29 ago. 2025.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY; NATIONAL TOXICOLOGY PROGRAM (ADT-SR & NTP). **Toxicological Profile for Selenium, Capítulo 3: Health Effects.** [S.l.: S.n.]. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp92-c3.pdf>>. Acesso em: 29 ago. 2025.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (US). **Toxicological Profile for White Phosphorus.** [S.l.: S.n.]. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK598124/>>. Acesso em: 29 ago. 2025.

AHLSTRÖM, Malin G. *et al.* Nickel allergy and allergic contact dermatitis: A clinical review of immunology, epidemiology, exposure, and treatment. **Contact Dermatitis**, v. 81, n. 4, p. 227-241, 9 out. 2019.

A.K. IBRAHIM; H. YAKUBU; M.S. ASKIRA. Assessment of Heavy Metals Accumulated in Wastewater Irrigated Soils and Lettuce (*Lactuca sativa*) in Kwadon, Gombe State Nigeria. **American-Eurasian J. Agric. & Environ. Sci**, v. 14, p. 502-508, 1 jan. 2014.

ALENGEBAWY, Ahmed *et al.* Heavy Metals and Pesticides Toxicity in Agricultural Soil and

Plants: Ecological Risks and Human Health Implications. **Toxics**, v. 9, n. 3, p. 42, 25 fev. 2021.

ALHARBI, Talal *et al.* Evaluation of health risks and heavy metals toxicity in agricultural soils in Central Saudi Arabia. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 197, n. 4, p. 419, 18 mar. 2025.

ALLOWAY, B. J. **Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and Their Bioavailability**. 3rd edition ed. *[S.l.: S.n.]*. Dordrecht, Netherlands, 2013a.

ALLOWAY, Brian J. Sources of Heavy Metals and Metalloids in Soils. *In. [S.l.: S.n.]*.

ALLOWAY, Brian J.; JACKSON, Andrew P.; MORGAN, Hilary. The accumulation of cadmium by vegetables grown on soils contaminated from a variety of sources. **Science of the Total Environment**, The, v. 91, n. C, 1990.

AN, Zi-Zhuang *et al.* Zinc tolerance and accumulation in *Pteris vittata* L. and its potential for phytoremediation of Zn- and As-contaminated soil. **Chemosphere**, v. 62, n. 5, p. 796-802, fev. 2006.

ANDERSON, C. *et al.* **The Phytoremediation and Phytomining of Heavy metals. PACRIM COnference**, 1999.

ANDERSON, Stacey E.; MEADE, B. Jean. Potential Health Effects Associated with Dermal Exposure to Occupational Chemicals. **Environmental Health Insights**, v. 8s1, p. EHI.S15258, 17 jan. 2014.

ANDRADE, Guilherme Carvalho *et al.* Using native plants to evaluate urban metal pollution and appoint emission sources in the Brazilian Steel Valley region. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 31, n. 21, p. 30427-30439, 12 abr. 2024.

ANGON, Prodipto Bishnu *et al.* Sources, effects and present perspectives of heavy metals contamination: Soil, plants and human food chain. **Heliyon**, v. 10, n. 7, p. e28357, abr. 2024.

ATAFAR, Zahra *et al.* Effect of fertilizer application on soil heavy metal concentration. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 160, n. 1-4, p. 83-89, 5 jan. 2010.

AUGUSTO, Sofia; MÁGUAS, Cristina; BRANQUINHO, Cristina. Guidelines for biomonitoring persistent organic pollutants (POPs), using lichens and aquatic mosses - A review. **Environmental Pollution**, v. 180, p. 330-338, set. 2013.

BADAMASI, Hamza. Biomonitoring of Air Pollution Using Plants. 28 jan. 2017.

BAKER, A. J. M. METAL TOLERANCE. **New Phytologist**, v. 106, 1987.

BAKER, Alan J. M.; WHITING, Steven N. In search of the Holy Grail - A further step in understanding metal hyperaccumulation? **New Phytologist**, 2002.

BELZUNCE, María Jesús *et al.* Contaminants in sediments. *In. [S.l.: S.n.]*. p. 283-315.

BRASIL (OU INCRA COMO AUTOR INSTITUCIONAL, dependendo da sua preferência). **Mutirão leva atendimento a famílias do assentamento Itamarati em Ponta Porã (MS)**. *[S.l.: S.n.]*. Disponível em: <<https://www.gov.br/incra/pt-br/assuntos/noticias/mutirao-leva-atendimento-a-familias-do-assentamento-itamarati>>. Acesso em: 30 ago. 2025.

BRIGDEN, K.; STRINGER, R. &. SANTILLO, D. **Heavy metal and radionuclide contamination of fertilizer products and phosphogypsum waste produced by The Lebanese Chemical**

Company, Lebanon, 2002. [S.l.: S.n.].

BÜYÜKKILIÇ YANARDAĞ, Asuman. Heavy Metal Evaluation of Overused Commercial Fertilizers and Their Interactions with Soil Properties. **Journal of Agricultural Production**, v. 3, n. 2, 2022.

CAKAJ, A. *et al.* Common weeds as heavy metal bioindicators: a new approach in biomonitoring. **Scientific Reports**, v. 13, n. 1, 2023.

CAKAJ, Arlinda *et al.* Plants as effective bioindicators for heavy metal pollution monitoring. **Environmental Research**, v. 256, p. 119222, set. 2024a.

CAKAJ, Arlinda *et al.* Plants as effective bioindicators for heavy metal pollution monitoring. **Environmental Research**, v. 256, p. 119222, set. 2024b.

CAO, Congcong *et al.* Temporal Variation and Ecological Risk Assessment of Metals in Soil Nearby a Pb-Zn Mine in Southern China. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 15, n. 5, p. 940, 9 maio 2018.

CARRILLO-NIQUETE, Gerardo *et al.* Copper accumulation in the aquatic fern *Salvinia minima* causes more severe physiological stress than zinc. **BioMetals**, v. 35, n. 5, p. 1043-1057, 1 out. 2022.

