

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA
CÂMPUS DE ILHA SOLTEIRA**

THALITA FISCHER SANTINI MENDES

**USO DE FEIJÃO GUANDU (*Cajanus cajan*) NA REMOÇÃO DO EXCESSO DE
ELEMENTO TRAÇO EM SOLO AGRÍCOLA**

Ilha Solteira
2023

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA: ECOFISIOLOGIA
VEGETAL

THALITA FISCHER SANTINI MENDES

**USO DE FEIJÃO GUANDU (*Cajanus cajan*) NA REMOÇÃO DO EXCESSO DE
ELEMENTO TRAÇO EM SOLO AGRÍCOLA**

Dissertação apresentada à Faculdade de
Engenharia de Ilha Solteira – Unesp como parte
dos requisitos para obtenção do título de mestre em
agronomia. Especialidade: Ecofisiologia Vegetal

Nome do orientador
Liliane Santos de Camargos

Nome do coorientador
Jailson Vieira Aguilar

Ilha Solteira
2023

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

M538u Mendes, Thalita Fischer Santini.
Uso de feijão guandu (*Cajanus cajan*) na remoção do excesso de elemento traço em solo agrícola / Thalita Fischer Santini Mendes. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2023

59 f. : il.

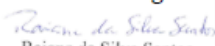
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Sistemas de Produção, 2023

Orientador: Liliane Santos de Camargos

Coorientador: Jailson Vieira Aguilar

Inclui bibliografia

1. Cobre. 2. Fitoextração. 3. Elementos potencialmente tóxicos. 4. Fisiologia.


Raiane da Silva Santos

Supervisora Técnica de Seção
Seção Técnica de Referência, Atendimento ao usuário e Documentação
Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação
CIBD/8 - 9999

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Uso de feijão guandú (*Cajanus cajan*) na remoção do excesso de elemento traço em solo agrícola

AUTORA: THALITA FISCHER SANTINI MENDES

ORIENTADORA: LILIANE SANTOS DE CAMARGOS

COORIENTADOR: JAILSON VIEIRA AGUILAR

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Agronomia, especialidade: Sistemas de Produção pela Comissão Examinadora:


Prof. Dra. LILIANE SANTOS DE CAMARGOS (Participação Virtual)
Departamento de Biologia e Zootecnia / UNESP/ Câmpus de Ilha Solteira


Prof. Dr. PAULO RENATO MATOS LOPES (Participação Virtual)
Departamento de Produção Vegetal / Faculdade de Ciências Agrárias e Tecnológicas de Dracena - UNESP


Prof. Dr. ELCIO FERREIRA DOS SANTOS (Participação Virtual) Departamento de Agronomia / Instituto Federal de Mato Grosso do Sul - IFMS

Ilha Solteira, 27 de fevereiro de 2023

Dedico

Aos meus professores que me fizeram crescer e ver o mundo de outra forma.

Espero um dia poder retribuir tudo o que vocês fizeram por mim.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a minha orientadora Liliane, que esteve sempre tão presente em minha vida acadêmica desde os primeiros passos com a iniciação-científica. Agradeço pela oportunidade que me ofereceu. Também sou grata aos integrantes do Laboratório LFMV, em especial Jailson, Tássia e Nayane. Muito obrigada pelas parcerias, ensinamentos, confiança e paciência!

Agradeço imensamente à minha família, principalmente minha mãe Karina por estar sempre na linha de frente torcendo por mim. Agradeço meu pai Alex e meus avós Marta e Valter por todo apoio e esforço para que tudo ocorresse bem durante toda essa jornada. Gostaria de deixar um agradecimento super especial para o meu irmãozinho querido Enrico, meu gêmeo 14 anos mais novo e a minha irmã Gabriele. Esses 700km de distância entre a gente só fortaleceu meu amor e carinho por todos vocês!

A Ana, minha parceira, que com muito carinho cuidou de mim, e me ensinou a compreender meu tempo e sempre me apoiou a seguir no ramo acadêmico, visto o caminho que o país estava tomando rumo ao negacionismo. A todas as mulheres que lutaram pelo nosso lugar no espaço acadêmico, ou em qualquer outro meio. A todos os envolvidos na luta contra a desinformação, principalmente no momento da pandemia de COVID-19.

A banca de qualificação e de defesa, Marcelo Minhoto, Lucas Souza, Paulo Lopes e Elcio dos Santos que atenderam meu pedido e dispuseram de seu tempo para leitura e contribuições para este trabalho.

Eterna gratidão à Ilha Solteira, à UNESP, aos seus funcionários e às inúmeras oportunidades oferecidas. Meu reconhecimento e gratidão aos cidadãos paulistas que me permitiram um ensino de qualidade. Desejo poder retornar ao menos parte deste investimento para vocês e para toda a população brasileira.

Também agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES), pela concessão da bolsa de mestrado.

RESUMO

Nos últimos anos, estudos sobre *trace elements* (TEs), ou elementos traço ganharam atenção do público pois muitas doenças têm sido associadas a altas concentrações desses elementos em alimentos e água devido à contaminação do solo. A ameaça que esses elementos representam para a saúde humana e animal é agravada por sua persistência a longo prazo no meio ambiente. O material de origem de cada solo revela suas características texturais e mineralógicas, no entanto, atividades antrópicas são capazes de remobilizar grandes quantidades de elementos minerais gerando desequilíbrios ambientais em nível ecossistêmico. Os potenciais TEs contaminantes de solos nacionais podem ser mercúrio (Hg), cromo (Cr), chumbo (Pb), cádmio (Cd) zinco (Zn), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), níquel (Ni), arsênio (As). O Cu, apesar de ser considerado um micronutriente para plantas, em excesso, pode contribuir para alterações negativas no crescimento e desenvolvimento vegetal. Desta maneira o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis, efetivas e de baixo custo que auxiliam o manejo das concentrações destes elementos do solo, são de extrema importância. Neste cenário, o presente trabalho objetiva quantificar a translocação e acúmulo de Cu em *Cajanus cajan* (feijão-guandu), cultivada sob dose de aproximadamente $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ em solo agrícola e solo de pastagem, além de avaliar os efeitos deste metal no metabolismo de carbono e nitrogênio, e investigar possíveis danos ao sistema simbiótico nodular. No presente trabalho foi observado que em plantas de *C. cajan* cultivadas em solo agrícola, a eficiência do sistema fotossintetizante e simbiótico sub acúmulo de $1,07 \text{ mg/planta}$ de Cu na parte aérea e $1,25 \text{ mg/planta}$ na raiz, não foram afetados, todavia foi observada uma variação metabólica através do aumento da concentração de aminoácidos nos tratamentos V e PCu, o que pode ser uma resposta metabólica afim de fornecer material molecular para complexação de íons livres de Cu por essas moléculas e/ou estratégia compensatória ao transporte de nitrogênio via ureídeos. Devido ao acúmulo considerável de Cu na raiz e na parte aérea, *C. cajan* se mostrou tolerante sob dose aproximadamente $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de Cu em solo agrícola, podendo ser indicada como uma agente fitoextratora deste metal em solos agrícolas.

Palavras-chave: cobre; fitoextração; fisiologia; elementos potencialmente tóxicos.

ABSTRACT

In recent years, studies on trace elements (TEs) have gained public attention as many diseases have been associated with high concentrations of these elements in food and water due to soil contamination. The threat these elements pose to human and animal health is compounded by their long-term persistence in the environment. The source material of each soil reveals its textural and mineralogical characteristics, however, anthropic activities are capable of remobilizing large amounts of mineral elements, generating environmental imbalances at an ecosystem level. Potential TEs contaminating national soils can be mercury (Hg), chromium (Cr), lead (Pb), cadmium (Cd) zinc (Zn), copper (Cu), iron (Fe), manganese (Mn), nickel (Ni), arsenic (As). Copper, despite being considered a micronutrient for plants, in excess, can contribute to negative changes in plant growth and development. Thus, the development of sustainable, effective and low-cost technologies that help manage the concentrations of these elements in the soil are extremely important. In this scenario, the present work aims to quantify the translocation and accumulation of Cu in *Cajanus cajan* (pigeon bean), cultivated at a dose of approximately 100 mg·kg⁻¹ in agricultural soil (V) and pasture soil (PCu), to evaluate the effects of this metal on carbon and nitrogen metabolism, and investigate possible damage to the nodular symbiotic system. In the present work, it was observed that in plants of *C. cajan* cultivated in agricultural soil, the efficiency of the photosynthetic and symbiotic system under accumulation of 1.07 mg/plant of Cu in the aerial part and 1.25 mg/plant in the root were not affected, however, a metabolic variation was observed through the increase in concentration of amino acids in the V and PCu treatments, which may be a metabolic response in order to provide molecular material for the complexation of free Cu ions by these molecules and/or a compensatory strategy for the transport of nitrogen via ureides. Due to the considerable accumulation of Cu in the root and shoot, *C. cajan* was tolerant to a dose of approximately 100 mg·kg⁻¹ of Cu in agricultural soil, and may be indicated as a phytoextractor agent for this metal in agricultural soils.

Keywords: copper; phytoextraction; physiology; potentially toxic elements.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO GERAL	8
	REFERÊNCIAS	10
2	CAPÍTULO 1: DINÂMICA DOS ELEMENTOS TRAÇO (TEs) NOS BIOMAS BRASILEIROS: FONTES DE CONTAMINAÇÃO E EFEITOS NA CADEIA TRÓFICA (REVISÃO)	12
2.1	INTRODUÇÃO	12
2.2	DINÂMICA DOS TEs DENTRO DOS BIOMAS BRASILEIROS	14
2.3	PRINCIPAIS FONTES DE CONTAMINAÇÃO DO SOLO POR TEs	19
2.3.1	Incendios florestais e desmatamento	16
2.3.2	Agricultura	21
2.3.3	Mineração	22
2.3.4	Urbanização	25
2.3.5	Efeitos na cadeia trófica	26
2.4	CONSIDERAÇÕES FINAIS	28
	REFERÊNCIAS	30
3	CAPÍTULO 2: MANUTENÇÃO DA FIXAÇÃO BIOLÓGICA DE NITROGÊNIO EM <i>Cajanus cajan</i> POTENCIALIZA A REMOÇÃO DO EXCESSO DE COBRE EM SOLO AGRÍCOLA	38
3.1	INTRODUÇÃO	38
3.2	MATERIAL E MÉTODOS	40
3.2.1	Condução do experimento	40
3.2.2	Análise do aparato fotossintético	41
3.2.3	Coleta do experimento	42
3.2.4	Quantificação de metabólitos	42
3.2.5	Quantificação de macro e micronutrientes nos tecidos e no solo	43
3.2.6	Determinação do potencial fitoextrator	44
3.2.7	Análise estatística	44
3.3	RESULTADOS	44
3.4	DISCUSSÃO	50
3.5	CONCLUSÃO	53
	REFERÊNCIAS	54
4	CONSIDERAÇÕES FINAIS	59

1 INTRODUÇÃO GERAL

O solo é o ecossistema mais complexo e diverso do mundo. Além de fornecer à humanidade 98,8% de seus alimentos, os solos fornecem uma ampla gama de outros serviços, desde armazenamento de carbono e regulação de gases de efeito estufa até mitigação de enchentes e suporte para nossas cidades em expansão (KOPITTKKE *et al.*, 2019). Mas o solo é um recurso finito, e isso precisa ser explicitamente considerado em estruturas econômicas e processos de tomada de decisão em todos os níveis de governança, incluindo investimento em difusão tecnológica e inovação, além da conscientização sistêmica entre todas as partes interessadas (ROJAS *et al.*, 2016).

Os termos *trace elements* (TEs) “elementos-traço” e *potentially toxic elements* (PTEs) “elementos potencialmente tóxicos” têm sido utilizados para definir elementos químicos que em baixas concentrações no ambiente podem vir a constituir uma fonte potencial para a poluição ambiental devido ao processo de bioacumulação (SOUZA *et al.*, 2015). Estas substâncias afetam o equilíbrio químico, físico e biológico do solo e podem entrar na cadeia alimentar, de modo a chegar aos seres humanos através do processo de bioacumulação (SHAYLER; MCBRIDE; HARRISON, 2009; CRISTALDI *et al.*, 2017), um exemplo do processo de contaminação por TEs em solo agrícola é o aplicação contínua ao longo dos anos de fungicidas a base de cobre utilizados na prática de viticultura, que contribuíram para aumentar a concentração de Cu nos solos, sendo que hoje, não é incomum encontrar solos de vinhedos com concentrações totais de cobre superior a 100 mg kg⁻¹ (WIDMER; NORRGROVE, 2023).

Considerando-se a necessidade de preservação e de recuperação de solos degradados, a contaminação por elementos traço ou elementos potencialmente tóxicos tem se apresentado como um dos grandes desafios atuais. Os metais-traço se acumulam em diversas fases geoquímicas do sedimento por meio de adsorção, co-precipitação e complexação (MARTINS *et al.*, 2011). À vista disso, a prevenção é sempre a opção mais rentável no controle da contaminação, no entanto, em casos em que o solo já esteja contaminado, medidas de remediação devem ser implementadas para possibilitar a recuperação dos solos, afim de garantir o preceito do desenvolvimento sustentável.

A fitorremediação, neste sentido, é uma técnica de alto potencial para recuperar solos contaminados, é uma abordagem potencialmente econômica e promissora. Existem diversas técnicas de fitorremediação, entre elas a fitoextração, que utiliza plantas que acumulam metais pesados em seus tecidos, assim as partes aéreas podem então ser colhidas e exportadas para

tratamento seguro por secagem, cinzas ou compostagem (WUANA; OKIEIMEN, 2011). A escolha da espécie vegetal usada no processo de remediação é um fator de grande relevância, sendo necessário identificar plantas que apresentem bom desenvolvimento em ambientes contaminados, bem como tolerância e adaptação às condições locais de cultivo (ALI; KHAN; SAJAD, 2013; SIPOS *et al.*, 2013). O potencial de tolerância da planta ao elemento-traço depende de mecanismos como a ligação do metal na parede celular, transporte ativo de íons metálicos nos vacúolos, quelação de íons metálicos, e formação complexa de proteínas e peptídeos (MEMON; SCHRÖDER, 2009).

Estudos realizados com o intuito de estabelecer a capacidade de tolerância e fitorremediação de *Cajanus Cajan*, indicam potencial elevado destas plantas para a aplicação da técnica por apresentarem adaptações metabólicas sob condições de estresse causado por metais no solo (RAO; SRESTY, 2000; FELIPE; OLIVEIRA; LEÃO, 2009; VENDRUSCOLO, 2013; AWANA *et al.*, 2020; BUCH *et al.*, 2020; SILVA *et al.*, 2022). Tais observações despertaram nosso interesse sobre o potencial de *Cajanus cajan* na fitoextração de elementos potencialmente tóxicos presentes no solo. Diante disso, o presente trabalho teve como objetivo estudar a capacidade de *Cajanus cajan* na fitoextração de Cu em solo agrícola e elaboração de uma revisão de literatura visando compreender o estado de contaminação dos solos nacionais por elementos-traço.

REFERÊNCIAS

- ALI, H.; KHAN, E.; SAJAD, M. A. Phytoremediation of heavy metals—Concepts and applications. **Chemosphere**, Oxford, v. 91, n. 7, p. 869–881, 1 maio 2013.
- AWANA, M. *et al.* Protein and gene integration analysis through proteome and transcriptome brings new insight into salt stress tolerance in pigeonpea (*Cajanus cajan* L.). **International Journal of Biological Macromolecules**, Amsterdam, v. 164, p. 3589–3602, 1 dez. 2020.
- BUCH, D. U. *et al.* Characterization of microRNA genes from Pigeonpea (*Cajanus cajan* L.) and understanding their involvement in drought stress. **Journal of Biotechnology**, Amsterdam, v. 321, p. 23–34, 10 set. 2020.
- CRISTALDI, A. *et al.* Phytoremediation of contaminated soils by heavy metals and PAHs. A brief review. **Environmental Technology & Innovation**, Amsterdam, v. 8, p. 309–326, 1 nov. 2017.
- FELIPE, R. T. A.; OLIVEIRA, J. A. DE; LEÃO, G. A. Potencial de *Cajanus cajan* e *Crotalaria spectabilis* para fitorremediação: absorção de arsênio e respostas antioxidativas. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 33, p. 245–254, abr. 2009.
- KOPITKE, P. M. *et al.* Soil and the intensification of agriculture for global food security. **Environment International**, Oxford, v. 132, p. 105078, 1 nov. 2019.
- MARTINS, C. A. DA *et al.* A dinâmica de metais-traço no solo. **Revista Brasileira de Agrociência**, Pelotas, v. 17, n. 3, p. 383–391, 2011.
- MEMON, A. R.; SCHRÖDER, P. Implications of metal accumulation mechanisms to phytoremediation. **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, v. 16, n. 2, p. 162–175, 1 mar. 2009.
- RAO, M. K. V.; SRESTY, T. V. S. Antioxidative parameters in the seedlings of pigeonpea (*Cajanus cajan* (L.) Millspaugh) in response to Zn and Ni stresses. **Plant Science**, E Park, v. 157, n. 1, p. 113–128, 8 ago. 2000.
- ROJAS, R. V. *et al.* Healthy soils: a prerequisite for sustainable food security. **Environmental Earth Sciences**, Heidelberg, v. 75, n. 3, p. 180, 23 jan. 2016.
- SHAYLER, H.; MCBRIDE, M.; HARRISON, E. Sources and Impacts of Contaminants in Soils. 2009.
- SILVA, M. B. DA *et al.* Response of *Cajanus cajan* to excess copper in the soil: tolerance and biomass production. **Physiology and Molecular Biology of Plants**, New Delhi, v. 28, n. 6, p. 1335–1345, 1 jun. 2022.
- SIPOS, G. *et al.* Heavy metal accumulation and tolerance of energy grass (*Elymus elongatus* subsp. *ponticus* cv. Szarvasi-1) grown in hydroponic culture. **Plant Physiology and Biochemistry**, Issy les Moulineaux Cedex, v. 68, p. 96–103, 1 jul. 2013.