CHEN, Haiyang *et al.* Contamination features and health risk of soil heavy metals in China. **Science of The Total Environment**, v. 512-513, p. 143-153, abr. 2015.

CHIOU, Yu-Hu *et al.* Nickel accumulation in lung tissues is associated with increased risk of p53 mutation in lung cancer patients. **Environmental and Molecular Mutagenesis**, v. 55, n. 8, p. 624-632, 8 out. 2014.

CLAVERIA, Rene Juna R. *et al.* *Pteris melanocaulon* Fée is an As hyperaccumulator. **Chemosphere**, v. 236, 2019.

CLÓVIS CLENIO DIESEL SENGHER LUIS MARIA BONNECARRÈRE SANCHEZ MARIA BEATRIZ GONÇALVES PIRES JOÃO KAMINSKI. **Teores minerais em pastagens do Rio Grande do Sul. II. Sódio, enxofre, zinco, cobre, ferro e manganês**. 1. ed. Rio Grande do Sul: Embrapa Pesquisa agropecuária brasileira, 1997. v. 32

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). e.g., **Resolução CONAMA nº 001/1986**. [S.l.: S.n.] Disponível em: <https://conama.mma.gov.br/?option=com_sisconama&task=arquivo.download&id=450>. Acesso em: 27 ago. 2025.

COSTA, Christine; LIA, Frederick. Temporal Variations of Heavy Metal Sources in Agricultural Soils in Malta. **Applied Sciences**, v. 12, n. 6, p. 3120, 18 mar. 2022.

DAI, Zhi-Hua *et al.* Selenium Increased Arsenic Accumulation by Upregulating the Expression of Genes Responsible for Arsenic Reduction, Translocation, and Sequestration in Arsenic Hyperaccumulator *Pteris vittata*. **Environmental Science & Technology**, v. 56, n. 19, p. 14146-14153, 4 out. 2022.

DE LA TORRE, Joseph Benjamin B. *et al.* Copper uptake by *Pteris melanocaulon* Fée from a Copper-Gold mine in Surigao del Norte, Philippines. **International Journal of Phytoremediation**, v. 18, n. 5, p. 435-441, 3 maio 2016.

DHERI, G. S.; BRAR, M. S.; MALHI, S. S. Heavy-metal concentration of sewage-contaminated

water and its impact on underground water, soil, and crop plants in alluvial soils of northwestern India. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 38, n. 9-10, 2007.

DIDIER, J. B. Haman *et al.* Potentially toxic elements contamination in groundwater and human health risk assessment in the Mayo Bocki watershed, North Cameroon. **Arabian Journal of Geosciences**, v. 16, n. 8, p. 479, 19 ago. 2023.

DOS ANJOS, M. J. *et al.* Quantitative analysis of metals in soil using X-ray fluorescence. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 55, n. 7, p. 1189-1194, jul. 2000.

EL-RAMADY, Hassan R. *et al.* Selenium in Agriculture: Water, Air, Soil, Plants, Food, Animals and Nanoselenium. *In: [S.l.: S.n.]*. p. 153-232.

ESLAVA-SILVA, Felipe de Jesús; MUÑÍZ-DÍAZ DE LEÓN, María Eugenia; JIMÉNEZ-ESTRADA, Manuel. Pteridium aquilinum (Dennstaedtiaceae), a Novel Hyperaccumulator Species of Hexavalent Chromium. **Applied Sciences**, v. 13, n. 9, p. 5621, 3 maio 2023.

ESPINDOLA, Paulo Renato *et al.* Assessment of Metal(loid)s in Fern Amauropelta rivularioides (Fee), Soil, and River Water in a Peri-Urban Agriculture Area on the Brazil-Paraguay Border. **Urban Science**, v. 9, n. 8, p. 324, 18 ago. 2025.

FAČKOVCOVÁ, Zuzana *et al.* Uptake of Trace Elements in the Water Fern Azolla filiculoides after Short-Term Application of Chestnut Wood Distillate (Pyroligneous Acid). **Plants**, v. 9, n. 9, p. 1179, 11 set. 2020.

FAHIMAH, Nurul *et al.* Appraisal of pollution levels and non-carcinogenic health risks associated with the emergence of heavy metals in Indonesian community water for sanitation, hygiene, and consumption. **Emerging Contaminants**, v. 10, n. 3, p. 100313, set. 2024.

FEI, Shulang *et al.* Technological Innovations in Urban and Peri-Urban Agriculture: Pathways to Sustainable Food Systems in Metropolises. **Horticulturae**, v. 11, n. 2, p. 212, 17 fev. 2025.

FENG, Renwei *et al.* Effects of Se on the uptake of essential elements in Pteris vittata L. **Plant and Soil**, v. 325, n. 1-2, p. 123-132, 24 dez. 2009.

FERNANDES, Melina Ribeiro *et al.* Assessment of the Risk to Human Health and Pollution Levels Due to the Presence of Metal(loid)s in Sediments, Water, and Fishes in Urban Rivers in the State of Mato Grosso do Sul, Brazil. **Urban Science**, v. 9, n. 4, p. 114, 5 abr. 2025.

FERNANDO, Denise R. **Plant-Metal Interactions in the Context of Climate Change. Stresses**, 2022.

FILIPOVIC-TRAJKOVIC, Radmila *et al.* The potential of different plant species for heavy metals accumulation and distribution. **Journal of Food Agriculture and Environment**, v. 10, p. 959- 964., 1 jan. 2012.

FIRMANO, Ruan F. *et al.* Potassium Reserves in the Clay Fraction of a Tropical Soil Fertilized for Three Decades. **Clays and Clay Minerals**, v. 68, n. 3, p. 237-249, 1 jun. 2020.

FREITAS, F. *et al.* Accumulation of copper by the aquatic macrophyte Salvinia biloba Raddi (Salviniaceae). **Brazilian Journal of Biology**, v. 78, n. 1, p. 133-139, 10 jul. 2017.

FREITAS, H.; PRASAD, M. N. V.; PRATAS, J. Plant community tolerant to trace elements growing on the degraded soils of São Domingos mine in the south east of Portugal: Environmental implications. **Environment International**, v. 30, n. 1, 2004.

FUNK, Jennifer L.; AMATANGELO, Kathryn L. Physiological mechanisms drive differing foliar calcium content in ferns and angiosperms. **Oecologia**, v. 173, n. 1, p. 23-32, 16 set. 2013.

GAO, Guiping; ZENG, Hui; ZHOU, Qixing. Biomonitoring Atmospheric Pollution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Mosses. **Atmosphere**, v. 14, n. 1, p. 26, 23 dez. 2022.

GEORGAKI, Maria-Nefeli *et al.* Chromium in Water and Carcinogenic Human Health Risk. **Environments**, v. 10, n. 2, p. 33, 18 fev. 2023.

GOMES, Cristiane Heredia *et al.* Geochemical analyses of water and public health of the Mangueirão and Salso Streams in Caçapava do Sul, RS, Brazil. **Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 12, n. 5, p. 760, 23 ago. 2017a.

GOMES, Cristiane Heredia *et al.* Geochemical analyses of water and public health of the Mangueirão and Salso Streams in Caçapava do Sul, RS, Brazil. **Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 12, n. 5, p. 760, 23 ago. 2017b.

GONÇALVES, Deyvison Andrey Medrado *et al.* Geochemical Background for Potentially Toxic Elements in Forested Soils of the State of Pará, Brazilian Amazon. **Minerals**, v. 12, n. 6, p. 674, 27 maio 2022.

GOVERNO DO ESTADO DE MATO GROSSO DO SUL SECRETARIA DE ESTADO DE MEIO AMBIENTE E DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO-SEMADE. **Geoambientes da Faixa de Fronteira**. [S.l.: S.n.].

GUILHERME, Luiz Roberto Guimarães *et al.* Heavy Metals in P Fertilizers Marketed in Brazil: Is This a Concern in Our Agroecosystems? **SSRN Electronic Journal**, 2020.

GUMAELIUS, Luke *et al.* Arsenic hyperaccumulation in gametophytes of *Pteris vittata*. A new model system for analysis of arsenic hyperaccumulation. **Plant physiology**, v. 136, n. 2, p. 3198-3208, 2004.

GUNAPALA, Ruwanthika *et al.* Urban agriculture: A strategic pathway to building resilience and ensuring sustainable food security in cities. **Farming System**, v. 3, n. 3, p. 100150, jul. 2025.

GUPTA, N.; KHAN, D. K.; SANTRA, S. C. An Assessment of Heavy Metal Contamination in Vegetables Grown in Wastewater-Irrigated Areas of Titagarh, West Bengal, India. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 80, n. 2, p. 115-118, 29 fev. 2008.

GVENTSADZE, Giorgi *et al.* Impacts of Crop-Specific Agricultural Practices on the Accumulation of Heavy Metals in Soil in Kvemo Kartli Region (Georgia): A Preliminary Assessment. **Sustainability**, v. 16, n. 10, p. 4244, 17 maio 2024.

HAGHIGHIZADEH, Atoosa *et al.* Comprehensive analysis of heavy metal soil contamination in mining Environments: Impacts, monitoring Techniques, and remediation strategies. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 17, n. 6, p. 105777, jun. 2024.

HAGVALL, Lina *et al.* Skin permeation of nickel, cobalt and chromium salts in ex vivo human skin, visualized using mass spectrometry imaging. **Toxicology in Vitro**, v. 76, p. 105232, out. 2021.

HAKANSON, Lars. An ecological risk index for aquatic pollution control.a sedimentological approach. **Water Research**, v. 14, n. 8, 1980.

HARUNA, Samuel; NKONGOLO, Nsalambi. Tillage, Cover Crop and Crop Rotation Effects on

Selected Soil Chemical Properties. **Sustainability**, v. 11, n. 10, p. 2770, 15 maio 2019.

HASAN, Irteja. Water Quality Assessment: A Case Study of the Jhenai River in Bangladesh. **RA Journal Of Applied Research**, v. 04, n. 07, 12 jul. 2018.

HE, Yuan *et al.* Soil Microbial Communities Altered by Titanium Ions in Different Agroecosystems of Pitaya and Grape. **Microbiology Spectrum**, v. 10, n. 1, 2022.

HOUSSIONON, M. G. Karel *et al.* Environmental Heavy Metal Contamination from Electronic Waste (E-Waste) Recycling Activities Worldwide: A Systematic Review from 2005 to 2017. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 18, n. 7, p. 3517, 29 mar. 2021.

HU, Nai-Wen *et al.* Levels of heavy metal in soil and vegetable and associated health risk in peri-urban areas across China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 259, p. 115037, jul. 2023.

HUANG, Shao Wen; JIN, Ji Yun. Status of heavy metals in agricultural soils as affected by different patterns of land use. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 139, n. 1-3, 2008.

HUANG, Ying *et al.* Heavy metal pollution and health risk assessment of agricultural soils in a typical peri-urban area in southeast China. **Journal of Environmental Management**, v. 207, p. 159-168, fev. 2018.

IKSAN, Muhamad; ABA, La; KUSRINI, &. The Ability of Ferns to Accumulate Heavy Metals (Hg, Pb And Cd) In The Waters of The Gorontalo River. **International Journal of Applied Biology**, n. Vol. 3 No. 1 (2019): International Journal of Applied Biology, 29 jun. 2019.

IKSAN, Muhamad; ABA, La; KUSRINI, &. The Ability of Ferns to Accumulate Heavy Metals (Hg, Pb And Cd) In The Waters of The Gorontalo River.