SOUZA, V. L. B. *et al.* Biodisponibilidade de Metais-traço em Sedimentos: Uma Revisão. **Brazilian Journal of Radiation Sciences**, [s. l.], v. 3, n. 1A, 21 maio 2015.

VENDRUSCOLO, D. **Seleção de plantas para fitorremediação de solo contaminado com cobre**. 2013. 58 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2013.

WIDMER, J.; NORRGROVE, L. Identifying candidates for the phytoremediation of copper in viticultural soils: A systematic review. **Environmental Research**, Maryland Heights, v. 216, p. 114518, 1 jan. 2023.

WUANA, R. A.; OKIEIMEN, F. E. Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation. **International Scholarly Research Notices**, New York, v. 2011, p. e402647, 24 out. 2011.

2 CAPÍTULO 1: DINÂMICA DOS ELEMENTOS TRAÇO (TEs) NOS BIOMAS BRASILEIROS: FONTES DE CONTAMINAÇÃO E EFEITOS NA CADEIA TRÓFICA (REVISÃO)

2.1 INTRODUÇÃO

No Brasil os valores ditos orientadores para concentrações de metais em solos e em águas subterrâneas é regulamentado pela resolução CONAMA Nº 420, de 28 de dezembro de 2009, onde normatiza critérios e valores orientadores de qualidade do solo, e dispõe como obrigação dos órgãos ambientais competentes dos Estados e do Distrito Federal estipular os valores orientadores para substâncias químicas naturalmente presentes nos solos, desta forma, no estado de São Paulo, por exemplo, este serviço é realizado pela CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo). Dentre os valores de orientação para elementos inorgânicos utilizam-se a taxa prevenção e a taxa de intervenção que atribui valores limites diferenciados dependentes do uso do solo (residencial, agrícola ou industrial) sendo que maiores valores são permitidos em áreas industriais enquanto os menores valores são praticados em zonas agricultáveis. Neste sentido o valor de prevenção é considerado um instrumento de gerenciamento ambiental para orientar a introdução de substâncias no solo, indicando a qualidade de um solo capaz de sustentar suas funções primárias (DIAS *et al.*, 2006).

A avaliação da qualidade do solo, precisa incluir valores de referência ou de linha de base para permitir a identificação dos efeitos do manejo, sendo assim, não deve-se considerar a qualidade do solo isoladamente, mas como parte da avaliação da qualidade e adaptação de sistemas (ARAÚJO *et al.*, 2012). No caso do Brasil, a legislação de âmbito federal e estadual não incluem valores orientadores referentes ao manganês (Mn), por exemplo, que em estudos recentes, se mostrou tóxico para algumas espécies de plantas, quando disponíveis em altas concentrações no solo, além de apresentar alta mobilidade no sistema solo/água (FERNANDO; LYNCH, 2015; HORST, 1988; SANTOS *et al.*, 2017).

Nos últimos anos, estudos sobre elementos traço (TEs), incluindo metais pesados, ganharam atenção do público pois muitas doenças têm sido associadas a altas concentrações desses elementos em alimentos e água devido à contaminação do solo (LI *et al.*, 2008; MATSCHULLAT *et al.*, 2012). A ameaça que esses elementos representam para a saúde humana e animal é agravada por sua persistência a longo prazo no meio ambiente. Os TEs são elementos presentes em baixas concentrações em agroecossistemas e alguns deles considerados

micronutrientes para plantas e animais. Esses elementos também são descritos na literatura como metais-traço, elementos menores, oligoelementos ou elementos potencialmente tóxicos (HOSSAIN *et al.*, 2021). Alguns TEs, incluindo cobre (Cu), zinco (Zn), manganês (Mn), ferro (Fe), molibdênio (Mo), níquel (Ni) e boro (B) são essenciais para o crescimento das plantas e caracterizados como micronutrientes. Com exceção do B, esses elementos também são metais. Alguns TEs, como cobalto (Co) e selênio (Se), não são essenciais para o crescimento das plantas, mas são necessários para animais e seres humanos. Outros como cádmio (Cd), chumbo (Pb), cromo (Cr), mercúrio (Hg) e arsênico (As) têm efeitos tóxicos nos organismos vivos e são frequentemente considerados como contaminantes (HE; YANG; STOFFELLA, 2005).

As fontes de TEs no solo e no meio ambiente são naturais e antropogênicas. As fontes naturais incluem erupção vulcânica, intemperismo de rochas e erosão, já as atividades antropogênicas são principalmente irrigação de águas residuais, fertilizantes, pesticidas, aplicações de lodo, atividades industriais, disposição de resíduos sólidos, mineração, fundição, exaustão veicular e uso doméstico e agrícola de metais em compostos (ANTONIADIS *et al.*, 2017). A deposição atmosférica, a corrosão do metal e a evaporação do metal dos recursos hídricos são alguns outros fatores de contaminação por TEs (GUPTA *et al.*, 2019). A mobilidade vertical dos metais traço em um solo tropical resulta do regime hídrico e da capacidade de retenção do solo. Além disso, os processos pedológicos alteram a distribuição e sorção desses elementos no solo, pois o forte intemperismo tropical resulta em enriquecimento em óxidos de Fe, Al, Mn e fração argila, com alto potencial de adsorção ou coprecipitação de metais vestigiais (MASCARENHAS *et al.*, 2022).

Esses elementos são acumulados na maioria das partes dos vegetais, incluindo folhas, raízes, tubérculos, caules e até mesmo em todo o corpo da planta, a acumulação de TEs por vegetais depende da espécie vegetal, translocação e taxa de transpiração, temperatura do solo, pH, textura, capacidade de troca catiônica, matéria orgânica, concentração de TEs disponíveis no solo e fonte e forma do metal (GUPTA *et al.*, 2019). A alta concentração de TEs no solo, causa vários efeitos adversos nos vegetais, pois podem produzir espécies reativas de oxigênio EROs que causam estresse oxidativo nas plantas (MITHÖFER; SCHULZE; BOLAND, 2004). Os mecanismos indiretos desses elementos que levam ao estresse oxidativo ocorre por meio da interação com o sistema antioxidante (SRIVASTAVA; TRIPATHI; DWIVEDI, 2004), a interrupção da cadeia de transporte de elétrons e a perturbação dos elementos essenciais no metabolismo, indiretamente, afetam a planta através da reposição de nutrientes essenciais nos locais de troca catiônica (GUPTA *et al.*, 2019).

Diferentes composições mineralógicas de granito na geoquímica do solo, proporcionam diferentes assinaturas geoquímicas nos perfis de solo, ou seja, causa variações nos teores dos principais elementos-traço em perfis de solos desenvolvidos ao longo de um gradiente climático (DA SILVA *et al.*, 2020). O material de origem do solo que fornece altas concentrações de magnésio promove a dispersão de argilas e favorece a eluviação e iluviação da argila (PINHEIRO JUNIOR *et al.*, 2021). Os solos originados de rochas vulcânicas sob clima tropical semi-úmido têm sua formação influenciada pelo material de origem, mudanças climáticas e evolução do relevo, por exemplo. A estreita interação desses fatores em espaços restritos (como ilhas oceânicas) pode resultar na coexistência de solos derivados dos mesmos materiais de origem, mas com propriedades físicas, químicas e minerais muito distintas (SILVEIRA *et al.*, 2020).

Diante disso a presente revisão tem como objetivo caracterizar a dinâmica dos Elementos-Traço (TEs) nos diferentes biomas do Brasil, assim como detalhar as principais atividades antrópicas e naturais responsáveis pela distribuição e bioacumulação destes elementos na cadeia trófica, identificando as lacunas de pesquisa relacionadas à contaminação do solo por esses elementos em âmbito nacional.

2.2 DINÂMICA DOS TEs DENTRO DOS BIOMAS BRASILEIROS

O tipo de bioma, uso e material de origem do solo, influenciam na disponibilidade de elementos potencialmente tóxicos para áreas adjacentes, funcionando como sumidouros ao longo de anos ou como um transportador significativo desses elementos sob crescentes mudanças globais. A composição mineral e química incomum em solos desenvolvidos a partir de rochas ultrabásicas metamórficas em ecótono transição entre os biomas Mata Atlântica e Cerrado no Brasil, sugere que estes são ambientes extremos de formação do solo, e é possível que a toxicidade intensa de elementos-traço como Co e Ni ocorra ou tenha ocorrido transitoriamente em períodos de intemperismo rápido (VILELA *et al.*, 2020).

Ao analisar o carregamento temporal de TEs em sedimentos lacustres no bioma da Mata Atlântica, Oliveira *et al.* (2012) identificou que maiores mudanças temporais nos teores de metais vestigiais ocorreram aproximadamente nos últimos 180 anos. Os sedimentos recentes foram enriquecidos em Pb, Zn, Hg, Ni, Mn, Br e Sb. O aumento do acúmulo de Br, Sb e Mn foi atribuído a processos biogeoquímicos e diagênese. Por outro lado, as concentrações anômalas de Pb, Zn, Hg e Ni foram atribuídas à poluição, onde os isótopos estáveis de Pb forneceram evidências adicionais de contaminação antropogênica.

A avaliação do teor de TEs em solos e águas de áreas úmidas do Cerrado, realizada por Ribeiro *et al.* (2019) destaca que a distribuição desses elementos no solo foi bem correlacionada com a matéria orgânica do solo e suas frações. Após longos períodos de intemperismo em pH ácido em solos livremente drenados, os TEs se comportam de maneira semelhante aos elementos principais. Os teores de TEs em pedons replicados de solos de Cerrado brasileiro formados por rochas ígneas ou metamórficas tendem a ser mais variáveis do que para solos formados por depósitos sedimentares ou basaltos (MARQUES *et al.*, 2004).

O estudo realizado por Castro *et al.* (2021), identificou concentrações anômalas de Hg detectadas a 200–240 cm de profundidade em solos de manguezais brasileiros, o que indica uma deposição sedimentar milenar durante o Holoceno, possivelmente devido ao intemperismo da Serra do Mar. O estudo também revela o potencial do sistema de manguezais em reter elementos em diferentes escalas de tempo, tanto por influências antrópicas quanto por outras fontes, atuando como sumidouros de longo prazo de Hg significativos em ambientes costeiros. Segundo Costa e Rios (2022) Fe e Al desempenham um papel importante no sumidouro de metais em sedimentos de mangue. O que impede ou minimiza a entrada de contaminantes nas águas adjacentes e, embora possam ser fontes temporárias, eles cumulativamente atuam como sumidouros ao longo de anos (ABEYWARDHANA; ADIKARAM; KULARATNE, 2022).

Perdas acentuadas no conteúdo de Cu, Mn e Zn foram observadas nos solos da floresta de mangue morto. Além disso, Cu e Mn mostraram uma diminuição significativa nas frações biodisponíveis, após a morte da floresta de mangue, o que corrobora ainda mais a perda de metais desses solos, o que caracteriza o potencial de manguezais perturbados atuarem como um transportador significativo de metais-traço potencialmente tóxicos para ecossistemas adjacentes sob crescentes mudanças globais (QUEIROZ *et al.*, 2022).

A principal fonte de enriquecimento do solo com TEs na Caatinga ocorre através do processo de intemperismo (MATSHULLAT *et al.*, 2012; NASCIMENTO JÚNIOR *et al.*, 2021). As concentrações dos TEs na Caatinga, Bahia, segundo Nascimento júnior *et al.* (2021) permanecem abaixo dos valores limite da legislação ambiental brasileira, todavia as concentrações de Pb e As ficaram acima dos valores de prevenção, mas apresentaram baixa dispersão na área. Os teores de Zn foram superiores aos demais elementos e altamente dispersos na área, independente do ponto de amostragem, o que exige maior preocupação na área avaliada. A dispersão de Cr, Cu, Ni, Fe, Mn e Ti foi baixa e as concentrações ficaram abaixo dos valores de referência previstos pela legislação ambiental brasileira.

O estudo realizado por Coringa *et al.* (2016) com objetivo de determinar a concentração de TEs nas frações geoquímicas de sedimentos fim de avaliar a distribuição e mobilidade dos

metais em região que abrange o bioma Pantanal, no estado do Mato Grosso (MT), onde identificou que a distribuição geoquímica dos TEs é influenciada pelas características físicas e químicas do sedimento e pela sazonalidade. A maioria dos TEs foi identificada em área amostral próxima a áreas de atividades agropecuárias, contribuindo como fonte difusa de poluição por metais no sedimento, por escoamento superficial do solo. Os maiores teores dos metais no sedimento encontram-se nas frações geoquímicas menos estáveis (na forma trocável, ligados a óxidos de ferro e à matéria orgânica), com exceção do Cu, cuja fração geoquímica de maior representatividade é a residual, ou seja, ligada aos minerais do sedimento. Onde elementos mais móveis no meio e, consequentemente, mais disponíveis, foram o Mn, Zn e Ni, principalmente na época chuvosa. Sendo as concentrações de Ni observada em períodos chuvosos superiores aos limites previstos na Resolução CONAMA nº 454/2012.

O Pantanal experimentou incêndios florestais sem precedentes em 2020, marcando o recorde de queima da maior área registrada nos últimos 20 anos: quase 30% da área do bioma estava em chamas (PIVELLO *et al.*, 2021). No estudo realizado por Caumo *et al.* (2022), uma amostragem de cinzas fresca do solo, proveniente de incêndios florestais no Pantanal, identificou grandes concentração de Cu e Ni em áreas diretamente impactadas por incêndios florestais, nas cinzas analisadas em áreas protegidas foi observada maior concentração de Cu, V, Ni e Cr e em áreas degradadas por atividades de mineração artesanal de ouro os principais TEs identificados foram As, Hg, Cd, Pb, Cu e Cr.

Em terras altas na bacia amazônica, Brasil, destaca que os solos são pobres em todos os elementos alcalinos e alcalino-terrosos, sendo o Fe relativamente enriquecido e o Mo também, enquanto o Co, Cu, Mn e Zn apresentam concentrações mais baixas comparados aos ambientes de clima temperado europeu. Porém a mudança no uso da terra é visível em alguns elementos principais, secundários e traços. Os solos pós-florestais tendem a apresentar concentrações ligeiramente mais elevadas destes elementos; possivelmente resultante da menor interação planta-solo e menor armazenamento de elementos nas partes da planta (MATSCHULLAT *et al.*, 2020).

A partir do levantamento regional de alta resolução e o mapeamento geoquímico na região Amazônica realizado por Sahoo *et al.* (2019), permitiram a identificação dos principais fatores que controlam a variabilidade dos metais neste bioma. Em seus resultados apresenta que a distribuição espacial de Fe, Al e Mn não pode ser explicada pelo controle litológico, altos valores de limiar de Mn durante o período seco são explicados por processos biológicos que favorecem condições redutoras, enquanto Cu, Cr e Ni são mais influenciados pela litologia subjacente. Ao analisar a distribuição de metais e metalóides em diferentes compartimentos

ambientais do médio rio Xingu na Amazônia Ribeiro *et al.*, (2017) sugere que os ambientes amostrados estão contaminados por alguns metais como As, Hg, Cr, Pb e Ni. Além disso, as concentrações totais de metais na área de mineração de minério foram significativamente maiores do que em outras áreas, o que é fortemente sugestivo de enriquecimento antropogênico. O Cr foi o metal depositado no sedimento e no solo em maior quantidade, seguido pelo Pb e Ni.

As concentrações de elementos potencialmente tóxicos (PTEs) são normalmente determinadas usando métodos analíticos tradicionais, que na maioria das vezes consomem tempo, são caros e dependem de reagentes perigosos. Segundo Mendes *et al.* (2022), o conteúdo de elementos potencialmente tóxicos tem uma forte relação com espectros de solo relacionados ao material de origem, relevo e áreas de solo nu, o que permite detectar e mapear esses elementos através de sensores em plataformas de satélite por exemplo, que podem ajudar a entender seus efeitos dinâmicos em solo agrícola para o meio ambiente marginal. O estudo desenvolvido por Maia *et al.* (2022) caracteriza a espectroscopia no infravermelho próximo, como uma ferramenta viável para o monitoramento de PTEs em solos e sedimentos de uma bacia hidrográfica tropical úmida de transição semiárida e costeira.

Experimentos nessa linha contribuíram para o monitoramento de elementos poluentes e apoiaram as investigações da pedosfera ambiental. Além disso, podem auxiliar nas decisões de uso do solo, práticas de gestão e políticas públicas nacionais, para que levem em consideração as limitações e características específicas de cada bioma, afim de evitar a dispersão dos TEs e consequentemente a contaminação de áreas subjacentes à biomas mais propensos a deposição de microelementos no meio ambiente.

Quadro 1: Resumo dos elementos traço encontrados nos principais biomas

Biomas	Elementos traço	Fonte de contaminação	Referência
Mata Atlântica/ Mangue	Co, Cu, Ni, Pb, Zn, Hg, Ni, Mn, Br, Sb, Fe, Al, As, Cr, Ba	Rochas ultrabásicas metamórficas; processos biogeoquímicos e diagênese; intemperismo; mineração enriquecimento antropogênico; desmatamento	Vilela <i>et al.</i> (2020); Oliveira <i>et al.</i> (2012); Castro <i>et al.</i> (2021); Costa <i>et al.</i> (2020); Reis, Roeser e Santiago (2020); Siqueira <i>et al.</i> (2022)
Cerrado	As, Cu, Cr, Co, Ni	Rochas ultrabásicas metamórficas; matéria orgânica e suas frações do solo; rochas ígneas ou metamórficas; insumos agroquímicos	Vilela <i>et al.</i> (2020); Ribeiro <i>et al.</i> (2019); Marques <i>et al.</i> (2004); Gao <i>et al.</i> (2013); Rosolen <i>et al.</i> (2015).
Pantanal	As, Hg, Cd, Pb, Cu, Cr, Mn, Zn e Ni	Incêndios florestais antinaturais; características físicas e químicas do sedimento; sazonalidade; Agropecuária; mineração artesanal	Coringa <i>et al.</i> (2016); Pivello <i>et al.</i> (2021); Caumo <i>et al.</i> (2022).
Caatinga	Pb, As, Zn	Intemperismo	Nascimento Junior <i>et al.</i> (2021)
Amazônia	Fe, Al, Mo, Co, Cu, Mn, Zn, Cr, Ni, As, Hg, Cr, Pb	Processos biológicos; litologia; mineração; desmatamento (uso agrícola); enriquecimento antropogênico	Matschullat <i>et al.</i> (2020); Sahoo <i>et al.</i> (2019); Ribeiro <i>et al.</i> (2017); Costa e Rios (2022)
Pampas	Cu, Cd, Cr, Pb, Zn	Pesticidas e fungicidas em áreas vitícolas	Gallego; Olivero-Verbel (2021); Mirlean, Roisenberg e Chies (2005)

Fonte: Próprio autor.