INDRIOLO, Emily *et al.* A Vacuolar Arsenite Transporter Necessary for Arsenic Tolerance in the Arsenic Hyperaccumulating Fern *Pteris vittata* Is Missing in Flowering Plants . **The Plant Cell**, v. 22, n. 6, p. 2045-2057, 28 jul. 2010.

JAISHANKAR, Monisha *et al.* Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. **Interdisciplinary Toxicology**, v. 7, n. 2, p. 60-72, 1 jun. 2014.

JAPENGA, J. *et al.* A feasibility test to estimate the duration of phytoextraction of heavy metals from polluted soils. **International Journal of Phytoremediation**, v. 9, n. 2, 2007.

JÄRUP, Lars. Hazards of heavy metal contamination. **British Medical Bulletin**, v. 68, n. 1, p. 167-182, 1 dez. 2003.

JEANNE DUUS JOHANSEN; PETER J. FROSCHE; JEAN-PIERRE LEPOITTEVIN (EDS.). **Contact Dermatitis**. 5. ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011.

JIANG, Yanbin *et al.* Mosses Are Better than Leaves of Vascular Plants in Monitoring Atmospheric Heavy Metal Pollution in Urban Areas. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 15, n. 6, p. 1105, 29 maio 2018.

JOLLY, Yeasmin Nahar; ISLAM, Ashraful; AKBAR, Shawkat. Transfer of metals from soil to vegetables and possible health risk assessment. **SpringerPlus**, v. 2, n. 1, 2013.

JUNIOR, Ademir da Silva Alves *et al.* Monitoring of Metal(loid)s Using *Brachiaria decumbens* Stapf Leaves along a Highway Located Close to an Urban Region: Health Risks for Tollbooth

Workers. **Urban Science**, v. 8, n. 3, p. 128, 29 ago. 2024.

KACHENKO, Anthony G.; SINGH, Balwant; BHATIA, Naveen P. Heavy metal tolerance in common fern species. **Australian Journal of Botany**, v. 55, n. 1, 2007.

KAMACHI, Hiroyuki *et al.* Lead tolerance and accumulation in the gametophytes of the fern *Athyrium yokoscense*. **Journal of Plant Research**, v. 118, n. 2, p. 137-145, 21 abr. 2005.

KAMACHI, Hiroyuki *et al.* Barium accumulation in the metalliferous fern *Athyrium yokoscense*. **Theoretical and Experimental Plant Physiology**, v. 27, n. 2, p. 99-107, 29 jun. 2015.

KAPAJ, SIMON *et al.* Human Health Effects From Chronic Arsenic Poisoning-A Review. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 41, n. 10, p. 2399-2428, 6 out. 2006.

KHAN, Nasrullah *et al.* Ecological factors affecting minerals and nutritional quality of “*Dryopteris filix-mas* (L.) Schott”: an underutilized wild leafy vegetable in rural communities. **Frontiers in Nutrition**, v. 11, 20 fev. 2024.

KOCH, NATÁLIA MOSSMANN *et al.* Air quality assessment in different urban areas from Rio Grande do Sul state, Brazil, using lichen transplants. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 90, n. 2 suppl 1, p. 2233-2248, ago. 2018.

KŘÍBEK, Bohdan *et al.* The Extent of Arsenic and of Metal Uptake by Aboveground Tissues of *Pteris vittata* and *Cyperus involucratus* Growing in Copper- and Cobalt-Rich Tailings of the Zambian Copperbelt. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 61, n. 2, p. 228-242, 15 ago. 2011.

KRSTIĆ, B. *et al.* The potential of different plant species for nickel accumulation. **Biotechnology and Biotechnological Equipment**, v. 21, n. 4, 2007.

KUBICKA, Kamila *et al.* Chromium and nickel in *Pteridium aquilinum* from environments with various levels of these metals. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 1, p. 527-534, 5 jan. 2015.

KUMAR SHARMA, Rajesh; AGRAWAL, Madhoolika; MARSHALL, Fiona. Heavy metal contamination of soil and vegetables in suburban areas of Varanasi, India. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 66, n. 2, p. 258-266, fev. 2007a.

KUMAR SHARMA, Rajesh; AGRAWAL, Madhoolika; MARSHALL, Fiona. Heavy metal contamination of soil and vegetables in suburban areas of Varanasi, India. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 66, n. 2, p. 258-266, fev. 2007b.

LASAT, Mitch M. Phytoextraction of Toxic Metals: A Review of Biological Mechanisms Soil Microorganisms and Metal Phytoextraction. **J. Environ. Qual.**, v. 31, 2002.

LI, Hairui *et al.* Selected Biomarkers Revealed Potential Skin Toxicity Caused by Certain Copper Compounds. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 37664, 28 nov. 2016.

LI, Wei *et al.* Foliar-selenium enhances plant growth and arsenic accumulation in As-hyperaccumulator *Pteris vittata*: Critical roles of GSH-GSSG cycle and arsenite antiporters PvACR3. **Journal of Hazardous Materials**, v. 476, p. 135154, set. 2024.

LI, Weijie *et al.* Distribution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in Soils of the Typical Karst and Non-Karst Areas. **Land**, v. 11, n. 8, p. 1346, 18 ago. 2022.

LI, Wenlong *et al.* A comparative study on Ca content and distribution in two Gesneriaceae

species reveals distinctive mechanisms to cope with high rhizospheric soluble calcium. **Frontiers in Plant Science**, v. 5, 20 nov. 2014.

LI, Xue-Wen. Roles of Sulfur in the Arsenic Tolerant Plant *Adiantum capillus-veneris* and the Hyperaccumulator *Pteris vittata*. **Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry**, v. 52, n. 5, p. 498-502, out. 2009.

LIAO, Jian Xiong *et al.* Growth performance and element concentrations reveal the calcicole-calcifuge behavior of three *Adiantum* species. **BMC Plant Biology**, v. 20, n. 1, p. 327, 10 dez. 2020.

LIU, Hongyu; PROBST, Anne; LIAO, Bohan. Metal contamination of soils and crops affected by the Chenzhou lead/zinc mine spill (Hunan, China). **Science of The Total Environment**, v. 339, n. 1-3, p. 153-166, mar. 2005a.

LIU, Hongyu; PROBST, Anne; LIAO, Bohan. Metal contamination of soils and crops affected by the Chenzhou lead/zinc mine spill (Hunan, China). **Science of The Total Environment**, v. 339, n. 1-3, p. 153-166, mar. 2005b.

LIZIERI, Claudineia; AGUIAR, Rosane; KUKI, Kacilda Naomi. Manganese accumulation and its effects on three tropical aquatic macrophytes: *Azolla caroliniana*, *Salvinia minima* and *Spirodela polyrrhiza*. **Rodriguésia**, v. 62, n. 4, p. 909-917, dez. 2011.

LWALABA, Jonas Lwalaba Wa *et al.* Physiological and molecular mechanisms of cobalt and copper interaction in causing phyto-toxicity to two barley genotypes differing in Co tolerance. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 187, p. 109866, jan. 2020.

MA, Lena Q. *et al.* A fern that hyperaccumulates arsenic. **Nature**, v. 409, n. 6820, p. 579-579, 1 fev. 2001.

MATO GROSSO DO SUL. SECRETARIA DE ESTADO DE MEIO AMBIENTE E DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO (SEMADE). **Geoambientes da Faixa de Fronteira: GTNF/MS**. Campo Grande, MS.: Instituto de Meio Ambiente de Mato Grosso do Sul (IMASUL)., 2016.

MELO, Gabriel Bressiani *et al.* Estoques e frações da matéria orgânica do solo sob os sistemas plantio direto e convencional de repolho. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 51, n. 9, p. 1511-1519, set. 2016.

MICLEAN, Mirela *et al.* Metal (Pb, Cu, Cd, and Zn) transfer along food chain and health risk assessment through raw milk consumption from free-range cows. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 16, n. 21, 1 nov. 2019.

MILETIĆ, Andrijana; LUČIĆ, Milica; ONJIA, Antonije. Exposure Factors in Health Risk Assessment of Heavy Metal(loid)s in Soil and Sediment. **Metals**, v. 13, n. 7, p. 1266, 13 jul. 2023.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **RESOLUÇÃO No 420, DE 28 DE DEZEMBRO DE 2009**. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/wp-content/uploads/sites/17/2017/09/resolucao-conama-420-2009-gerenciamento-de-acrs.pdf>>. Acesso em: 26 dez. 2024.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009**. [S.l.: S.n.]. Disponível em: <<http://hab.eng.br/wp-content/uploads/2017/09/resolucao-conama-420-2009-gerenciamento->

de-accs.pdf>. Acesso em: 24 ago. 2025.

Ministério do meio ambiente, Conselho nacional do meio ambiente. Resolution No 420, de 28 de Dezembro de 2009. Brazil Available online: <http://hab.eng.br/wp-content/uploads/2017/09/resolucao-conama-420-2009-gerenciamento-de-accs.pdf> (Accessed on 22 June 2021).

MITRA, Saikat *et al.* Impact of heavy metals on the environment and human health: Novel therapeutic insights to counter the toxicity. **Journal of King Saud University - Science**, v. 34, n. 3, p. 101865, abr. 2022.

MONTANARI, Sofia *et al.* Foraging for selenium: a comparison between hyperaccumulator and non-accumulator plant species. **Scientific Reports**, v. 13, n. 1, p. 10661, 30 jun. 2023.

MORTON-BERMEA, Ofelia *et al.* Historical trends of metals concentration in PM10 collected in the Mexico City metropolitan area between 2004 and 2014. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 43, n. 7, p. 2781-2798, 12 jul. 2021.

MOULINEC, Ariane *et al.* Assessing chemical pollution with biomonitoring approaches in streams and rivers: a critical review. **Environmental Sciences Europe**, v. 37, n. 1, p. 69, 8 maio 2025.

MOUTA, Ernesto Rinaldi *et al.* Adsorção de selênio em latossolos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, n. 3, p. 1033-1041, jun. 2008.

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

MULLER, G. Heavy-metals in sediment of the Rhine-changes since 1971. **Umschau in Wissenschaft und Technik**, v. 79, n. 24, p. 778-783, 1979.

NASER, Habib Mohammad *et al.* Heavy Metal Levels in Vegetables with Growth Stage and Plant Species Variations. **Bangladesh Journal of Agricultural Research**, v. 36, n. 4, 2012.

NATIONAL COUNCIL FOR THE ENVIRONMENT (CONAMA). **CONAMA Resolution No. 357, of March 17, 2005.** [S.l.: S.n.]. Disponível em: <https://conama.mma.gov.br/?option=com_sisconama&task=arquivo.download&id=450>. Acesso em: 27 ago. 2025.

NICHOLSON, F. A. *et al.* An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. **Science of The Total Environment**, v. 311, n. 1-3, p. 205-219, jul. 2003a.

NICHOLSON, F. A. *et al.* An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. **Science of The Total Environment**, v. 311, n. 1-3, p. 205-219, jul. 2003b.

NIVA, Cintia Carla *et al.* Soil ecotoxicology in Brazil is taking its course. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 11, 2016.

OUBANE, Mohamed *et al.* Heavy metal accumulation and genotoxic effect of long-term wastewater irrigated peri-urban agricultural soils in semiarid climate. **Science of The Total Environment**, v. 794, p. 148611, nov. 2021.

PARKPIAN, Preeda *et al.* Regional monitoring of lead and cadmium contamination in a tropical grazing land site, Thailand. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 85, n. 2, 2003.

PEREZ, D. V. ;. Pereira, N. R. ;. Carvalho Júnior, W. de; Calderano Filho, B. ;. Bhering, S. B. ;.