2.3 PRINCIPAIS FONTES DE CONTAMINAÇÃO DO SOLO POR TEs

2.3.1 Incêndios florestais e desmatamento

A conversão de floresta tropical em pastagem usando a técnica de corte e queima induz mudanças nas propriedades do solo. Essa mudança no uso da terra afeta os teores de nutrientes e matéria orgânica, bem como as propriedades químicas e físicas do solo, composição biológica e estoque de carbono (GARCÍA-OLIVA; SANFORD; KELLY, 1999; GIBSON *et al.*, 2011; KHAN *et al.*, 2019).

O fogo afeta a mobilidade e o transporte de elementos inorgânicos e orgânicos no solo, sendo caracterizado como um problema emergente considerando que, devido ao aquecimento climático em curso, a frequência e a gravidade dos incêndios naturais aumentarão globalmente (ROSHAN; BISWAS, 2023). A extensão em que as propriedades do solo são alteradas pela queimada depende principalmente da taxa de liberação de calor (intensidade do fogo) e duração do incêndio, que por sua vez, são determinados pelo tipo, quantidade e embalagem da biomassa disponível para queima, umidade e conteúdo mineral da biomassa, condição climática predominante e paisagem da área (BODÍ *et al.*, 2014; ABRAHAM; DOWLING; FLORENTINE, 2017; ROSHAN; BISWAS, 2023).

O escoamento pós-fogo pode fornecer mais oligoelementos em formas bioativas e solúveis do que o escoamento de áreas não queimadas (BURKE *et al.*, 2013). Um aumento na entrega de sedimentos e na liberação da vegetação pode ser a razão por trás desse alto fluxo de metais para corpos d'água (ROSHAN; BISWAS, 2023). As plantas podem acumular esses metais sem nenhum sinal perceptível de dano por um período prolongado; no entanto, existe um limite de toxicidade. Durante o incêndio, esses metais sequestrados volatilizam para a atmosfera (Hg) ou se acumulam na superfície do solo com cinzas (Mn, Fe, Zn, Cu, Pb, Hg, Cd e As). Assim, o ecossistema florestal desempenha um papel crucial na circulação de metais e os incêndios florestais são um contribuinte significativo para a mobilidade dos metais (ABRAHAM; DOWLING; FLORENTINE, 2017).

As consequências do fogo nos ecossistemas naturais dependem, em grande medida, da coevolução do ecossistema com os incêndios, ou seja, como os incêndios naturais moldaram a especiação, a composição das espécies e a estrutura da vegetação, bem como as populações animais ao longo do tempo, como por exemplo, os biomas brasileiros Cerrado, Pantanal e Pampa são dependentes de queimadas; as florestas tropicais da bacia amazônica e da Mata Atlântica são sensíveis ao fogo, e a Caatinga é independente do mesmo (PIVELLO *et al.*, 2021),

No entanto, incêndios florestais extensos de alta temperatura, ou incêndios muito frequentes, mesmo em ecossistemas dependentes de fogo, podem impactar negativamente biodiversidade do ecossistema (PERALTA *et al.*, 2017; VASCONCELOS; MARAVALHAS; CORNELISSEN, 2017), como no caso do Pantanal em 2020, um ano excepcionalmente seco, quando o nível dos rios atingiu valores baixíssimos e não inundou as áreas úmidas, em consequência da seca, os incêndios alastraram-se e afetaram gravemente as espécies autóctones (PIVELLO *et al.*, 2021).

Já o desmatamento afeta severamente a estrutura e o equilíbrio do ecossistema natural, e também tem o potencial de causar mudanças substanciais na geoquímica da paisagem (LINDELL; ÅSTRÖM; SARENBO, 2010). Pode levar a uma alteração das condições climáticas regionais, gerando redução de precipitação e possível modificação da sazonalidade, como demonstra o estudo realizado por Mu e Jones (2022), onde em áreas desmatadas com mais de uma década foi observado um aumento das chuvas na estação seca, enquanto regiões desmatadas mais antigas apresentam tendências negativas de chuvas, deixando as regiões vulneráveis a mudanças futuras. Também pode modificar o ambiente ao ponto de alterar composições isotópicas de Fe nos solos, que podem ser usados como uma ferramenta geoquímica para quantificar e qualificar possíveis impactos da pressão antrópica e, em particular, o efeito do desmatamento na degradação do solo em ambientes tropicais (AKERMAN *et al.*, 2021), além de influenciar no enriquecimento do solo por TEs (LINDELL; ÅSTRÖM; SARENBO, 2010; DALL'AGNOL *et al.*, 2022; SAHOO *et al.*, 2019)

O aumento das atividades econômicas levou ao desmatamento acelerado e à perda de 50% da cobertura florestal da Bacia Hidrográfica do Rio Itacaiúnas, localizada no Estado do Pará, região amazônica (NUNES *et al.*, 2019; SOUZA-FILHO *et al.*, 2016). Como consequência, a floresta agora está concentrada apenas em territórios indígenas e áreas protegidas que cobrem menos de um terço da bacia em questão (NUNES *et al.*, 2019). A partir de um levantamento hidrogeoquímico de alta resolução em escala regional na Bacia do Rio Itacaiúnas, na região amazônica, Sahoo *et al.* (2019) caracteriza que a ocorrência e distribuição espacial de Fe, Al e Mn não pôde ser explicada pelo controle litológico, sendo provavelmente relacionada à captação intensamente intemperizada e ao aumento do escoamento devido ao intenso desmatamento nas porções leste e sul da bacia.

Ao avaliar a ligação de TEs entre solo e sedimentos em áreas florestadas e desmatadas, Dall'agnol *et al.* (2022) identificou que a relação é mais forte para a maioria dos elementos nas áreas desmatadas, indicando um impacto possivelmente relacionado à erosão e escoamento

mais intensos como resultado da mudança de uso da terra, que impactou principalmente a distribuição de Mn em solos e vários TEs em sedimentos de córregos.

2.3.2 Agricultura

O estudo realizado por Farella *et al.* (2006) identifica que o uso agrícola da terra na Amazônia brasileira desencadeia a perda de Hg dos solos, pois como esses solos são naturalmente muito pobres em cátions básicos, a queima da biomassa florestal traz grandes quantidades de cátions básicos para os solos. O enriquecimento de cátions básicos desencadeia a mobilidade nos cátions do solo, deslocando rapidamente os átomos de Hg. Esta conclusão vem de análises de componentes principais que ilustram que o uso da terra agrícola estava associado ao enriquecimento de cátions de base e ao esgotamento de Hg.

Os solos de várzea no Bioma do cerrado brasileiro, funcionam como sumidouros de TEs, onde a concentração de As, Cr e Cu ultrapassou os valores de referência da diretriz de qualidade do solo (ROSOLEN *et al.*, 2015), sendo que os altos valores desses metais podem estar associados aos insumos agroquímicos (GAO *et al.*, 2013). O resultado encontrado no estudo é de grande preocupação para os solos de várzeas cercados por campos agrícolas e representa um grande risco ambiental para a maioria das áreas úmidas encontradas no Bioma Cerrado (ROSOLEN *et al.*, 2015).

Pesticidas e TEs ocorrem em misturas complexas em agroecossistemas, afetando a saúde do solo e a segurança alimentar. Portanto, é necessário determinar sua toxicidade em condições de campo e desenvolver abordagens de monitoramento para avaliar a agricultura convencional e orgânica (GALLEGO; OLIVERO-VERBEL, 2021). No Brasil, as áreas vitícolas situam-se principalmente no Rio Grande do Sul. Devido ao clima subtropical úmido da região, ela pode ser considerada a área de viticultura mais úmida do mundo (MIRLEAN; ROISENBERG; CHIES, 2005). A alta umidade e as chuvas exigem a aplicação mais frequente de fungicida à base de cobre (BRUN *et al.*, 1998). O estudo realizado por Mirlean, Roisenberg e Chies (2005) em duas áreas vitivinícolas no Estado do Rio Grande do Sul, principal região vitivinícola do Brasil, demonstram de fato uma forte poluição dos solos e água subterrâneas da região foco de estudo pelo Cu, além disto, o estudo também identificou o acúmulo de outros metais derivados de pesticidas na camada superficial do solo, superando o valor de fundo em vinhedos mais velhos em até quatro vezes para Zn, cinco vezes para Pb e oito vezes para Cd e Cr.

Os fertilizantes da categoria superfosfatos, por exemplo, apresentaram maior potencial de lixiviação para metais traço, incluindo Zn, Cd, Co, Cr, Mo, Ni e Pb (WANG; XIONG; HE, 2020), a fabricação, transporte, armazenamento e aplicação de fertilizantes fosfóricos são uma das principais fontes de contaminação por cádmio e arsênio em alguns ambientes (LANGER; GÜNTHER, 2001; TAYLOR; PERCIVAL, 2001). O uso a longo prazo de fertilizantes fosfatados e micronutrientes pode fazer com que os teores de As, Cd e Pb dos solos das terras agrícolas aumentem se os produtos usados contiverem altos níveis desses elementos (JIAO *et al.*, 2012). Para proteger as terras de cultivo da intrusão de TEs, é imperativo que o conteúdo dos elementos potencialmente nocivos em fertilizantes e micronutrientes seja monitorado e quando necessário, controlado. Dado que, no geral, os campos agrícolas brasileiros receberam mais fertilizantes P do que o necessário para as necessidades das culturas desde 1970 (WITHERS *et al.*, 2018), a intensa atividade agrícola do Brasil e a necessidade de insumos fosfatados requerem conhecimento científico sobre a lixiviação dos TEs que são adicionados ao solo por eles, pois estes insumos são utilizados numa ampla gama de solos brasileiros desenvolvidos sob diferentes condições ambientais (BISPO *et al.*, 2021), mas infelizmente faltam estudos sobre impactos nacionais da dispersão destes elementos via insumos agrícolas.

2.3.3 Mineração

O rompimento da barragem de Fundão da Samarco na cidade de Mariana (MG) em novembro de 2015, foi o maior desastre ambiental da indústria de mineração mundial, tanto pelo volume de rejeitos despejados quanto pela magnitude dos danos (CARMO *et al.*, 2017). Cerca de 43 milhões de m³ de rejeitos de minério de ferro continuam causando danos ambientais, poluindo 668 km de cursos d'água do Rio Doce até o Oceano Atlântico. Os rejeitos atingiram diretamente 135 fragmentos florestais estacionais semideciduais identificados, em uma área de supressão vegetal de 298 ha, localizada às margens dos rios Gualaxo do Norte e Carmo e seus afluentes. Os rejeitos também atingiram diretamente 863,7 ha de Áreas de Preservação Permanente associadas a cursos d'água, que estavam em áreas protegidas, conforme definido pelo código florestal federal (CARMO *et al.*, 2017). Segundo Tognella *et al.* (2022) a permanência dos rejeitos de mineração na calha da bacia do Rio Doce torna este ambiente uma fonte de contaminação crônica do ambiente marinho e dos manguezais associados.

Em áreas localizadas a jusante do rompimento, o trabalho de Reis, Roeser e Santiago (2020) demonstra valores de Fe, Mn, Ni, Cr, Pb, Cu, As, Ba e Zn acima dos limites do

background regional. Sendo que depois do desastre ambiental, os sedimentos originais do rio foram encobertos e/ou arrastados pelo rejeito de minério ao longo do rio. Isto provocou alterações nas propriedades químicas, físicas e possivelmente biológicas do sedimento de fundo e principalmente na concentração de ferro e manganês nas estações de amostragem afetadas (REIS; ROESER; SANTIAGO, 2020). Tal fato refletiu no fator de contaminação e enriquecimento por ferro nos pontos localizados a jusante da barragem de rejeitos de Fundão.

No estudo realizado afim de analisar a adsorção do lítio em um solo de Mariana não contaminado pela lama, Levy *et al.* (2021) demonstra que o solo das regiões adjacentes apresenta baixa capacidade de adsorção de lítio devido às suas características químicas, o que faz com que o poluente lixivie em maior quantidade para as camadas mais profundas, portanto, as características do solo podem facilitar a contaminação das águas subterrâneas.

Outro rompimento de barragem de mineração de ferro, agora da empresa Vale SA em Brumadinho (MG) liberou cerca de 12 milhões de m³ de rejeitos de minério de ferro para o meio ambiente em de janeiro de 2019, onde 297,28 ha de terras foram soterradas pelos rejeitos, e pelo menos 193 estruturas empresariais (41%) e familiares (59%) foram comprometidas. Cerca de 51% das terras atingidas eram ocupadas por vegetação nativa (a maior parte conservada), 19% por atividades antrópicas de alta circulação de pessoas e 13% por atividades agropecuárias. O deslocamento em massa foi tão intenso que escavou o solo e alterou os leitos originais dos rios (PEREIRA; CRUZ; GUIMARÃES, 2019).

Em uma avaliação ecotoxicológica relacionada ao rompimento da barragem de Brumadinho (MG), Siqueira *et al.* (2022) demonstrou que o enriquecimento com ferro, a redução dos teores de matéria orgânica e da capacidade de retenção de água também foram fatores determinantes na toxicidade. Os fatores de enriquecimento metálico apresentaram valores anormalmente elevados, principalmente para Fe, Mn e Ni, enquanto as concentrações de metais tóxicos ultrapassaram os limites estabelecidos pela legislação brasileira, seus resultados também mostram a seguinte ordem crescente de mobilidade geoquímica potencial e biodisponibilidade: Fe (79,5%) > Cu (72,2%) > Zn (62,9%) > Pb (62,1%) > Mn (60,8%) > Cr (43,1%) > Ni (38,9%) > Al (32,1%).

Além da contaminação causada pelo rompimento de barragens, o Brasil também enfrenta um grande problema em relação ao garimpo ilegal em áreas protegidas. O trabalho realizado por Ramos, Oliveira e Rodrigues (2020) demonstra que exploração de ouro com uso de mercúrio (Hg) em terras indígenas na Amazônia, causa impactos socioambientais imensuráveis, pois a atividade é clandestina e executada sem suficientes fiscalizações. Segundo Costa e Rios (2022) os garimpos estão concentrados principalmente na região amazônica,

especialmente em torno de Tapajós, Alta Floresta-Peixoto de Azevedo e Juruena, Cuiabá-Poconé, bem como no sul de Carajás, Amapá, Gurupí, Roraima, Amazonas, Goiás, Tocantins e Bahia.

Ao avaliar os impactos da contaminação por Hg em habitantes da Terra Indígena situada no médio rio Tapajós, Basta e Hacon (2020) revelam uma exposição crônica da população amazônica ao mercúrio e indica que os níveis de contaminação no Tapajós têm aumentado de forma significativa ao longo dos últimos anos. Todos pescados capturados estavam contaminados, indicando a magnitude do impacto da atividade garimpeira na região. As doses de ingestão diária de Hg estimadas para moradores locais, de acordo com 5 espécies de peixes piscívoros amostrados, foram de 4 a 18 vezes superiores aos limites seguros preconizados pela Agência de Proteção Ambiental Norte-Americana (EPA).

A contaminação por arsênio (As) das atividades de mineração no Brasil é também uma preocupação constante. Além do Hg, as atividades de mineração de ouro também contribuem para a contaminação dos solos por arsênio no Estado do Amapá (TEIXEIRA *et al.*, 2020). O estudo de Rezende, Costa e Windmöller (2015) sobre a mobilidade do As na bacia do Rio Paracatu no estado de Minas Gerais, identificou concentrações de As superiores aos padrões de qualidade estabelecidos pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) em 37% das amostras de água onde foi também observada uma relação com as concentrações de As na água e em sedimentos de áreas próximas, o que indica que essas plantas absorveram As. Segundo Teixeira *et al.* (2020) as questões de contaminação por arsênio devem ser abordadas por uma abordagem multidisciplinar para melhor compreender os efeitos relacionados ao arsênio nos diferentes compartimentos ambientais e nos seres vivos, incluindo os humanos.

Em solos agrícolas que foram afetados pela mineração de carvão no norte do Paraná, altas concentrações de As, Mn, Zn e Pb foram medidas no carvão, cinzas de carvão, rejeitos e fertilizantes. A maioria dos TEs nas cinzas, carvão e rejeitos, se refletiu nos níveis de enriquecimento detectados nos solos, folhas e raízes. Estas observações são sugestivas de potenciais impactos das atividades de mineração nos campos agrícolas. Potenciais riscos ambientais e de saúde foram identificados para Zn e Mn, com base no grande valor calculado de seu fator de translocação em combinação com sua alta mobilidade observada e alto fator de enriquecimento (GALHARDI *et al.*, 2020).

2.3.4 Urbanização

No requisito da entrada de TEs no solo relacionado a urbanização, a maioria dos estudos realizados no Brasil é focado na observação da dinâmica dos TEs nas bacias hidrográficas, devido à preocupação com os valores referentes a qualidade da água, todavia, sabendo da dinâmica desses elementos nos recursos hídricos é possível identificar a influência antrópica na inserção desses elementos no meio ambiente, e prever a disposição espacial dos mesmos, além de tornar possível identificar possível expansão de áreas suscetíveis a terem seus solos contaminados por TEs.

Os depósitos brasileiros de resíduos sólidos urbanos (RSU) afetam especialmente os recursos hídricos, contaminando mais de 70% das águas superficiais e subterrâneas em seu entorno, independentemente da vulnerabilidade dos locais à contaminação ou às condições climáticas e geológicas. Além disso, RSU também influenciam nos índices de contaminação do solo, através do aumento da concentração de Cu, Cd, Pb e Zn acima dos níveis permitidos pela legislação nacional (MORITA *et al.*, 2021).