Chagas, C. da S. ; Silva, E. F. da; Macedo, J. R. de. Determinação de valores de referência de qualidade para solos do estado do Mato Grosso do Sul. *In: [S.l.]: Embrapa (ou “Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária”), 2022.*

PHAM, Viet-Dung *et al.* Seasonal variation and source identification of heavy metal(loid) contamination in peri-urban farms of Hue city, Vietnam. **Environmental Pollution**, v. 278, p. 116813, jun. 2021.

PIRES, Nayara Luiz *et al.* The Seasonal Characterization and Temporal Evolution of Nitrogen, Phosphorus and Potassium in the Surface and Groundwater of an Agricultural Hydrographic Basin in the Midwestern Brazilian Savanna. **Sustainability**, v. 16, n. 17, p. 7659, 3 set. 2024.

QUEIROZ BAESSE, Camilla. UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA-UFU INSTITUTO DE BIOLOGIA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ECOLOGIA E CONSERVAÇÃO DE RECURSOS NATURAIS AVES COMO BIOMONITORAS DA QUALIDADE AMBIENTAL EM FRAGMENTOS FLORESTAIS DO CERRADO. *[S.l.: S.n.]*.

RAI, Prabhat Kumar. An eco-sustainable green approach for heavy metals management: two case studies of developing industrial region. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 184, n. 1, p. 421-448, 5 jan. 2012.

RAI, Prabhat Kumar *et al.* Heavy metals in food crops: Health risks, fate, mechanisms, and management. **Environment International**, v. 125, p. 365-385, abr. 2019.

RAMANATHAN, Thulasya; TING, Yen-Peng. Selection of wet digestion methods for metal quantification in hazardous solid wastes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 3, p. 1459-1467, set. 2015.

RANGNEKAR SS *et al.* Study of Uptake of Pb and Cd by Three Nutritionally Important Indian Vegetables Grown in Artificially Contaminated Soils of Mumbai, India. **Int. Res. J. Environment Sci. International Science Congress Association**, v. 2, n. 9, 2013.

RASHID, Abdur *et al.* Heavy Metal Contamination in Agricultural Soil: Environmental Pollutants Affecting Crop Health. **Agronomy**, v. 13, n. 6, p. 1521, 31 maio 2023.

RAY, Iravati *et al.* Entrapment of atmospheric particle bound heavy metals by ferns as evidenced by lead (Pb) isotope and MixSIAR: Implications for improving air quality. **Journal of Hazardous Materials**, v. 469, 2024.

REIMANN, Clemens *et al.* Comparison of the element composition in several plant species and their substrate from a 1 500 000-km² area in Northern Europe. **Science of the Total Environment**, v. 278, n. 1-3, 2001.

ROSA, Ana C. Gomes *et al.* Transfer of Metal(loid)s from Soil to Leaves and Trunk Xylem Sap of Medicinal Plants and Possible Health Risk Assessment. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 19, n. 2, 1 jan. 2022a.

ROSA, Ana C. Gomes *et al.* Transfer of Metal(loid)s from Soil to Leaves and Trunk Xylem Sap of Medicinal Plants and Possible Health Risk Assessment. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 19, n. 2, p. 660, 7 jan. 2022b.

RUDNICK, R. L.; GAO, S. Composition of the Continental Crust. *In: Treatise on Geochemistry: Second Edition. [S.l.: S.n.]* v. 4.

SABIR, Muhammad *et al.* Bioaccumulation of Heavy Metals in a Soil-Plant System from an Open Dumpsite and the Associated Health Risks through Multiple Routes. **Sustainability**, v.

14, n. 20, p. 13223, 14 out. 2022.

SALAZAR, L. *et al.* Variation of Foliar Calcium and Magnesium in Six Fern Species at Different Elevations. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 690, n. 1, p. 012056, 1 mar. 2021.

SANTOS ALVES, Raul. **UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS**. [S.l.: S.n.].

SAZYKIN, Ivan *et al.* Heavy Metals Influence on the Bacterial Community of Soils: A Review. **Agriculture**, v. 13, n. 3, p. 653, 10 mar. 2023.

SHARMA, R. K.; AGRAWAL, M.; MARSHALL, F. Heavy Metal Contamination in Vegetables Grown in Wastewater Irrigated Areas of Varanasi, India. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 77, n. 2, p. 312-318, ago. 2006.

SHARMA, Rajesh Kumar; AGRAWAL, Madhoolika; MARSHALL, Fiona M. Heavy metals in vegetables collected from production and market sites of a tropical urban area of India. **Food and Chemical Toxicology**, v. 47, n. 3, p. 583-591, mar. 2009.

SHARPLEY, Andrew *et al.* Phosphorus Legacy: Overcoming the Effects of Past Management Practices to Mitigate Future Water Quality Impairment. **Journal of Environmental Quality**, v. 42, n. 5, p. 1308-1326, set. 2013.

SHELNUTT, Susan R.; GOAD, Phillip; BELSITO, Donald V. Dermatological Toxicity of Hexavalent Chromium. **Critical Reviews in Toxicology**, v. 37, n. 5, p. 375-387, 10 jan. 2007.

SHIRIN AKTER; JOLLY YN; KABIR MJ; MAMUN KM. Analysis of Heavy Metals and Other Elements in Soil Samples for its Physicochemical Parameters Using Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF) Techniques. **Austin Journal of Environmental Toxicology**, v. 9, n. 1, 2023.

SILVA, Luana Costa da. **Teores de potássio, cálcio, magnésio e sódio em solos do sudeste da província mineral de Carajás**. [S.l.: S.n.]. Disponível em: <<http://bdta.ufra.edu.br/jspui/handle/123456789/1442>>. Acesso em: 30 ago. 2025.

SILVERBERG, Nanette B. *et al.* Nickel Allergic Contact Dermatitis: Identification, Treatment, and Prevention. **Pediatrics**, v. 145, n. 5, 1 maio 2020.

SMEDLEY, P. L.; KINNIBURGH, D. G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. **Applied Geochemistry**, v. 17, n. 5, p. 517-568, maio 2002.