Cerca de 85% da área de manguezal do Brasil é protegida, mas o nível de proteção não prejudica a degradação desse ecossistema, através de assentamentos urbanos, lagoas de aquicultura ou carcinicultura por exemplo (FERREIRA; LACERDA, 2016). A investigação dos solos dos manguezais do Rio Botafogo revelou concentrações de Hg até 180 vezes maiores do que o local, indicando um aporte antrópico significativo de Hg devido ao lançamento de efluentes contendo Hg (ARAÚJO *et al.*, 2021).

Ao estudar diferentes fontes de TEs e matéria orgânica particulada em bacia hidrográfica tropical perturbada, em região que abriga um importante pólo de desenvolvimento regional do Estado de São Paulo, Fernandes *et al.* (2016) identificou a seguinte ordem para os fluxos de elementos-traço: $Zn > Cr > Cu > Ni > Co > Sc > Cd$. A avaliação da origem dos TEs indicou principalmente fontes naturais. A exceção foi o Zn, que apresentou significativa contribuição antrópica em associação a matéria orgânica particulada proveniente de esgoto doméstico, além disso, foi o elemento traço com maior variação sazonal.

O estudo realizado por Conceição *et al.* (2020) utilizou uma análise multitraçadora em sedimentos de leito de rios para entender como as atividades antrópicas afetam os processos naturais em bacias hidrográficas degradadas localizadas no Estado de São Paulo, Brasil. Assim identificou esgotos urbanos e atividades agrícolas como principais responsáveis pela contaminação de Cu e Zn na região, também identificou o papel fundamental da matéria

orgânica particulada no armazenamento dessa contaminação antrópica ao longo da amostragem de sedimentos no baixo curso do rio Piracicaba.

A Baía de Sepetiba, localizado no litoral sul do Estado do Rio de Janeiro tem sido severamente afetada pelo crescimento da urbanização e da atividade industrial. O experimento realizado por Silva *et al.* (2022) nesta região, destaca que os TEs que atingiram as maiores concentrações nos núcleos estudados foram $Zn > Mn > Co$, seguido por $Cr > Pb > Ni > As > Sn > Sc > Cd > Hg$. A comparação das maiores concentrações de elementos potencialmente tóxicos registradas revela que a baía possui áreas/sítios com concentrações relativamente altas de Zn, Co, Cd, Pb, Mn, Cu e As, sendo que a dispersão de poluentes por processos hidrodinâmicos naturais ou induzidos por atividades humanas pode contribuir para a expansão da área impactada pela atividade industrial na região.

2.3.5 Efeitos na cadeia trófica

Os riscos ecológicos de contaminantes metálicos são difíceis de documentar pois as respostas diferem entre as espécies, as ameaças diferem entre os metais e as influências ambientais são complexas (LUOMA; RAINBOW, 2005). A bioacumulação de metais e metalóides é particularmente importante como indicador de exposição, visto que os metais não são metabolizados, a bioacumulação neste caso pode ser complexa, pois é influenciado por múltiplas rotas de exposição (dieta e solução) e efeitos geoquímicos na biodisponibilidade (CHAPMAN; WANG, 2000).

Ao investigar dois estuários no litoral norte do Brasil submetidos a diferentes atividades antrópicas, Vilhena *et al.* (2021) avaliou o uso de ostras e fitoplâncton como bioindicadores de contaminação ambiental por TEs. Seus resultados demonstram o fitoplâncton como responsável por absorver altas concentrações de TEs nas águas amazônicas, e esses metais são transferidos através da cadeia alimentar para espécies de ostras e nelas se bioacumulam. Os principais TEs bioacumulados pelas ostras foram Mn, Cu, Zn, Se, Sr, As, Cd e Ba. Com objetivo avaliar as concentrações de TEs no camarão de água doce *Macrobrachium amazonicum* em a região afetada pelas atividades de mineração no Baixo Amazônia, Albuquerque *et al.* (2020a) identificou bioacumulação de Co, Fe e Mn principalmente na parte visceral dos camarões.

A distribuição de TEs em sedimentos e sua bioacumulação em macroinvertebrados bentônicos em uma bacia hidrográfica tropical brasileira, contaminada pela erosão de fertilizantes agrícolas foi estudada por Schwantes *et al.* (2021), onde identificou que em média, os níveis de Pb bentônico são maiores do que a fração biodisponível em sedimentos, as espécies

estudadas de Decapodas, Bivalves e Gastropodas, apresentaram altas taxas de adsorção de Pb e Zn.

O experimento realizado por Farias *et al.* (2022) analisou amostras do fígado, músculos e rins de Tartarugas verdes encalhadas no nordeste do Brasil, onde descreveu o acúmulo total de Hg, Cu, Cd, Ag e Se nos órgãos analisados. Isso reforça a necessidade de realizar o monitoramento dos elementos inorgânicos e aprofundar os estudos sobre a qualidade ambiental, uma vez que esses elementos químicos também podem afetar a saúde humana.

Avaliando a contaminação por TEs em sedimentos, peixes e macrófitas em trechos rio Paraopeba, impactados pelo rompimento da barragem de Brumadinho, Parente *et al.* (2021) observaram uma bioacumulação significativamente maior de Fe, Mn, Ni e Zn em peixes e um aumento da maioria dos elementos em macrófitas, indicando aumento da biodisponibilidade de TEs. Além disso, as concentrações de As e Pb ultrapassaram o limite de segurança para o consumo de pescado em 3% e 41% das amostras, respectivamente, representando uma preocupação para a saúde pública.

A análise de concentração de TEs em botos-cinza (*Pontoporia blainvillei*) encalhados ao longo da costa do Espírito Santo antes e depois da chegada da pluma de rejeitos gerada pelo rompimento da barragem de Mariana realizada por Manhães *et al.* (2022), identificou que o impacto causado pelo rompimento da barragem e a chegada da lama rica em minério de ferro para o mar refletiram não apenas tendências temporais na bioacumulação de TEs pelos botos-cinza, mas também mudanças expressivas em suas associações com parâmetros biológicos. O estudo realizado por Zebral *et al.* (2022) demonstrou que aves amostradas em áreas impactadas pelo desastre de Mariana apresentaram níveis teciduais de Pb, Hg, As e Cd acima dos limites propostos, indicando que danos fisiológicos importantes podem estar presentes, mesmo após 5 anos do rompimento da barragem.

Ao estudar a contaminação por TEs em peixes da Bacia do Rio Tramandaí, no estado do Rio Grande do Sul, Tesser, Rocha e Castro (2021) demonstram que os peixes dos sistemas de água doce estão acumulando concentrações significativas de metais do meio ambiente, o que corrobora a contaminação observada na água e nos sedimentos como organismos bioindicadores. A contaminação ultrapassou os limites estabelecidos pela agência reguladora para Hg em mais de 1/3 das amostras, e Cd e Cr em todas as amostras avaliadas.

O estudo realizado por Lima *et al.* (2022), identifica bioacumulação de TEs e riscos à saúde humana em espécies de peixes do sudeste da Província Mineral de Carajás, Brasil, onde Al, Fe, Mn, Pb apresentaram-se em maiores concentrações em todas as espécies analisadas, todavia a maior preocupação deve ser direcionada aos teores de Cr e Pb, que foram

identificados acima dos limites recomendados pela legislação brasileira para pescados. Esses achados alertam para a segurança alimentar da população e podem contribuir para o desenvolvimento de políticas públicas ambientais para a região.

O acúmulo de TEs em peixes no oeste do Pará estudado por Albuquerque *et al.* (2020b) apresentou grandes diferenças entre as espécies e ao longo do ano. Dos elementos tóxicos, apenas o Hg parece ser motivo de preocupação para a população local, em contraste, as concentrações de oligoelementos foram baixas e não mostraram nenhum padrão sazonal ou relacionado à dieta, com diferenças observadas entre as espécies. As associações entre Hg e os TEs essenciais Se, Fe, Co e Mn merecem atenção especial, pois associações de Hg com Fe, Co e Mn são relatadas pela primeira vez em peixes expostos a altos níveis de Hg.

A presença dos TEs em solos de pastagens tornou possível o estudo realizado por Fernandes *et al.* (2020) onde teve sucesso ao usar os TEs como impressões digitais de carne bovina brasileira produzida em ecossistemas diferentes como abordagem de aprendizado de máquina para determinar a origem da carne bovina dos biomas brasileiros. Identificou as maiores frações de Br e Se nas amostras do bioma Amazônia, sendo estatisticamente diferente dos demais biomas. As amostras do bioma Caatinga apresentaram as menores frações de Co, sendo estatisticamente diferente dos demais biomas. Não houve diferenças significativas entre os biomas em relação às frações de Cs, K, Na e Rb. O bioma Pampa apresentou a maior fração de Fe e o bioma Pantanal a menor fração de Zn, estatisticamente diferente dos demais biomas. As amostras de caatinga apresentaram as menores frações mássicas de Co, Cs, Rb e Se. Os biomas Amazônia, Caatinga e Pampa com maior interação com o ambiente costeiro apresentaram maior fração de Br.

2.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A contaminação do solo por TEs é um problema mundial para a saúde humana e para a produção segura de alimentos. Entre os procedimentos naturais que introduzem TEs no solo em grande escala, a derivação litogênica de TEs é o fator mais importante que afeta o conteúdo total de TEs nos solos superficiais, sendo que, além das origens geogênicas de enriquecimento dos solos, elementos potencialmente tóxicos também são inadvertidamente introduzidos nos solos por meio de atividades antropogênicas. No caso da dinâmica de TEs nos biomas brasileiros, é fundamental o desenvolvimento de novas pesquisas afim de identificar áreas de risco, além da elaboração de um zoneamento ambiental focado na dispersão de elementos potencialmente tóxicos, afim de prevenir sua bioacumulação na cadeia trófica, incluindo o solo

e o sistema de fornecimento de água, uma vez que a legislação brasileira não está preparada para lidar com a dinâmica dos TEs, como por exemplo o caso da lixiviação do manganês. Embora a prevenção seja a opção mais rentável no controle da contaminação, em casos em que o solo já esteja contaminado, medidas de remediação devem ser implementadas para possibilitar sua recuperação, afim de garantir o preceito do desenvolvimento sustentável.

REFERÊNCIAS

- ABEYWARDHANA, D. C.; ADIKARAM, N. M.; KULARATNE, R. K. A. Are mangrove forests reliable sinks of heavy metals due to phytoremediation and other mechanisms? A Sri Lankan perspective. **Marine Pollution Bulletin**, London, v. 177, p. 113453, 1 abr. 2022.
- ABRAHAM, J.; DOWLING, K.; FLORENTINE, S. The Unquantified Risk of Post-Fire Metal Concentration in Soil: a Review. **Water, Air, & Soil Pollution**, Dordrecht, v. 228, n. 5, p. 175, 11 abr. 2017.
- AKERMAN, A. *et al.* Impact of deforestation on soil iron chemistry and isotope signatures in Amazonia. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 577, p. 120048, 5 set. 2021.
- ALBUQUERQUE, F. E. A. *et al.* Toxic and essential trace element concentrations in the freshwater shrimp *Macrobrachium amazonicum* in the Lower Amazon, Brazil. **Journal of Food Composition and Analysis**, Maryland Heights, v. 86, p. 103361, 1 mar. 2020a.
- ALBUQUERQUE, F. E. A. *et al.* Toxic and essential trace element concentrations in fish species in the Lower Amazon, Brazil. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 732, p. 138983, 25 ago. 2020b.
- ANTONIADIS, V. *et al.* Trace elements in the soil-plant interface: Phytoavailability, translocation, and phytoremediation—A review. **Earth-Science Reviews**, Amsterdam, v. 171, p. 621–645, 1 ago. 2017.
- ARAÚJO, E. A. DE *et al.* Qualidade do solo: conceitos, indicadores e avaliação. **Applied Research & Agrotechnology**, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 187–206, 26 jul. 2012.
- ARAÚJO, P. R. M. *et al.* Assessing the spatial distribution and ecologic and human health risks in mangrove soils polluted by Hg in northeastern Brazil. **Chemosphere**, Oxford, v. 266, p. 129019, 1 mar. 2021.
- BASTA, P. C.; HACON, S. DE S. **Impacto do mercúrio na saúde do povo indígena munduruku, na bacia do tapajós**. [S. l.: s. n.], 2020. Disponível em: https://ds.saudeindigena.iciet.fiocruz.br/bitstream/bvs/3749/1/CP8_18020.pdf. Acesso em: 13 dez. 2022.
- BISPO, F. H. A. *et al.* Rare earth elements (REEs): geochemical patterns and contamination aspects in Brazilian benchmark soils. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 289, p. 117972, 15 nov. 2021.
- BODÍ, M. B. *et al.* Wildland fire ash: Production, composition and eco-hydro-geomorphic effects. **Earth-Science Reviews**, Amsterdam, v. 130, p. 103–127, 1 mar. 2014.
- BRUN, L. A. *et al.* Relationships between extractable copper, soil properties and copper uptake by wild plants in vineyard soils. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 102, n. 2, p. 151–161, 1 ago. 1998.

- BURKE, M. P. *et al.* Pre- and post-fire pollutant loads in an urban fringe watershed in Southern California. **Environmental Monitoring and Assessment**, Dordrecht, v. 185, n. 12, p. 10131–10145, 1 dez. 2013.
- CARMO, F. F. DO *et al.* Fundão tailings dam failures: the environment tragedy of the largest technological disaster of Brazilian mining in global context. **Perspectives in Ecology and Conservation**, Barcelona, v. 15, n. 3, p. 145–151, 1 jul. 2017.
- CASTRO, S. *et al.* Mangrove sediments as long-term mercury sinks: Evidence from millennial to decadal time scales. **Marine Pollution Bulletin**, London, v. 173, p. 113031, 1 dez. 2021.
- CAUMO, S. *et al.* Human risk assessment of ash soil after 2020 wildfires in Pantanal biome (Brazil). **Air Quality, Atmosphere & Health**, Dordrecht, v. 15, n. 12, p. 2239–2254, 1 dez. 2022.
- CHAPMAN, P. M.; WANG, F. Issues in Ecological Risk Assessment of Inorganic Metals and Metalloids. **Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal**, New York, v. 6, n. 6, p. 965–988, 1 nov. 2000.
- CONCEIÇÃO, F. T. *et al.* Multi-tracer analysis to estimate the historical evolution of pollution in riverbed sediment of subtropical watershed, the lower course of the Piracicaba River, São Paulo, Brazil. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 743, p. 140730, 15 nov. 2020.
- CORINGA, J. DO E. S. *et al.* Geochemical distribution and bioavailability of trace metals in sediments of the Bento Gomes River, Pocone - MT, Brazil. **Acta Amazonica**, Manaus, p. 161, 1 jun. 2016.
- COSTA, M. A. DA; RIOS, F. J. The gold mining industry in Brazil: A historical overview. **Ore Geology Reviews**, Amsterdam, v. 148, p. 105005, 1 set. 2022.
- DA SILVA, Y. J. A. B. *et al.* Concentrations of major and trace elements in soil profiles developed over granites across a climosequence in northeastern Brazil. **Catena**, Amsterdam, v. 193, p. 104641, 1 out. 2020.
- DALL'AGNOL, R. *et al.* Soil-sediment linkage and trace element contamination in forested/deforested areas of the Itacaiúnas River Watershed, Brazil: To what extent land-use change plays a role? **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 828, p. 154327, 1 jul. 2022.
- DIAS, C. L. *et al.* **Valores orientadores de intervenção e sua aplicação no gerenciamento de áreas contaminadas**. [S. l.]: Associação brasileira de Águas Subterrâneas, 2006.
- DURIEUX, L.; MACHADO, L. A. T.; LAURENT, H. The impact of deforestation on cloud cover over the Amazon arc of deforestation. **Remote Sensing of Environment**, Amsterdam, v. 86, n. 1, p. 132–140, 30 jun. 2003.

FARELLA, N. *et al.* Mercury release from deforested soils triggered by base cation enrichment. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, Selected papers from the 7th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Ljubljana, Slovenia June 27 - July 2, 2004. v. 368, n. 1, p. 19–29, 1 set. 2006.

FARIAS, D. S. D. DE *et al.* Bioaccumulation of total mercury, copper, cadmium, silver, and selenium in green turtles (*Chelonia mydas*) stranded along the Potiguar Basin, northeastern Brazil. **Chemosphere**, Oxford, v. 299, p. 134331, 1 jul. 2022.

FERNANDES, A. M. *et al.* Combined analysis of trace elements and isotopic composition of particulate organic matter in suspended sediment to assess their origin and flux in a tropical disturbed watershed. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 218, p. 844–854, 1 nov. 2016.

FERNANDES, E. A. D. N. *et al.* Trace elements and machine learning for Brazilian beef traceability. **Food Chemistry**, Amsterdam, v. 333, p. 127462, 15 dez. 2020.

FERNANDO, D. R.; LYNCH, J. P. Manganese phytotoxicity: new light on an old problem. **Annals of Botany**, Oxford, v. 116, n. 3, p. 313–319, 1 set. 2015.

FERREIRA, A. C.; LACERDA, L. D. Degradation and conservation of Brazilian mangroves, status and perspectives. **Ocean & Coastal Management**, Bromley, v. 125, p. 38–46, 1 jun. 2016.

GALHARDI, J. A. *et al.* Bioavailability of trace metals and rare earth elements (REE) from the tropical soils of a coal mining area. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 717, p. 134484, 15 maio 2020.

GALLEGO, J. L.; OLIVERO-VERBEL, J. Cytogenetic toxicity from pesticide and trace element mixtures in soils used for conventional and organic crops of *Allium cepa* L. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 276, p. 116558, 1 maio 2021.

GAO, H. *et al.* Levels, sources and risk assessment of trace elements in wetland soils of a typical shallow freshwater lake, China. **Stochastic Environmental Research and Risk Assessment**, Heidelberg, v. 27, n. 1, p. 275–284, 1 jan. 2013.

GARCÍA-OLIVA, F.; SANFORD, R. L.; KELLY, E. Effects of slash-and-burn management on soil aggregate organic C and N in a tropical deciduous forest. **Geoderma**, Amsterdam, v. 88, n. 1, p. 1–12, 1 fev. 1999.

GIBSON, L. *et al.* Primary forests are irreplaceable for sustaining tropical biodiversity. **Nature**, London, v. 478, n. 7369, p. 378–381, out. 2011.

GUPTA, N. *et al.* Trace elements in soil-vegetables interface: Translocation, bioaccumulation, toxicity and amelioration - A review. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 651, p. 2927–2942, 15 fev. 2019.

HE, Z. L.; YANG, X. E.; STOFFELLA, P. J. Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, Muenchen, v. 19, n. 2, p. 125–140, 2 dez. 2005.

HORST, W. J. The Physiology of Manganese Toxicity. Em: GRAHAM, R. D.; HANNAM, R. J.; UREN, N. C. (ed.). **Manganese in Soils and Plants: Proceedings of the International Symposium on 'Manganese in Soils and Plants' held at the Waite Agricultural Research Institute, The University of Adelaide, Glen Osmond, South Australia, August 22–26, 1988 as an Australian Bicentennial Event**. Developments in Plant and Soil Sciences. Dordrecht: Springer Netherlands, 1988. p. 175–188.

HOSSAIN, M. *et al.* Recent trends in the analysis of trace elements in the field of environmental research: A review. **Microchemical Journal**, Philadelphia, v. 165, p. 106086, 1 jun. 2021.

JIAO, W. *et al.* Environmental risks of trace elements associated with long-term phosphate fertilizers applications: A review. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 168, p. 44–53, 1 set. 2012.

KHAN, M. A. W. *et al.* Deforestation impacts network co-occurrence patterns of microbial communities in Amazon soils. **FEMS Microbiology Ecology**, Oxford, v. 95, n. 2, p. fiy230, 1 fev. 2019.

LANGER, U.; GÜNTHER, TH. Effects of alkaline dust deposits from phosphate fertilizer production on microbial biomass and enzyme activities in grassland soils. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 112, n. 3, p. 321–327, 1 maio 2001.

LEVY, R. *et al.* Retenção do lítio em solos de áreas adjacentes às impactadas pelo rompimento da barragem do Fundão, Mariana – MG. **Research, Society and Development**, Itabira, v. 10, n. 11, p. e452101119902–e452101119902, 6 set. 2021.

LI, C. *et al.* Heavy metals and rare earth elements (REEs) in soil from the Nam Co Basin, Tibetan Plateau. **Environmental Geology**, Heidelberg, v. 53, n. 7, p. 1433–1440, 1 fev. 2008.

LIMA, M. W. DE *et al.* Bioaccumulation and human health risks of potentially toxic elements in fish species from the southeastern Carajás Mineral Province, Brazil. **Environmental Research**, Maryland Heights, v. 204, p. 112024, 1 mar. 2022.

LINDELL, L.; ÅSTRÖM, M. E.; SARENBO, S. Effects of forest slash and burn on the distribution of trace elements in floodplain sediments and mountain soils of the Subandean Amazon, Peru. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 25, n. 8, p. 1097–1106, 1 ago. 2010.

LUOMA, S. N.; RAINBOW, P. S. Why Is Metal Bioaccumulation So Variable? Biodynamics as a Unifying Concept. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 39, n. 7, p. 1921–1931, 1 abr. 2005.

MAIA, A. J. *et al.* Near-infrared spectroscopy for prediction of potentially toxic elements in soil and sediments from a semiarid and coastal humid tropical transitional river basin. **Microchemical Journal**, Philadelphia, v. 179, p. 107544, 1 ago. 2022.

MANHÃES, B. M. R. *et al.* Temporal trends of trace elements bioaccumulation by a vulnerable cetacean (*Pontoporia blainvillei*) before and after one of the largest mining disasters worldwide. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 804, p. 150196, 15 jan. 2022.

MARQUES, J. J. *et al.* Trace element geochemistry in Brazilian Cerrado soils. **Geoderma**, Amsterdam, v. 121, n. 1, p. 31–43, 1 jul. 2004.

MASCARENHAS, B. R. *et al.* Quality reference values for trace metals in Podzols, Ferralsols, and Acrisols of Brazilian Atlantic rainforest. **Catena**, Amsterdam, v. 210, p. 105879, 1 mar. 2022.

MATSCHULLAT, J. *et al.* A soil geochemical background for northeastern Brazil. **Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis**, Bath, v. 12, n. 3, p. 197–209, 1 ago. 2012.

MATSCHULLAT, J. *et al.* What influences upland soil chemistry in the Amazon basin, Brazil? Major, minor and trace elements in the upper rhizosphere. **Journal of Geochemical Exploration**, Amsterdam, v. 211, p. 106433, 1 abr. 2020.

MENDES, W. DE S. *et al.* A remote sensing framework to map potential toxic elements in agricultural soils in the humid tropics. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 292, p. 118397, 1 jan. 2022.

MIRLEAN, N.; ROISENBERG, A.; CHIES, J. O. Copper-Based Fungicide Contamination and Metal Distribution in Brazilian Grape Products. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 75, n. 5, p. 968–974, 1 nov. 2005.

MITHÖFER, A.; SCHULZE, B.; BOLAND, W. Biotic and heavy metal stress response in plants: evidence for common signals. **FEBS Letters**, Oxford, v. 566, n. 1–3, p. 1–5, 2004.

MORITA, A. K. M. *et al.* Pollution threat to water and soil quality by dumpsites and non-sanitary landfills in Brazil: A review. **Waste Management**, Oxford, v. 131, p. 163–176, 15 jul. 2021.

MU, Y.; JONES, C. An observational analysis of precipitation and deforestation age in the Brazilian Legal Amazon. **Atmospheric Research**, Amsterdam, v. 271, p. 106122, 15 jun. 2022.

NASCIMENTO JÚNIOR, A. L. DO *et al.* Concentration and variability of soil trace elements in an agricultural area in a semiarid region of the Irecê Plateau, Bahia, Brazil. **Geoderma Regional**, Amsterdam, v. 24, p. e00351, 1 mar. 2021.

NUNES, S. *et al.* Potential for Forest Restoration and Deficit Compensation in Itacaiúnas Watershed, Southeastern Brazilian Amazon. **Forests**, Basel, v. 10, n. 5, p. 439, maio 2019.

OLIVEIRA, S. M. B. DE *et al.* A 2400-year record of trace metal loading in lake sediments of Lagoa Vermelha, southeastern Brazil. **Journal of South American Earth Sciences**, Oxford, v. 33, n. 1, p. 1–7, 1 fev. 2012.

PARENTE, C. E. T. *et al.* First year after the Brumadinho tailings' dam collapse: Spatial and seasonal variation of trace elements in sediments, fishes and macrophytes from the Paraopeba River, Brazil. **Environmental Research**, Maryland Heights, v. 193, p. 110526, 1 fev. 2021.

PERALTA, G. *et al.* Fire influences the structure of plant–bee networks. **Journal of Animal Ecology**, Chichester, v. 86, n. 6, p. 1372–1379, 2017.

PEREIRA, L. F.; CRUZ, G. DE B.; GUIMARÃES, R. M. F. Impactos do rompimento da barragem de rejeitos de Brumadinho, Brasil: uma análise baseada nas mudanças de cobertura da terra. **Journal of Environmental Analysis and Progress**, Recife, p. 122–129, 19 fev. 2019.

PINHEIRO JUNIOR, C. R. *et al.* Genesis and classification of carbonate soils in the State of Rio de Janeiro, Brazil. **Journal of South American Earth Sciences**, Oxford, v. 108, p. 103183, 1 jun. 2021.

PIVELLO, V. R. *et al.* Understanding Brazil's catastrophic fires: Causes, consequences and policy needed to prevent future tragedies. **Perspectives in Ecology and Conservation**, Barcelona, v. 19, n. 3, p. 233–255, 1 jul. 2021.

QUEIROZ, H. M. *et al.* Degraded mangroves as sources of trace elements to aquatic environments. **Marine Pollution Bulletin**, London, v. 181, p. 113834, 1 ago. 2022.

RAMOS, A. R. A.; OLIVEIRA, K. A. DE; RODRIGUES, F. DOS S. Mercury-Based Mining in Yanomami Indigenous Lands and Accountabilities. **Ambiente & Sociedade**, São Paulo, v. 23, 12 out. 2020.

REIS, D. A. DOS; ROESER, H. M. P.; SANTIAGO, A. DA F. Impacto ambiental nos sedimentos do tributário do Rio Doce após o rompimento da barragem de Fundão. **Research, Society and Development**, Itabira, v. 9, n. 2, p. e01921895–e01921895, 1 jan. 2020.

REZENDE, P. S.; COSTA, L. M.; WINDMÖLLER, C. C. Arsenic Mobility in Sediments from Paracatu River Basin, MG, Brazil. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 68, n. 3, p. 588–602, 1 abr. 2015.

RIBEIRO, B. T. *et al.* Assessment of Trace Element Contents in Soils and Water from Cerrado Wetlands, Triângulo Mineiro Region. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 43, 29 abr. 2019.

RIBEIRO, D. R. G. *et al.* Metal and metalloid distribution in different environmental compartments of the middle Xingu River in the Amazon, Brazil. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 605–606, p. 66–74, 15 dez. 2017.

ROSHAN, A.; BISWAS, A. Fire-induced geochemical changes in soil: Implication for the element cycling. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 868, p. 161714, 10 abr. 2023.

ROSOLEN, V. *et al.* Contamination of wetland soils and floodplain sediments from agricultural activities in the Cerrado Biome (State of Minas Gerais, Brazil). **Catena**, Amsterdam, v. 128, p. 203–210, 1 maio 2015.

- SAHOO, P. K. *et al.* High resolution hydrogeochemical survey and estimation of baseline concentrations of trace elements in surface water of the Itacaiúnas River Basin, southeastern Amazonia: Implication for environmental studies. **Journal of Geochemical Exploration**, Amsterdam, v. 205, p. 106321, 1 out. 2019.
- SANTOS, E. F. *et al.* Physiological highlights of manganese toxicity symptoms in soybean plants: Mn toxicity responses. **Plant Physiology and Biochemistry**, Issy les Moulineaux Cedex, v. 113, p. 6–19, 1 abr. 2017.
- SCHWANTES, D. *et al.* Distribution of heavy metals in sediments and their bioaccumulation on benthic macroinvertebrates in a tropical Brazilian watershed. **Ecological Engineering**, Amsterdam, v. 163, p. 106194, 1 maio 2021.
- SILVA, L. C. *et al.* Trace metals enrichment and potential ecological risk in sediments of the Sepetiba Bay (Rio de Janeiro, SE Brazil). **Marine Pollution Bulletin**, London, v. 177, p. 113485, 1 abr. 2022.
- SILVEIRA, J. *et al.* Phosphatized volcanic soils of Fernando de Noronha Island, Brazil: Paleoclimates and landscape evolution. **Catena**, Amsterdam, v. 195, p. 104728, 1 dez. 2020.
- SIQUEIRA, D. *et al.* Terrestrial and aquatic ecotoxicity of iron ore tailings after the failure of VALE S.A mining dam in Brumadinho (Brazil). **Journal of Geochemical Exploration**, Amsterdam, v. 235, p. 106954, 1 abr. 2022.
- SOUZA-FILHO, P. W. M. *et al.* Four decades of land-cover, land-use and hydroclimatology changes in the Itacaiúnas River watershed, southeastern Amazon. **Journal of Environmental Management**, Amsterdam, v. 167, p. 175–184, 1 fev. 2016.
- SRIVASTAVA, S.; TRIPATHI, R. D.; DWIVEDI, U. N. Synthesis of phytochelatins and modulation of antioxidants in response to cadmium stress in *Cuscuta reflexa* – an angiospermic parasite. **Journal of Plant Physiology**, Muenchen, v. 161, n. 6, p. 665–674, 1 jan. 2004.
- TAYLOR, M. D.; PERCIVAL, H. J. Cadmium in soil solutions from a transect of soils away from a fertiliser bin. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 113, n. 1, p. 35–40, 1 jun. 2001.
- TEIXEIRA, M. C. *et al.* Arsenic contamination assessment in Brazil – Past, present and future concerns: A historical and critical review. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 730, p. 138217, 15 ago. 2020.
- TESSER, T. T.; DA ROCHA, C. M.; CASTRO, D. Metal contamination in omnivores, carnivores and detritivores fish along the Tramandaí River Basin, RS, Brazil. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, Amsterdam, v. 16, p. 100496, 1 dez. 2021.
- TOGNELLA, M. M. P. *et al.* Mangroves as traps for environmental damage to metals: The case study of the Fundão Dam. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 806, p. 150452, 1 fev. 2022.

VASCONCELOS, H. L.; MARAVALHAS, J. B.; CORNELISSEN, T. Effects of fire disturbance on ant abundance and diversity: a global meta-analysis. **Biodiversity and Conservation**, Dordrecht, v. 26, n. 1, p. 177–188, 1 jan. 2017.

VILELA, E. F. *et al.* Trace elements in soils developed from metamorphic ultrabasic rocks in Minas Gerais, Brazil. **Geoderma Regional**, Amsterdam, v. 21, p. e00279, 1 jun. 2020.

VILHENA, M. P. S. P. *et al.* Trace elements and $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ isotopes in sediments, phytoplankton and oysters as indicators of anthropogenic activities in estuaries in the Brazilian Amazon. **Regional Studies in Marine Science**, Amsterdam, v. 41, p. 101618, 1 jan. 2021.

WANG, X.; XIONG, J.; HE, Z. Activated dolomite phosphate rock fertilizers to reduce leaching of phosphorus and trace metals as compared to superphosphate. **Journal of Environmental Management**, Amsterdam, v. 255, p. 109872, 1 fev. 2020.

WITHERS, P. J. A. *et al.* Transitions to sustainable management of phosphorus in Brazilian agriculture. **Scientific Reports**, London, v. 8, n. 1, p. 2537, 7 fev. 2018.

ZEBRAL, Y. D. *et al.* Avian blood and feathers as biological tools to track impacts from trace-metals: Bioaccumulation data from the biggest environmental disaster in Brazilian history. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 807, p. 151077, 10 fev. 2022.

3 **CAPÍTULO 2: MANUTENÇÃO DA FIXAÇÃO BIOLÓGICA DE NITROGÊNIO EM *Cajanus cajan* POTENCIALIZA A REMOÇÃO DO EXCESSO DE COBRE EM SOLO AGRÍCOLA**

3.1 INTRODUÇÃO

Em sistemas de cultivo a prática de adubação e utilização de defensivos que contém metais em sua composição tem potencial de elevar a concentração destes elementos ao nível tóxico (CHAFFAI; KOYAMA, 2011; CRISTALDI *et al.*, 2017; SHAYLER; MCBRIDE; HARRISON, 2009), o que requer intervenção para diminuir a concentração desses nutrientes aos seus níveis ótimos. O número de áreas contaminadas com metais pesados vem aumentando nos últimos anos, tanto no Brasil como no mundo. Estima-se que existem, globalmente, mais de 5 milhões de locais cobrindo 20 milhões de hectares de terra, nos quais os solos estão contaminados por metais pesados (HE *et al.*, 2015; LIU *et al.*, 2018). Entre os potenciais elementos contaminantes destaca-se o Cu (MANTOVANI, 2009; SHABBIR *et al.*, 2020; KUMAR *et al.*, 2021).

O Cu atua como um micronutriente para as plantas, está envolvido em muitos processos fisiológicos pois pode existir em vários estados de oxidação *in vivo*. Esse elemento atua como parte estrutural em proteínas regulatórias e participa do transporte fotossintético de elétrons, respiração mitocondrial, respostas ao estresse oxidativo, metabolismo da parede celular e sinalização hormonal, além de atuar como cofatores em muitas enzimas (YRUELA, 2005). Entretanto, é comumente reconhecido que o excesso de Cu nos tecidos vegetais pode afetar vários processos fisiológicos e bioquímicos, incluindo a fotossíntese, resultando em perdas consideráveis para o potencial produtivo das plantas. No nível celular, a toxicidade pode resultar de ligação a grupos sulfidríla em proteínas, inibindo assim a atividade da enzima ou função da proteína; indução de deficiência de outros íons essenciais; mecanismos de transporte das células prejudicados e dano oxidativo (YRUELA, 2005; MANTOVANI, 2009; KABATA-PENDIAS, 2010).

A videira, por exemplo, é suscetível a inúmeras pragas e doenças, incluindo o míldio causado por *Plasmopora viticolae* cujo primeiro meio de controle data do século XIX (KOMÁREK *et al.*, 2010). Desde então, o uso de Cu como fungicida na viticultura continuou a aumentar e novas formulações foram desenvolvidas para controlar vários fungos (KLITTICH, 2008). Por muitos anos, fungicidas à base de Cu foram usados na viticultura e consequentemente contribuíram para aumentar as concentrações nos solos. Hoje, não é

incomum encontrar solos de vinhedos com concentrações totais de cobre superior a $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, o que pode ter consequências tanto para o meio ambiente quanto para a saúde humana (WIDMER; NORRGROVE, 2023). Desta maneira, a descontaminação desses solos se torna essencial, principalmente pela fitorremediação.

Espécies não hiperacumuladoras podem ser utilizadas para fitorremediação (ANDRADE *et al.*, 2010; SOUZA *et al.*, 2012), pois embora não acumulem elementos-traço em concentrações necessárias para serem consideradas hiperacumuladoras, sua produção de biomassa excede várias ordens de magnitude da produção de biomassa de um hiperacumulador típico. A utilização de plantas não hiperacumuladoras com potencial para estabilização de metais ou extração de solos contaminados pode ser considerada uma boa alternativa, pois não gera efeitos secundários, além das boas consequências para a qualidade do solo como melhoria das características físicas, químicas e biológicas dos solos (SOUZA; CAMARGOS; CARVALHO, 2018). Entre as espécies com potencial de alto acúmulo de biomassa estão algumas leguminosas.