SOUZA, Lucas Anjos *et al.* Use of non-hyperaccumulator plant species for the phytoextraction of heavy metals using chelating agents. **Scientia Agricola**, v. 70, n. 4, p. 290-295, ago. 2013.

SRIDHAR, Balaji B. Maruthi *et al.* Effect of Phytoaccumulation of Arsenic and Chromium on Structural and Ultrastructural Changes of Brake Fern (*Pteris vittata*). **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v. 23, n. 4, p. 285-293, 2011.

SU, Yi *et al.* Phytotoxicity and phytoaccumulation of trivalent and hexavalent chromium in brake fern. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 24, n. 8, p. 2019-2026, 1 ago. 2005.

SUN, Wanchun *et al.* Dynamic characteristics of heavy metal accumulation in agricultural soils after continuous organic fertilizer application: Field-scale monitoring. **Chemosphere**, v. 335, p. 139051, set. 2023.

TAYLOR, M. D.; PERCIVAL, H. J. Cadmium in soil solutions from a transect of soils away from a fertiliser bin. **Environmental Pollution**, v. 113, n. 1, 2001.

TCHOUNWOU, Paul B. *et al.* Heavy Metal Toxicity and the Environment. *In: [S.l.: S.n.]*. p. 133-164.

TOMLINSON, D. L. *et al.* Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. **Helgoländer Meeresuntersuchungen**, v. 33, n. 1-4, 1980.

TRAN, C. T. *et al.* Phytolith-associated potassium in fern: characterization, dissolution properties and implications for slash-and-burn agriculture. **Soil Use and Management**, v. 34, n. 1, p. 28-36, 27 mar. 2018.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Dermal Exposure Assessment: A Summary of EPA Approaches**. Washington, DC, USA: *[S.n.]*. Disponível em: <<https://assessments.epa.gov/risk/document/&deid%3D183584>>. Acesso em: 31 ago. 2025.

Urban and peri-urban agriculture sourcebook. *[S.l.]*: FAO, 2022.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Risk Assessment: Guidance for Superfund Volume I: Human Health Evaluation Manual (Part E, Supplemental Guidance for Dermal Risk Assessment) (Final)**. *[S.l.: S.n.]*. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-09/documents/part_e_final_revision_10-03-07.pdf>. Acesso em: 17 ago. 2025.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Recommended Nutrient Criteria for Lakes and Reservoirs of the Conterminous United States**. *[S.l.: S.n.]*. Disponível em: <<https://www.epa.gov/system/files/documents/2021-08/nutrient-lakes-reservoirs-report-final.pdf>>. Acesso em: 27 ago. 2025.

USEPA (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY). **Guidance for developing ecological soil screening levels**. Washington, DC, USA: *[S.n.]*. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-09/documents/ecossl_guidance_chapters.pdf>. Acesso em: 24 ago. 2025.

VAREDA, João P.; VALENTE, Artur J. M.; DURÃES, Luisa. **Assessment of heavy metal pollution from anthropogenic activities and remediation strategies: A review**. **Journal of Environmental Management**, 2019.

VIANA, Lucilene Finoto *et al.* High iron content in river waters: Environmental risks for aquatic biota and human health. **Revista Ambiente e Água**, v. 16, n. 5, 2021.

VINGIANI, S. *et al.* Active Biomonitoring of Heavy Metals and PAHs with Mosses and Lichens: a Case Study in the Cities of Naples and London. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 226, n. 8, p. 240, 7 ago. 2015.

VRIES, W. de *et al.* Heavy metals. *In: Agriculture, hydrology and water quality*. UK: CABI Publishing, 2002. p. 107-132.

WAN, Yanan *et al.* Heavy Metals in Agricultural Soils: Sources, Influencing Factors, and Remediation Strategies. **Toxics**, v. 12, n. 1, p. 63, 12 jan. 2024.

WANG, H. B. *et al.* Arsenic Uptake and Accumulation in Fern Species Growing at Arsenic-Contaminated Sites of Southern China: Field Surveys. **International Journal of Phytoremediation**, v. 8, n. 1, p. 1-11, 18 jan. 2006.

WANG, Jie *et al.* Dermal bioaccessibility and cytotoxicity of heavy metals in urban soils from a

typical plateau city: Implication for human health. **Science of The Total Environment**, v. 835, p. 155544, ago. 2022.

WANG, Yanlin *et al.* Response of total phenols, flavonoids, minerals, and amino acids of four edible fern species to four shading treatments. **PeerJ**, v. 8, p. e8354, 13 jan. 2020.

WÅNGSTRAND, H.; ERIKSSON, J.; ÖBORN, I. Cadmium concentration in winter wheat as affected by nitrogen fertilization. **European Journal of Agronomy**, v. 26, n. 3, 2007.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Exposure to cadmium: a major public health concern.** [S.l.: S.n.]. Disponível em: <<https://iris.who.int/bitstream/handle/10665/329480/WHO-CED-PHE-EPE-19.4.3-eng.pdf>>. Acesso em: 17 ago. 2025.

WYSOKINSKI, Andrzej; KUZIEMSKA, Beata; LOZAK, Izabela. Heavy Metal Allocation to Pea Plant Organs (*Pisum sativum* L.) from Soil during Different Development Stages and Years. **Agronomy**, v. 13, n. 3, p. 673, 25 fev. 2023.

XIE, Na *et al.* Assessment of the variation of heavy metal pollutants in soil and crop plants through field and laboratory tests. **Science of The Total Environment**, v. 811, p. 152343, mar. 2022.

YANG, Qianqi *et al.* **A review of soil heavy metal pollution from industrial and agricultural regions in China: Pollution and risk assessment.** **Science of the Total Environment**, 2018.

YOON, Joonki *et al.* Accumulation of Pb, Cu, and Zn in native plants growing on a contaminated Florida site. **Science of The Total Environment**, v. 368, n. 2-3, p. 456-464, set. 2006.