As leguminosas produzem grandes quantidades de biomassa e realizam a fixação biológica de nitrogênio, conferindo vantagem de crescimento em solos com baixa concentração de nitrogênio, como alguns solos contaminados (PIRES *et al.*, 2006). Como resultado dessa simbiose, essas plantas são capazes de fornecer nitrogênio para culturas de interesse econômico. O *Cajanus cajan*, conhecido como feijão guandu, é uma leguminosa herbácea, da família Fabaceae, portanto, é um excelente fixador de nitrogênio, muito utilizado como adubo verde devido principalmente às suas características de elevada produção de biomassa e alta concentração de nutrientes nas folhas (FULLER *et al.*, 2019).

Estudos indicam que *Cajanus cajan* tem capacidade de bioacumulação e tolerância à altas concentrações de As, Ni, Zn, Cu, mantendo sua capacidade de nodulação (FELIPE; OLIVEIRA; LEÃO, 2009; RAO; SRESTY, 2000; SILVA *et al.*, 2022; VENDRUSCOLO, 2013). É tolerante a concentrações de até $240,00 \text{ mg/dm}^3$ de Cu no solo (SILVA *et al.*, 2022). No experimento realizado por Sekhar *et al.* (2011), a superexpressão de CcMT1 (metalotioneína tipo 1), extraído da biblioteca de cDNA de *C. cajan*, conferiu em *Arabidopsis thaliana* maior tolerância ao Cu e Cd. Buch *et al.* (2020) revelam que os miRNAs de *C. cajan* regulam diversos genes que variam de fatores de transcrição, a genes que desempenham um papel vital no crescimento e desenvolvimento, como respostas ao estresse biótico e abiótico. O feijão guandu também apresenta tolerância ao estresse salino, por meio de maior atividade de enzimas antioxidantes e expressão significativa de genes envolvidos no metabolismo de carboidratos (degradação da sacarose), degradação da parede celular e modificação da parede celular

(AWANA *et al.*, 2020). Sendo assim, o objetivo do presente trabalho foi identificar a translocação e acúmulo de Cu em *Cajanus cajan*, cultivada em solo agrícola de viticultura e solo de pastagem (contaminado individualmente), além de avaliar os efeitos deste metal no metabolismo de carbono e nitrogênio, e investigar possíveis danos ao sistema simbiótico nodular.

3.2 MATERIAL E MÉTODOS

3.2.1 Condução do experimento

Para realização do experimento foi utilizado um latossolo vermelho distrófico (SANTOS *et al.*, 2018) obtido junto a uma propriedade rural onde se dá o cultivo de uva e de hortaliças (Figura 1) em que, foram identificados teores de Cu acima do limite de prevenção estabelecido pela legislação nacional (BRASIL, 2009). A obtenção do solo controle foi realizada na mesma propriedade em área adjacente à área de cultivo, visando a obtenção de um solo com propriedades físicas e classificação semelhantes ao solo objeto de estudo e com menor concentração de Cu biodisponível (Tabela 1). Após a coleta, o solo foi peneirado em malha de 2 mm e acondicionado em vasos com volume de 6L.

O experimento foi realizado em casa de vegetação tipo arco, coberta com filme plástico difusor de luz transparente, com uma espessura de 1000 micra, sem controle de fotoperíodo e automatização da irrigação e controle de temperatura. Foi utilizado um delineamento experimental inteiramente casualizado, com 3 tratamentos e 10 repetições cada, [P - solo pastagem (sem adubação, retirado em área de pastagem da mesma propriedade); V- Solo de viticultura, enriquecido com Cu pela prática agrícola; PCu- Solo pastagem com contaminação artificial utilizando $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, afim de atingir a mesma concentração de Cu presente no solo de viticultura.

Tabela 1. Características químicas do solo por tratamento anterior ao plantio.

SOLO	pH	SB	CTC	Mg	K	H+Al	M.O.	P	Cu	Fe	Mn	Zn	B
V	6,5	95	287,3	64	5,3	13	21	1184	99,8	53	19,6	7,4	0,69
P	4,9	58	47,1	10	2,1	15	14	4	3,4	23	10,9	1	0,09
PCu	4,8	53	65,4	13	1,4	20	14	4	96,2	20	8,5	1,5	0,11
----- mmol dm ³ -----							g dm ³	----- mg dm ³ -----					

Figura 1: Localização espacial do local de coleta de solo.



Fonte: Próprio autor.

As sementes de *Cajanus cajan* (L.) Millsp, obtidas comercialmente, produzidas por BRSEEDS®, cultivar Fava Larga, pureza 98% e germinação 70%, safra 2020/2021, lote AL/AL 029/19, categoria S2, foram esterilizadas por 15 minutos em solução de hipoclorito de sódio 10% (v/v - solução comercial), e após permaneceram em água destilada por uma hora para embebição, realizou-se a semeadura. Foram semeadas 5 sementes por unidade experimental. Após 10 dias do plantio, foi realizado o desbaste, deixando duas plantas por unidade experimental.

3.2.2 Análise do aparato fotossintético

A taxa fotossintética (A , $\mu\text{mol CO}_2 \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$), foi mensurada por meio das medidas das trocas gasosas, utilizando um analisador portátil de trocas gasosas, (CIRAS-3 Portable Photosynthesis System – IRGA, marca PP Systems) após 60 dias de cultivo.

3.2.3 Coleta do experimento

O experimento foi conduzido por 60 dias, contados após o período de desbaste, no período ótimo de desenvolvimento, enquanto as plantas ainda se encontravam no estágio vegetativo. No momento da coleta o material foi separado em parte aérea, raízes e nódulos. Que foram lavados em água destilada e secos com papel toalha. Os nódulos foram contados e posteriormente foi mensurada a massa fresca de nódulos, raízes e parte aérea. Cerca de 1g de tecido foliar, radicular e nodular foi separada e armazenada em freezer para posterior extração e quantificação de metabólitos. Em seguida, o restante dos tecidos foi acondicionado em sacos de papel e postos para secar em estufa de circulação forçada a 60 °C por 48 horas. Após secos, os tecidos foram pesados para obtenção da massa seca total para o calcular o índice de tolerância e posterior quantificação dos micronutrientes nos tecidos.

3.2.4 Quantificação de metabólitos

- Extração de Compostos Solúveis: Segundo o método de (BIELESKI; TURNER, 1966), para cada 0,5g de massa fresca (MF) 10 mL de MCW (600 mL de metanol + 250 mL de clorofórmio e 150 mL de água), na sequência as amostras foram centrifugadas por 15 min. O precipitado e o sobrenadante foram separados, onde para cada 4 mL de sobrenadante foi adicionado 1 mL de clorofórmio e 1,5 mL de água, deixando o sobrenadante em duas fases: hidrossolúvel (fase superior) e lipossolúvel (fase inferior). Ao precipitado foi adicionado 1 mL de NaOH 0,1M/1gMF, em seguida foi centrifugado por 15 min e o sobrenadante usado para o ensaio de proteína.
- Quantificação de proteína: O ensaio foi baseado na metodologia descrita por Bradford (1976), utilizou-se 100 mL da amostra com 5 mL de reagente de Bradford (200mg comassie azul-brilhante G-250 em 50ml de etanol, 100ml H₃PO₄ 85%), deixando reagir por 3 min em temperatura ambiente e realizando a leitura em espectrofotômetro com comprimento de onda de 595 nm.
- Quantificação de aminoácidos: A análise foi conduzida por meio do método de (YEMM; COCKING; RICKETTS, 1955), em 100 µL da amostra hidrossolúvel obtida na extração de compostos solúveis, diluída em 900 µL de água, foi adicionado 500 µL de tampão citrato 0,2M com pH 5 (3,48g de ácido cítrico/100 mL de água), 200 µL de ninidrina e 1mL de KCN 0,0002M (2 mL de KCN 0,01M/100 mL de metil glicol), passaram em

banho maria a 100 °C por 20 min e depois resfriados por 10 min, na sequência foi adicionado 1 mL de etanol 60% e a leitura em 570 nm em espectrofotômetro.

- **Quantificação de Ureídeos:** Para a quantificação de ureídeos foi utilizado o método de (VOGELS; VAN DER DRIFT, 1970). Que consiste na adição de, 500 µL de água; 250 µL de NaOH 0.5N e uma gota de fenilhidrazina em 250 µL de amostra. Em seguida as amostras foram aquecidas a 100°C por 8 min e resfriaram a temperatura ambiente. Na sequência ocorreu adição de 250 µL de HCl 0,65 N e a solução foi aquecida a 100°C por 4 min e resfriada em temperatura ambiente, posteriormente foi acrescentado 250 µL de tampão fosfato (7,16 g de Na₂HPO₄.12H₂O para 2,7218 g de KH₂PO₄ em 50 ml de água), 250 µL de fenilhidrazina 0,33% e deixado na temperatura ambiente por 5 min, depois as amostras foram colocadas para resfriar em gelo por 5 min, onde foi adicionado 1,25 ml de HCL 37% e 250 µL de K₃Fe(CN)₆. Os tubos foram agitados e permanecem por 15 min em temperatura ambiente e a leitura realizada no espectrofotômetro no comprimento de onda de 535 nm.
- **Análise de compostos fenólicos:** Foi utilizada a metodologia descrita por (LI *et al.*, 2007). Onde após diluição adequada, 200 µL da amostra foram adicionados a 1 mL do reagente FolinCiocalteu 0,2 N. Em seguida, 800 µL de solução saturada de carbonato de sódio (75 g/L) foram adicionados. A absorbância a 760 nm foi medida após incubação à temperatura ambiente (20°C) por 2 h. O ácido gálico (0–500 mg/L) foi usado para calibrar a curva padrão. O conteúdo fenólico total foi expresso em miligramas de equivalente de ácido gálico (mg GAE)/g peso seco de material vegetal.

3.2.5 Quantificação de macro e micronutrientes nos tecidos e no solo

Após a obtenção da massa seca da parte aérea e radicular, este material foi moído em moinho tipo Wiley (peneira de malha de 10 mesh) para posterior digestão com ácido sulfúrico (H₂SO₄) afim de determinar a concentração de nitrogênio em raiz e parte aérea (JONES, 1991), digestão com ácido nítrico (HNO₃) e ácido perclórico (HClO₄) para determinação da concentração de P, K, Cu, Mn e Zn presentes no sistema radicular e foliar, usando espectrofotometria de absorção atômica (MALAVOLTA; VITTI; OLIVEIRA, 1997), os dados obtidos foram utilizados para cálculos de acúmulo de metal na matéria seca remanescente e índice de translocação baseado no estudo de (RAHMAN *et al.*, 2013). Após o cultivo e coleta de *C. cajan*, amostras compostas de solo de cada tratamento foram submetidas à análise química da disponibilidade de macro e micronutrientes (RAIJ *et al.*, 1999), (tabela 2).

3.2.6 Determinação do potencial fitoextrator

Utilizando-se os dados de massa seca e quantidade acumulada de Cu na planta, foram realizados os cálculos para determinação do potencial fitoestabilizador: índice de tolerância (IT) e índice de translocação (TRA) (RAHMAN *et al.*, 2013). Índice de tolerância: $TI = \text{tratamento TBDW} / \text{tratamento controle TBDW}$; índice de translocação: $TRA = (SAC/TAC) * 100$. O acúmulo de Cu (mg/órgão) foi calculado a partir dos dados de peso seco e concentração de Cu nos respectivos órgãos: raiz, parte aérea e biomassa total. Acúmulo de Cu na raiz: $RAC = (RDW * RMC) / 1000$; acúmulo de Cu na parte aérea: $SAC = (SDW * SMC) / 1000$ e acúmulo de Cu na biomassa total (raiz + parte aérea): $TAC = RAC + SAC$ em miligrama/peso do órgão seco (mg/órgão). Onde, RDW, SDW e TBDW são peso seco de raiz, parte aérea e biomassa total (g), respectivamente; RMC e SMC são concentrações de metais disponíveis na raiz e na parte aérea (mg/dm³ de solo); RAC, SAC e TAC são acúmulo de Cu na raiz, parte aérea e biomassa total (mg/órgão).

3.2.7 Análise estatística

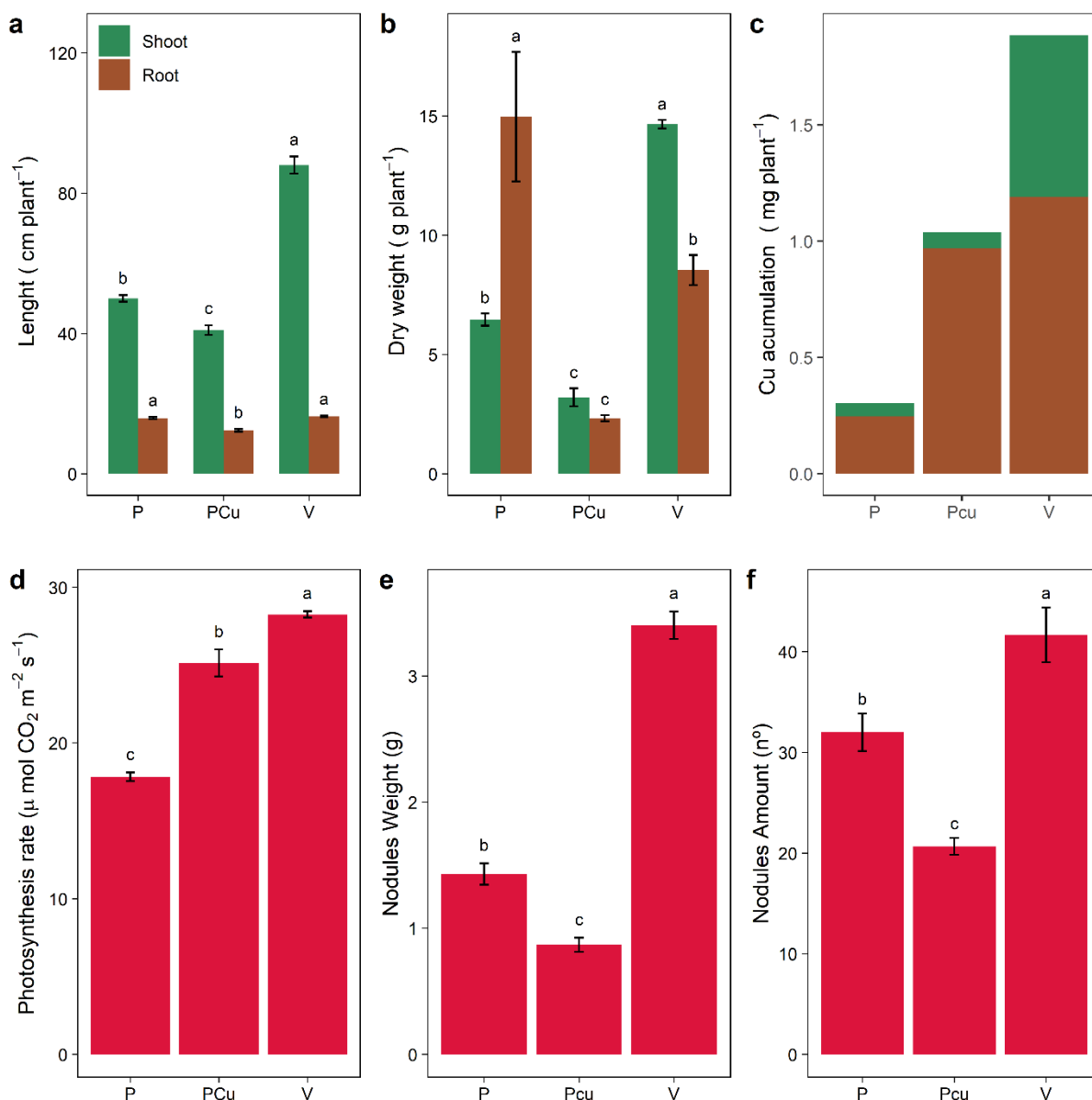
A normalidade e homocedasticidade dos dados foram analisadas pelos testes de Shapiro-Wilk e Bartlett, respectivamente, ambos a 0,05 de probabilidade. Em seguida, os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) por meio do teste F ($p \leq 0,05$). Quando significativas, os resultados foram submetidos ao teste de Tukey ($p < 0,05$). Foi elaborado um gráfico de redes de correlação contendo a correlação de Pearson (r) entre as variáveis com variação significativa entre os tratamentos apontadas pelo teste F. Toda a análise estatística dos dados foi realizada por meio de protocolos desenvolvidos no software R (R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2019), com a utilização do pacote ExpDes.pt (FERREIRA; CAVALCANTI; NOGUEIRA, 2014), Factoextra (KASSAMBARA; MUNDT, 2020) e ggplot2 (WICKHAM, 2009).

3.3 RESULTADOS

O comprimento da parte aérea foi maior no tratamento com solo de viticultura (V), o solo pastagem contaminado com Cu (PCu) apresentou redução neste mesmo parâmetro, também foi observada variação significativa de comprimento radicular entre os grupos (Figura 2a). Foi observado aumento da massa seca foliar em V, o tratamento P apresentou a segunda

maior média. Em relação a MS radicular foi observado aumento no tratamento P (Figura 2b). As plantas cultivadas em solo de viticultura (V) apresentaram aumento da taxa de fotossíntese líquida, as plantas cultivadas em solo de PCu apresentaram a segunda maior média em comparação aos demais tratamentos (Figura 2d). As plantas cultivadas em solo V apresentaram aumento da massa nodular e número de nódulos, em PCu foi observada uma redução de massa e número de nódulos em comparação ao grupo P (Figura 2e, f). O acúmulo total de Cu por planta foi de 1.88 mg/planta no tratamento V, seguido por 1,04 e 0,30 mg/planta nos tratamentos PCu e P, respectivamente (Figura 2c). O índice de translocação (IT%) de Cu foi $P=0.18$, $PCu=0.06$ e $V=0.36$. A avaliação química do solo após o plantio está apresentada na tabela 2.

Figura 2: Comprimento e massa seca (MS) foliar e radicular, taxa de fotossíntese líquida, acúmulo de cobre nos tecidos, massa e número de nódulos de *C. cajan* cultivadas em solo de viticultura (V) com alta concentração de Cu, grupo controle (P) cultivado em solo de pastagem da mesma propriedade e solo P contaminados artificialmente com Cu (PCu). Letras diferentes para cada variável indicam significância a 5% pelo teste de Tukey. Os dados são valores médios por tratamento $\pm$ erro padrão.

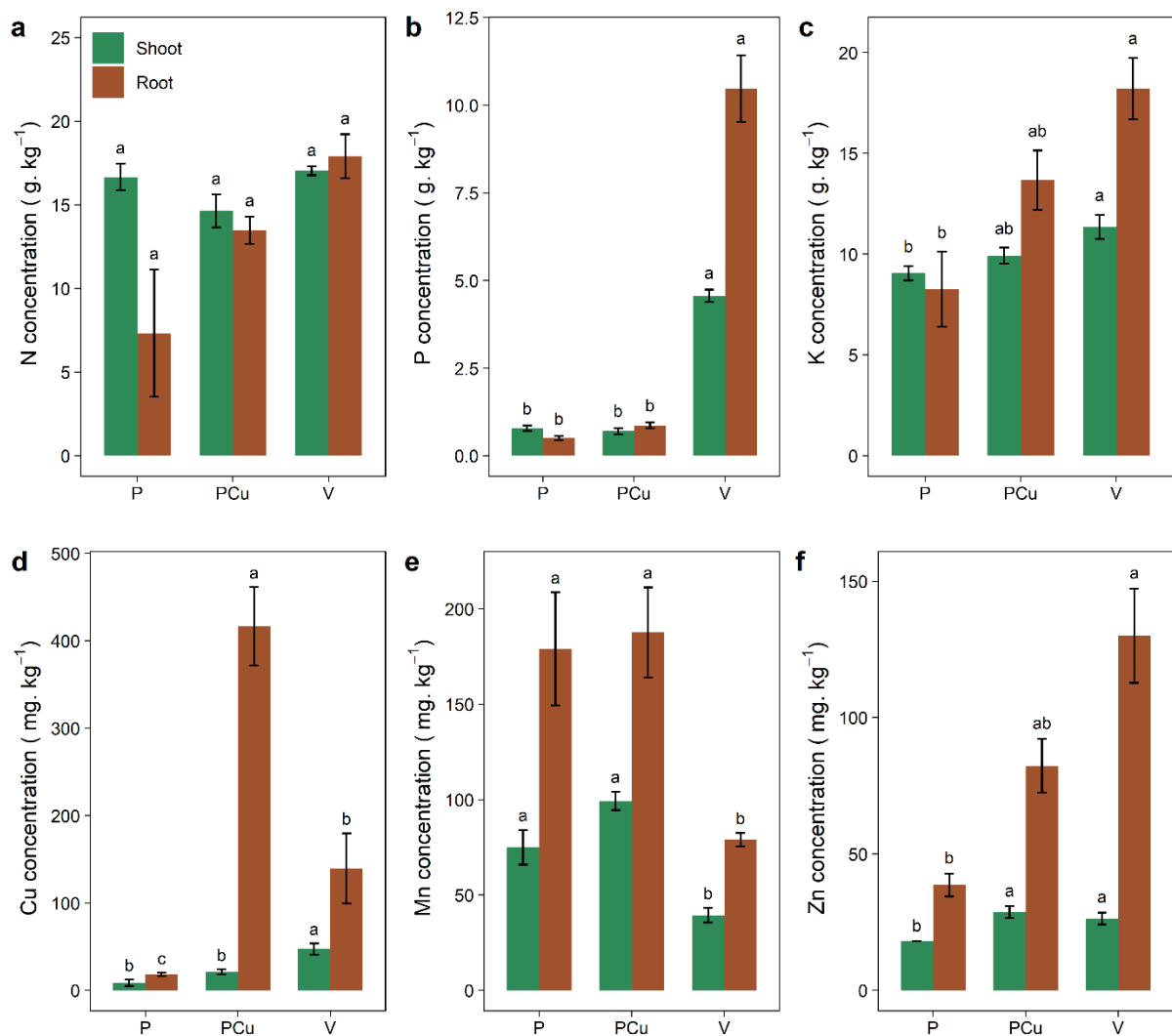


Fonte: Próprio autor.

A concentração radicular de N (Figura 3a), P (Figura 3b) e K (Figura 3c) foi acentuadamente maior no tratamento V. O teor de Cu na parte aérea foi maior para o tratamento V, porém na raiz foi observada maior concentração do elemento no tratamento PCu (Figura 3d), a concentração de Mn tanto em tecido foliar, quanto em tecido radicular foi menor no

tratamento V (Figura 3e), em relação ao Zn, o maior acúmulo em tecido radicular foi observado no tratamento V (Figura 3f).

Figura 3: Teor nutricional de macro e micronutrientes, onde (a) concentrações nitrogênio, (b) concentração de fósforo, (c) concentração de potássio, (d) concentração cobre, (e) concentração de manganês, (f) concentração de zinco nos tecidos foliares e radiculares de *C. cajan* cultivadas em solo de viticultura (V) solo agrícola, (P) grupo controle e PCu cultivado em solo controle com Cu ajustado. Letras diferentes para cada variável indicam significância a 5% pelo teste de Tukey. Os dados são valores médios por tratamento $\pm$ erro padrão.



Fonte: Próprio autor.

A concentração de proteínas totais nas folhas foi maior no grupo controle em comparação com os demais grupos, a menor concentração de proteínas foliares foi observada no tratamento V. Não foi observada variação significativa na concentração de proteína no tecido

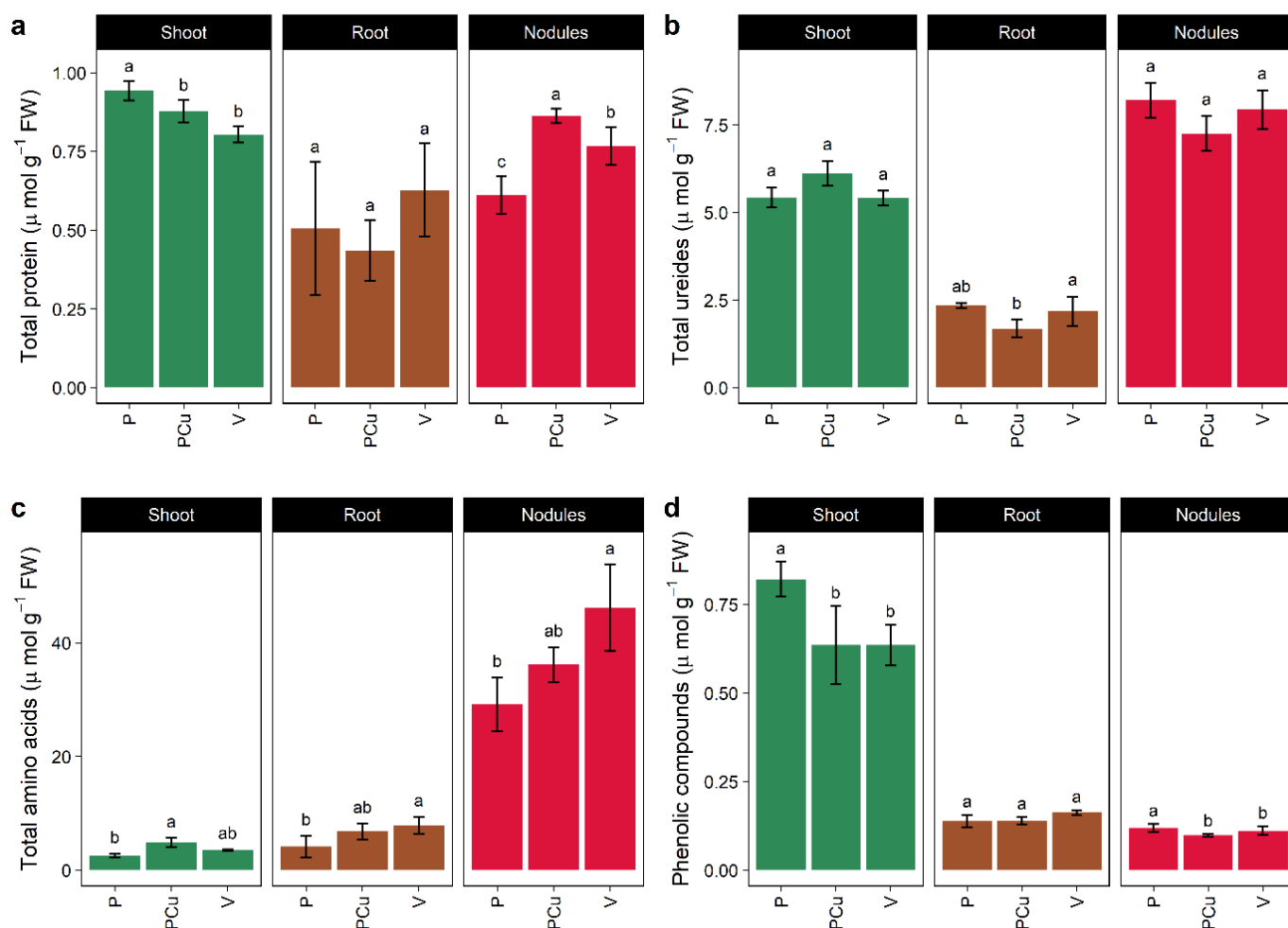
radicular, nos nódulos a concentração de proteínas foi maior que o tratamento P em PCu, seguido de V com segunda maior média. Não foi observada diferença significativa na concentração de ureídeos do tecido foliar e nodular, ocorreu diferenciação estatística apenas nos dados referentes ao tecido radicular, onde a maior concentração de ureídeos foi observada no tratamento V (Figura 4b).

Nos tecidos foliares foi observado aumento significativo da concentração de aminoácidos totais em todos os tratamentos quando comparados ao grupo controle (Figura 4c), nas raízes e nódulos a concentração de aminoácidos em V foi maior que a média dos demais grupos. A concentração de compostos fenólicos no tecido foliar e nodular foi maior no grupo P em comparação a média dos demais tratamentos, no tecido radicular não foi observada variação estatística entre os tratamentos (Figura 4d). O gráfico de rede de correlação contendo as correlações de Pearson (Figura 5) entre as variáveis nos mostra correlações positivas entre a concentração de aminoácidos das raízes com acúmulo total de Cu nos tecidos. Também demonstra correções negativas entre massa seca radicular e concentração de proteínas nos tecidos.

Tabela 2. Características químicas do solo por tratamento após o plantio.

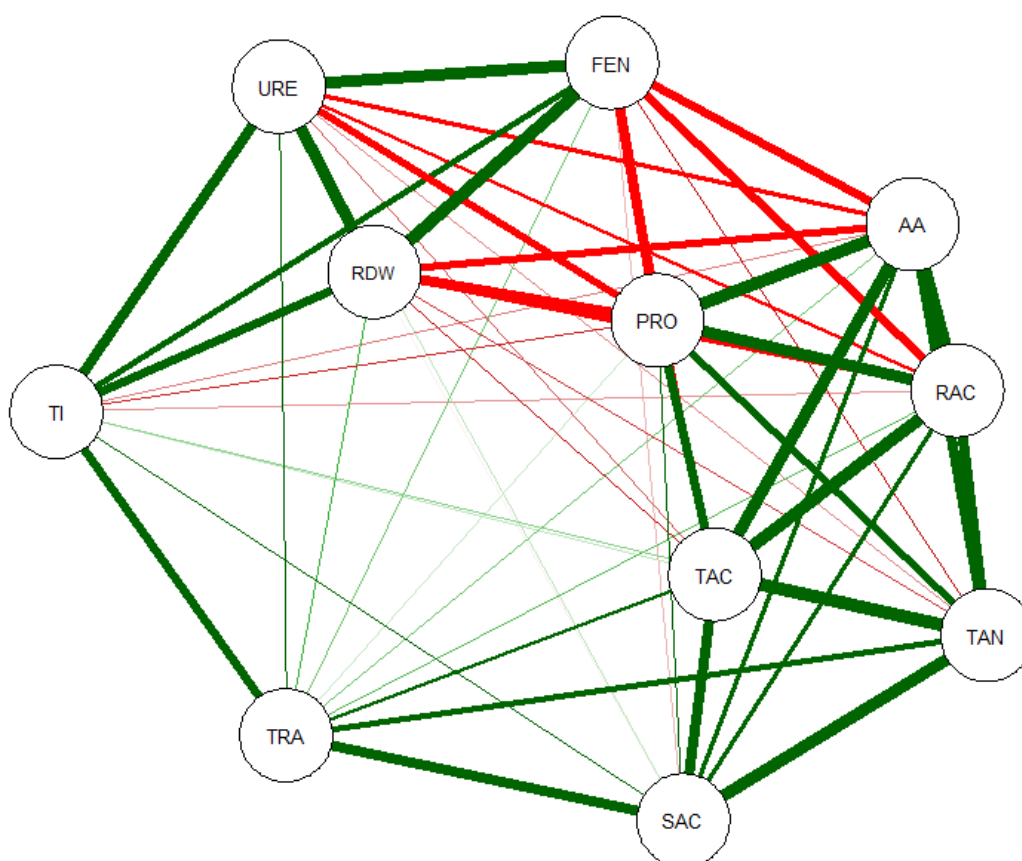
SOLO	pH	SB	CTC	Mg	K	H+Al	M.O.	P	Cu	Fe	Mn	Zn	B
V	6,7	273,5	284,5	49	2,5	11	26	1027	24,5	36	9,4	8,8	0,79
P	5,5	33,3	48,3	14	1,3	15	16	9	1,5	43	5,45	1,1	0,1
PCu	6,3	31	43	13	1	12	13	11	24,3	20	3,4	1,5	0,08
----- mmol dm ³ -----				g dm ³				----- mg dm ³ -----					

Figura 4: Análise do metabolismo de carbono e nitrogênio, onde (a) concentrações de proteínas totais, (b) concentração de ureídeos, (c) concentração de aminoácidos, (d) concentração de compostos fenólicos nos tecidos foliares, radiculares e nodulares de *C. cajan* cultivadas em solo de viticultura (V) com alta concentração de Cu, grupo controle (P) cultivado em solo de pastagem da mesma propriedade e solo P contaminados artificialmente com Cu (PCu). Letras diferentes para cada variável indicam significância a 5% pelo teste de Tukey. Os dados são valores médios por tratamento $\pm$ erro padrão.



Fonte: Próprio autor .

Figura 5: Redes de correlação de *C. cajan* cultivadas em solo de viticultura com alta concentração de Cu, grupo controle cultivado em solo de pastagem da mesma propriedade e solo pastagem contaminado artificialmente com Cu. Onde: RDW massa seca do sistema radicular; SAC acúmulo de Cu na parte aérea; RAC acúmulo de Cu na raiz; TAC acúmulo de Cu na biomassa total; TRA Índice de translocação; TI Índice de tolerância; TAN acúmulo de N na biomassa total; AA aminoácidos totais; FEN compostos fenólicos totais; URE ureídeos totais; PRO proteínas totais. Cor verde: correlação positiva; cor vermelha e rosa: correlação negativa; espessura e intensidade da cor da linha: intensidade da relação, quanto mais grossa a linha e mais escura a cor (verde e vermelho escuro), mais forte é a relação entre as variáveis; linha mais estreita e cor fraca (verde claro e rosa), a relação entre as variáveis é fraca.



Fonte: Próprio autor.

3.4 DISCUSSÃO

Foi observado em *C. cajan* uma acentuada redução de proteínas totais na parte aérea no tratamento V (Figura 4a), onde neste tratamento também ocorreu crescimento e acúmulo de

biomassa acentuado, além do aumento da taxa fotossintética. Essa redução da concentração de proteína na parte aérea, pode estar associada a uma expressão proteica diferenciada sob estresse abiótico nesta espécie, como sugerido por (AWANA *et al.*, 2020) trabalhando com *C. cajan* sob estresse salino, identificou a existência de integração cruzadas de vias metabólicas envolvidos em outro tipo de estresse abiótico, através da expressão diferencial de proteínas, abrangendo todas as principais vias metabólicas do crescimento e desenvolvimento das plantas, ou seja, os genes/proteínas diferencialmente expressos regularam a tolerância ao estresse e controlaram o crescimento e a produção do feijão guandu.

A toxicidade do Cu no organismo vegetal, causa redução do acúmulo de biomassa total da planta e redução da taxa fotossintética (MASSOUD *et al.*, 2018), porém sabe-se que o Cu em concentrações de 30 a 240 mg.kg⁻¹ no solo não foi prejudicial à taxa fotossintética em *C. cajan* (SILVA *et al.*, 2022), no experimento atual foi observado aumento da taxa fotossintética em comparação ao grupo controle, aumento da MS e crescimento radicular e da parte aérea no tratamento V. O acúmulo de cobre nas raízes minimiza os efeitos tóxicos no sistema fotossintético (MARQUES *et al.*, 2019), isso provavelmente influenciou na manutenção da taxa fotossintética em V. O aumento de MS e crescimento pode estar relacionado ao aumento da taxa fotossintética, porém ambos podem estar relacionados a alta concentração de fósforo no solo de cultivo e consequentemente nos tecidos radiculares e foliares deste tratamento, pois a disponibilidade de fósforo é muitas vezes o fator mais limitante do crescimento das plantas e acúmulo de biomassa das plantas por ser um constituinte estrutural de muitas biomoléculas (ácidos nucleicos, fosfolipídios, fosfatos de açúcar, cofatores catalíticos) e desempenha um papel funcional na transferência de energia (ATP) e metabolismo metabólico (BIELESKI; FERGUSON, 1983).

Essa concentração de P também pode ter influenciado na massa e na quantidade de nódulos superiores do tratamento V, porém a baixa concentração de fósforo nos demais tratamentos (solo não agrícola), não foi prejudicial ao fornecimento de nitrogênio para os tecidos foliares, visto que não há variação significativa de N e de ureídeos entre os tratamentos (Figura 4b). Isso pode estar relacionado a uma adaptação fisiológica e morfológica às variações na disponibilidade de P em solo, devido à plasticidade de reciclagem e conservação funcional de P do nódulo e da fisiologia radicular observada em leguminosa de clima tropical (VARDIEN; STEENKAMP; VALENTINE, 2016).