ZHANG, Chengming *et al.* Different nitrogen acquirement and utilization strategies might determine the ecological competition between ferns and angiosperms. **Annals of Botany**, v. 131, n. 7, p. 1097-1106, 25 ago. 2023a.

ZHANG, Hongyu *et al.* Spatial distribution and driving factors of groundwater chemistry and pollution in an oil production region in the Northwest China. **Science of The Total Environment**, v. 875, p. 162635, jun. 2023b.

ZHAO, Fang-Jie; MCGRATH, Steve P.; MEHARG, Andrew A. Arsenic as a Food Chain Contaminant: Mechanisms of Plant Uptake and Metabolism and Mitigation Strategies. **Annual Review of Plant Biology**, v. 61, n. 1, p. 535-559, 2 jun. 2010.

ZHOU, Qiaoqiao *et al.* Total concentrations and sources of heavy metal pollution in global river and lake water bodies from 1972 to 2017. **Global Ecology and Conservation**, v. 22, p. e00925, jun. 2020.

ZHUANG, Zhong *et al.* **Fertilizer application affects the migration and transformation of Cd and Pb in agricultural soils.** [S.l.: S.n.]. Disponível em: <<https://ssrn.com/abstract=4570710>>.

8 Apêndice

8.1 Determinação da espécie

Herbário CGMS/UFMS

CGMS 37791



CGMS1067208

Coleção Botânica			
Herbário da Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul			
Táxon			
THELYPTERIDACEAE <i>Amauropelta rivularioides</i> (Fée) Salino &			
Sítio	Tombado		
	Tombado		
Tipo Espécie	Determinado por		
Herbário			
Data determinação	Natureza Typus		
2020			
Notas sobre a determinação			
Nomes Vulgares			
Coletor principal	Numero da coleta		
V.J. Pott	10743		
Outros coletores			
S.N. Moreira & A. Pott			
Projeto/Expedição		Núm. coleta proj./exped.	
Data Coleta	Local da coleta		
29-I-2010	Brasil, Mato Grosso do Sul, Terenos		
Nomes vulgares			
Latitude mínima	Longitude mínima		
20°33'30"S	54°47'W		
Latitude máxima	Longitude máxima		
Descrição detalhada da localidade			
Fazenda Modelo, Embrapa - Varjão próximo a ferrovia, via Campo Grande - Ponta Porã.			
Unidade de conservação			
Unidade de conservação (Lista)			
Elev./Prof.	Elev./Prof. Máxima	Unid. medida	
512			
Ecosistema/Tipo vegetação			
Descrição do ambiente			
Sobre o indivíduo			
Altura	Unid. Medida	DAP	Fuste
Descrição do indivíduo			
Ocasional.			
Habitat			
Campo úmido em nascente com buriti (vereda).			
Hábito/Forma de vida			
Erva anfibia. 0,80-0,90m de altura.			
Usos			
Uso Específico			
Frequencia	Luminosidade		

Sobre o espécime				
Sigla Col.	Origem	Duplicatas	Qtd. Estoque	☐ Estéril
CGMS	CGMS		0	☐ Possui flor
Espécime em coleções correlatas (Código de barras)				☐ Possui fruto
				☐ Fr. passadas
Citações Bibliográficas				☐ Fr. imaturo
				☐ Fr. maduro



8.3 Publicação

Manuscript ID: urbansci-3685483

Status: Website online

DOI: 10.3390/urbansci9080324

Assessment of Metal(loid)s in Fern *Amauropelta rivularioides* (Fee), Soil, and River Water in a Peri-Urban Agriculture Area on the Brazil–Paraguay Border

by Paulo Renato Espindola ¹ , Elaine Silva de Pádua Melo ^{1,2} ,
Duani A. L. F. Espindola ¹ , Diego Azevedo Zoccal Garcia ¹ ,
Marta Aratuza Pereira Ancel ¹ , Arnildo Pott ¹  and Valter Aragão do Nascimento ^{1,*} 

¹ Group of Spectroscopy and Bioinformatics Applied Biodiversity and Health (GEBABS), Postgraduation Program in Health and Development in the Midwest Region, School of Medicine, Faculty of Medicine, Federal University of Mato Grosso do Sul, Campo Grande 79079-900, State of Mato Grosso do Sul, Brazil

² Faculty of Medicine, State University of Mato Grosso do Sul, Dourados 79804-970, State of Mato Grosso do Sul, Brazil

* Author to whom correspondence should be addressed.

Urban Sci. **2025**, *9*(8), 324; <https://doi.org/10.3390/urbansci9080324>

Submission received: 21 May 2025 / Revised: 9 August 2025 / Accepted: 14 August 2025 /

Published: 18 August 2025

Abstract

This study examined the temporal dynamics of metal(loid) concentrations in agricultural soils, fern *Amauropelta rivularioides*, and surface waters in a peri-urban region on the Brazil–Paraguay border during 2019–2020. Elevated levels of As, Se, Co, Mn, Cu, and Zn raised concerns about environmental and human health risks, especially when compared to international guidelines. Post-harvest and pre-harvest periods, particularly during corn cultivation, revealed higher concentrations of toxic metals, suggesting cumulative effects of agrochemical use. Principal Component Analysis indicated significant geochemical variation, with particular emphasis on the Collection 1 period (1 June 2019). The fern *A. rivularioides* demonstrated metal accumulation, especially for As, Pb, Cr, and Ba, reflecting the influence of agrochemical residues and seasonal runoff. Surface waters displayed metal concentrations below detection limits, but phosphorus levels surpassed USEPA thresholds for eutrophication risk. Risk assessments indicated moderate to high contamination in soils, particularly for P, As, Mg, and Se. Hazard Quotient and Hazard Index values suggested chronic health risks, and Incremental Lifetime Cancer Risk values for dermal exposure to As, Pb, and Cr indicated an elevated cancer risk.

Keywords: biomonitoring; ecological indicator; human health; heavy metal; hydrochemical; metal; peri-urban region; pollution; soil contamination; toxicity