A produção de matéria seca, a nodulação e a absorção de N pela fava, trevo egípcio e soja diminuíram à medida que a concentração de Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb aumentaram (HADDAD *et al.*, 2015). Em nódulos de soja o acúmulo de Cu afetou a capacidade de

nodulação e atividade das enzimas bacteróides, causando redução significativa da biomassa vegetal (TORTOSA *et al.*, 2020). No presente trabalho *C. cajan* apresentou estabilidade da concentração de ureídeos nas folhas, nos tratamentos com excesso de Cu indicando que não houve danos no sistema simbiótico, o que sugere uma estratégia diferenciada para lidar com stress metálico nessa espécie. Apesar da função dos ureídeos diretamente relacionada ao transporte de nitrogênio, os aminoácidos sofrem mudanças drásticas no sistema de transporte quando plantas de soja, por exemplo, são submetidas a alguns tipos de estresse, inclusive em noduladoras tropicais onde os ureídeos predominam no transporte de nitrogênio (ANTUNES, 2007; LIMA; SODEK, 2003). Embora tenha não tenha sido observada variação estatística na concentração de ureídeos entre os tratamentos, foi observada correlação negativa entre ureídeos e aminoácidos, e correlação positiva entre a concentração de aminoácidos e concentração de nitrogênio nos tecidos (Figura 5), portanto, em *C. cajan* pode ter ocorrido então transporte preferencial de nitrogênio por aminoácidos.

Os íons de Cu livres são potencialmente tóxicos por isso são associados a compostos orgânicos (ANDO *et al.*, 2012), em plantas submetidas a excesso de metais pesados no solo, uma estratégia comumente utilizada é a complexação do excesso desses metais com aminoácidos, ácidos orgânicos ou peptídeos além do sequestro nos vacúolos (ADREES *et al.*, 2015; WANG; LIU; HU, 2016), sendo a quelação realizada por compostos fenólicos está envolvida na limitação da biodisponibilidade do Cu (MARASTONI *et al.*, 2019). Os níveis comuns de Cu no tecido vegetal variam entre 2,00 e 20,00 $\mu\text{g/g}$ de matéria seca (MS) para a maioria das espécies (KABATA-PENDIAS, 2010; SHABBIR *et al.*, 2020; FARID *et al.*, 2021). Quando exposta ao solo agrícola com excesso de Cu, *C. cajan* translocou $47,33 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de Cu para parte aérea, em solo PCu o teor de Cu translocado foi de $21 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ e em solo de pastagem (controle) $8,66 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, pode-se observar uma dinâmica assimilativa diferenciada favorecendo o acúmulo e translocação de Cu por *C. cajan* quando cultivada em solo agrícola. Portanto o aumento de aminoácidos na raiz pode ser explicado parte pela complexação de Cu a essas moléculas, assumindo o papel dos compostos fenólicos, visto correlação negativa entre fenóis e acúmulo de Cu na raiz/concentração de aminoácidos, e parte pelo transporte diferencial de nitrogênio observado na dinâmica metabólica dos nódulos, pois o aumento da concentração de aminoácidos dos tratamentos com Cu, segundo (AMARANTE; LIMA; SODEK, 2006) podem ser indicadores úteis da manutenção dos processos assimilatórios de nitrogênio no sistema radicular provocadas pelo estresse, para leguminosas transportadoras de ureídeos, bem como para plantas não leguminosas.

3.5 CONCLUSÃO

Em plantas de *C. cajan* cultivadas sob dose de aproximadamente $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de Cu em solo agrícola de viticultura e solo de pastagem, a translocação de Cu para os tecidos aéreos foi aproximadamente 5,7 vezes maior em solo agrícola. A eficiência do sistema fotossintetizante e simbiótico sub acúmulo de $1,07 \text{ mg/planta}$ de Cu na parte aérea e $1,25 \text{ mg/planta}$ na raiz, não foram afetados, todavia foi observada uma variação metabólica através do aumento da concentração de aminoácidos nos tratamentos V e PCu, o que pode ser uma resposta metabólica afim de fornecer material molecular para complexação de íons livres de Cu por essas moléculas e/ou estratégia compensatória ao transporte de nitrogênio via ureídeos. Devido ao acúmulo considerável de Cu na raiz e na parte aérea, *C. cajan* se mostrou tolerante sob dose aproximadamente $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de Cu em solo viticultura, podendo ser indicada como uma agente fitoextratora deste metal em solos agrícolas.

REFERÊNCIAS

- ADREES, M. *et al.* The effect of excess copper on growth and physiology of important food crops: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, v. 22, n. 11, p. 8148–8162, 1 jun. 2015.
- AMARANTE, L. DO; LIMA, J. D.; SODEK, L. Growth and stress conditions cause similar changes in xylem amino acids for different legume species. **Environmental and Experimental Botany**, Amsterdam, v. 58, n. 1, p. 123–129, 1 dez. 2006.
- ANDO, Y. *et al.* Copper in xylem and phloem saps from rice (*Oryza sativa*): the effect of moderate copper concentrations in the growth medium on the accumulation of five essential metals and a speciation analysis of copper-containing compounds. **Functional Plant Biology**, Clayton, v. 40, n. 1, p. 89–100, 2 nov. 2012.
- ANDRADE, S. A. L. *et al.* Biochemical and physiological changes in jack bean under mycorrhizal symbiosis growing in soil with increasing Cu concentrations. **Environmental and Experimental Botany**, Amsterdam, v. 68, n. 2, p. 198–207, 1 abr. 2010.
- ANTUNES, F. *et al.* **Papel da redutase do nitrato e da asparagina sintetase em plantas de soja (*Glycine max* L.) sob condições de estresse de nitrogênio.** 2007. 108 f. Tese (Doutorado em Biologia Vegetal) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.
- AWANA, M. *et al.* Protein and gene integration analysis through proteome and transcriptome brings new insight into salt stress tolerance in pigeonpea (*Cajanus cajan* L.). **International Journal of Biological Macromolecules**, Amsterdam, v. 164, p. 3589–3602, 1 dez. 2020.
- BIELESKI, R. L.; FERGUSON, I. B. Physiology and Metabolism of Phosphate and Its Compounds. Em: LÄUCHLI, A.; BIELESKI, R. L. (ed.). **Inorganic Plant Nutrition**. Encyclopedia of Plant Physiology. Berlin, Heidelberg: Springer, 1983. p. 422–449.
- BIELESKI, R. L.; TURNER, N. A. Separation and estimation of amino acids in crude plant extracts by thin-layer electrophoresis and chromatography. **Analytical Biochemistry**, Philadelphia, v. 17, n. 2, p. 278–293, 1 nov. 1966.
- BRADFORD, M. M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. **Analytical Biochemistry**, Philadelphia, v. 72, n. 1, p. 248–254, 7 maio 1976.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. **Resolução 420/2009**. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder executivo, Brasília, DF. 30 dez. 2009, Sec. 1, p. 20.
- BUCH, D. U. *et al.* Characterization of microRNA genes from Pigeonpea (*Cajanus cajan* L.) and understanding their involvement in drought stress. **Journal of Biotechnology**, Amsterdam, v. 321, p. 23–34, 10 set. 2020.

CHAFFAI, R.; KOYAMA, H. Chapter 1 - Heavy Metal Tolerance in *Arabidopsis thaliana*. Em: KADER, J.-C.; DELSENY, M. (ed.). **Advances in Botanical Research**. [S. l.]: Academic Press, 2011. v. 60, p. 1–49.

CRISTALDI, A. *et al.* Phytoremediation of contaminated soils by heavy metals and PAHs. A brief review. **Environmental Technology & Innovation**, Amsterdam, v. 8, p. 309–326, 1 nov. 2017.

FARID, M. *et al.* Copper-Induced Responses in Different Plant Species. Em: HASANUZZAMAN, M. (ed.). **Approaches to the Remediation of Inorganic Pollutants**. Singapore: Springer, 2021. p. 259–280.

FELIPE, R. T. A.; OLIVEIRA, J. A. DE; LEÃO, G. A. Potencial de *Cajanus cajan* e *Crotalaria spectabilis* para fitorremediação: absorção de arsênio e respostas antioxidativas. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 33, p. 245–254, abr. 2009.

FERREIRA, E.; CAVALCANTI, P.; NOGUEIRA, D. ExpDes: an R package for ANOVA and experimental designs. **Applied Mathematics**, Lausanne, v. 5, p. 2952–2958, 18 nov. 2014.

FULLER, D. Q. *et al.* *Cajanus cajan* (L.) Millsp. origins and domestication: the South and Southeast Asian archaeobotanical evidence. **Genetic Resources and Crop Evolution**, Dordrecht, v. 66, n. 6, p. 1175–1188, 1 ago. 2019.

HADDAD, S. A. *et al.* Inhibition of Nodulation and Nitrogen Nutrition of Leguminous Crops by Selected Heavy Metals. **Air, Soil and Water Research**, London, v. 8, p. ASWR.S21098, 1 jan. 2015.

HE, Z. *et al.* **Heavy Metal Contamination of Soils: Sources, Indicators and Assessment**. 2015. Disponível em: <https://www.semanticscholar.org/paper/Heavy-Metal-Contamination-of-Soils%3A-Sources%2C-and-He-Shentu/c1316de05415b98becb63d86b1b2d9d458709aa6>. Acesso em: 13 jan. 2023.

JONES, J. B. Kjeldahl method for nitrogen determination. **Kjeldahl method for nitrogen determination**. 1991.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace Elements in Soils and Plants**. 4. ed. Boca Raton: CRC Press, 2010.

KASSAMBARA, A.; MUNDT, F. **factoextra: Extract and Visualize the Results of Multivariate Data Analyses.**, 1 abr. 2020. Disponível em: <https://CRAN.R-project.org/package=factoextra>. Acesso em: 11 jan. 2023.

KLITTICH, C. J. Milestones in Fungicide Discovery: Chemistry that Changed Agriculture. **Plant Health Progress**, Paul, v. 9, n. 1, p. 31, jan. 2008.

KOMÁREK, M. *et al.* Contamination of vineyard soils with fungicides: A review of environmental and toxicological aspects. **Environment International**, Oxford, v. 36, n. 1, p. 138–151, 1 jan. 2010.

KUMAR, V. *et al.* Copper bioavailability, uptake, toxicity and tolerance in plants: A comprehensive review. **Chemosphere**, Oxford, v. 262, p. 127810, 1 jan. 2021.

LI, H.-B. *et al.* Evaluation of two methods for the extraction of antioxidants from medicinal plants. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Heidelberg, v. 388, n. 2, p. 483–488, 1 maio 2007.

LIMA, J. D.; SODEK, L. N-stress alters aspartate and asparagine levels of xylem sap in soybean. **Plant Science**, E Park, v. 165, n. 3, p. 649–656, 1 set. 2003.

LIU, L. *et al.* Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: Principles and applicability. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 633, p. 206–219, 15 ago. 2018.

MADHAVARAO, K. V.; SRESTY, T. V. S. Antioxidative parameters in the seedlings of pigeonpea (*Cajanus cajan* (L.) Millspaugh) in response to Zn and Ni stresses. **Plant Science**, E Park, v. 157, n. 1, p. 113–128, 8 ago. 2000.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. DE. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. [S. l.] POTAFOS, 1997.

MANTOVANI, A. **Composição química de solos contaminados por cobre: formas, sorção e efeito no desenvolvimento de espécies vegetais**. 2009. 178 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

MARASTONI, L. *et al.* Synergism and antagonisms between nutrients induced by copper toxicity in grapevine rootstocks: Monocropping vs. intercropping. **Chemosphere**, Oxford, v. 214, p. 563–578, 1 jan. 2019.

MARQUES, D. M. *et al.* Root morphology and leaf gas exchange in *Peltophorum dubium* (Spreng.) Taub. (Caesalpinioideae) exposed to copper-induced toxicity. **South African Journal of Botany**, Amsterdam, v. 121, p. 186–192, 1 mar. 2019.

MASSOUD, M. B. *et al.* Protective role of exogenous phytohormones on redox status in pea seedlings under copper stress. **Journal of Plant Physiology**, Muenchen, v. 221, p. 51–61, 1 fev. 2018.

PIRES, F. R. *et al.* Adubos Verdes Na Fitorremediação De Solos Contaminados Com O Herbicida Tebuthiuron. **Revista Caatinga**, Mossoró, v. 19, n. 1, p. 92–97, 2006.

RAHMAN, M. L. *et al.* Plant community composition and attributes reveal conservation implications for newly created grassland on capped landfill sites. **Journal for Nature Conservation**, Muenchen, v. 21, n. 4, p. 198–205, 1 ago. 2013.

RAIJ, B. VAN *et al.* **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônomo, 1999.

SANTOS, H. G. DOS *et al.* **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília, DF: Embrapa, 2018.

- SEKHAR, K. *et al.* Metallothionein 1 (CcMT1) of pigeonpea (*Cajanus cajan*, L.) confers enhanced tolerance to copper and cadmium in *Escherichia coli* and *Arabidopsis thaliana*. **Environmental and Experimental Botany**, Amsterdam, v. 72, n. 2, p. 131–139, 1 set. 2011.
- SHABBIR, Z. *et al.* Copper uptake, essentiality, toxicity, detoxification and risk assessment in soil-plant environment. **Chemosphere**, Oxford, v. 259, p. 127436, 1 nov. 2020.
- SHAYLER, H.; MCBRIDE, M.; HARRISON, E. **Sources and Impacts of Contaminants in Soils**. [S. l.: s n.], 2009.
- SILVA, M. B. DA *et al.* Response of *Cajanus cajan* to excess copper in the soil: tolerance and biomass production. **Physiology and Molecular Biology of Plants**, New Delhi, v. 28, n. 6, p. 1335–1345, 1 jun. 2022.
- SOUZA, L. A. *et al.* Arbuscular mycorrhiza confers Pb tolerance in *Calopogonium mucunoides*. **Acta Physiologiae Plantarum**, Heidelberg, v. 34, n. 2, p. 523–531, 1 mar. 2012.
- SOUZA, L. A.; CAMARGOS, L. S. [UNESP; CARVALHO, M. E. A. Toxic metal phytoremediation using high biomass non-hyperaccumulator crops: New possibilities for bioenergy resources. Em: **Phytoremediation: Methods, Management and Assessment**. [s.l.] Vladimir Matichenkov, 2018. p. 1.
- TORTOSA, G. *et al.* Copper modulates nitrous oxide emissions from soybean root nodules. **Environmental and Experimental Botany**, Amsterdam, v. 180, p. 104262, 1 dez. 2020.
- VARDIEN, W.; STEENKAMP, E. T.; VALENTINE, A. J. Legume nodules from nutrient-poor soils exhibit high plasticity of cellular phosphorus recycling and conservation during variable phosphorus supply. **Journal of Plant Physiology**, Muenchen, v. 191, p. 73–81, 1 fev. 2016.
- VENDRUSCOLO, D. **Seleção de plantas para fitorremediação de solo contaminado com cobre**. 2013. 58 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2013.
- VOGELS, G. D.; VAN DER DRIFT, C. Differential analyses of glyoxylate derivatives. **Analytical Biochemistry**, Philadelphia, v. 33, n. 1, p. 143–157, 1 jan. 1970.
- WANG, Q.-Y.; LIU, J.-S.; HU, B. Integration of copper subcellular distribution and chemical forms to understand copper toxicity in apple trees. **Environmental and Experimental Botany**, Amsterdam, v. 123, p. 125–131, 1 mar. 2016.
- WICKHAM, H. **ggplot2**. New York, NY: Springer, 2009.
- WIDMER, J.; NORRGROVE, L. Identifying candidates for the phytoremediation of copper in viticultural soils: A systematic review. **Environmental Research**, Maryland Heights, v. 216, p. 114518, 1 jan. 2023.
- YEMM, E. W.; COCKING, E. C.; RICKETTS, R. E. The determination of amino-acids with ninhydrin. **Analyst**, [s. l.], v. 80, n. 948, p. 209–214, 1 jan. 1955.

YRUELA, I. Copper in plants. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, Campinas, v. 17, p. 145–156, mar. 2005.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Embora seja trabalhoso investigar o nível de contaminação dos solos pelo modelo convencional nesse país com grandeza continental, é possível rastrear as áreas de maior risco, e fazer um planejamento estratégico dada a dificuldade em processar tal volume amostral. Todavia uma nova técnica está sendo desenvolvida para estudos nesta área com auxílio de novos métodos tecnológicos usando satélites e espectroscopia, o que poderá contribuir para o monitoramento de elementos poluentes e apoiar as investigações da pedosfera ambiental. Além disso, podem auxiliar nas decisões de uso do solo, práticas de gestão e políticas públicas nacionais, para que levem em consideração as limitações e características específicas de cada bioma, afim de evitar a dispersão dos TEs e consequentemente a contaminação de áreas subjacentes à biomas mais propensos a deposição de microelementos no meio ambiente.

Até então o que conseguimos observar com o presente trabalho é que em solo de produção agrícola, devido a ser um solo fertilizado, a disponibilidade de outros elementos para além do contaminante, como fósforo por exemplo, pode ser um ponto chave para incrementar o acúmulo de biomassa e consequentemente influenciar um acúmulo maior de Cu, neste caso, pela leguminosa, que por sua vez, através do processo de fixação biológica de nitrogênio, contribuirá também para manutenção da qualidade do solo em curto e médio prazo. O próximo passo, de certa forma é estudar como esse elemento está sendo transportado via xilema, afim de confirmar a hipótese de complexação com os aminoácidos e estudar como o elemento está sendo depositado nos tecidos, a complexação do Cu em moléculas orgânicas tornará lenta a volta desse elemento para solo de devido ao processo de mineralização molecular? Caso contrário o elemento-traço retornará ao solo sem variação na velocidade de remobilização, nesta condição seria interessante então transportar esse material vegetal para áreas menos férteis, pois mesmo contendo uma alta concentração de Cu nos tecidos, essas plantas também incrementariam a qualidade destes solos com outros elementos nutricionais. Isso pode contribuir para um efeito cascata, por exemplo destinando à áreas de baixa fertilidade onde foi inserida matéria orgânica incrementada com elementos traço, uma cultura lenhosa para posterior utilização da madeira visando uso comercial, ou mesmo desenvolvendo concreto verde, como o *hemcrete* por exemplo.