



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DA AMAZÔNIA - UFRA
DOUTORADO EM AGRONOMIA**

EDNA SANTOS DE SOUZA

**AVALIAÇÃO DE RISCO E FITORREMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS
POR ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICO DE SERRA PELADA-PARÁ**

**BELÉM
2017**



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DA AMAZÔNIA - UFRA
DOUTORADO EM AGRONOMIA**

EDNA SANTOS DE SOUZA

**AVALIAÇÃO DE RISCO E FITORREMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS
POR ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICO DE SERRA PELADA-PARÁ**

**Tese apresentada à Universidade Federal Rural da
Amazônia, como parte das exigências do curso de
Doutorado em Agronomia: área de concentração
Agronomia, para obtenção do título de Doutor em
Agronomia.**

Orientador: Prof. Dr. Antonio Fernandes Rodrigues

Coorientador: Prof. Dr. Newton Paulo de Souza Falcão

**BELÉM
2017**

Aos meus Pais (Erotildes e Noemia) por ter estado do meu lado realizando esse sonho, pela confiança, dedicação e apoio que tiveram comigo.

DEDICO

AGRADECIMENTO

A Deus, autor e criador de tudo, pela saúde e disposição concedidas; pelas pessoas que estiveram comigo; pelas oportunidades que me permitiu cumprir minha jornada com satisfação.

À minha família, pela formação ética e moral que me proporcionou, sem as quais não teria tido a indignação necessária e as reflexões suficientes à idealização, persistência e desenvolvimento do presente trabalho.

Ao meu orientador e amigo Prof. Dr. Antonio Fernandes Rodrigues, pela orientação, paciência e comprometimento para a realização deste trabalho.

A família Letam-Laboratório de elementos traço no ambiente, pelo apoio e incentivo nas diversas fases desse trabalho.

Aos amigos Yan Nunes, Samara Costa e Duane Azevedo pela parceria e profissionalismo, indispensável para a realização do presente trabalho. Obrigada por dividir esse sonho e torná-lo realidade.

Aos amigos e irmãos, Renato Teixeira e Watilla Covre pelo incentivo, apoio e companheirismo, Obrigada!

A CAPES pela concessão de bolsa.

Aos Professores e demais profissionais da Universidade Federal Rural da Amazônia.

A família Pinheiro Queiroz, pela amizade e apoio.

Obrigado especial ao amigo Otinel Ferreira Nunes pela paciência e ajuda nas análises estatísticas, pela colaboração em diversas fases deste trabalho, cujas reflexões e intervenções que muito contribuiu para o seu desenvolvimento e aperfeiçoamento, OBRIGADA!

As amigas e irmãs de coração que independente da distância geográfica sempre acreditaram neste sonho: Ângela Eugênio, Andréia Portugal e Luana Silva, muito obrigada!

Aos amigos da pós-graduação pelo convívio, amizade e companheirismo durante quatro anos de curso.

Agradeço a todos aqueles que acreditaram em mim e colaboraram com a minha formação. Às vezes a ajuda foi laboriosa, em outras, ela foi tênue e suave, como um olhar ou um aceno, mas que foi fundamental para a realização desse sonho.

SUMÁRIO

RESUMO	9
ABSTRACT	10
CAPÍTULO I – CONTEXTUALIZAÇÃO	11
CAPÍTULO II - Avaliação de risco a saúde humana por exposição simultânea a múltiplos contaminantes em mina de ouro artesanal, serra pelada, Pará, Brasil	20
Abstract	21
Graphical Abstract	22
Highlights	23
1. Introduction	24
2. Materials and methods	25
2.1. <i>Study site</i>	25
2.2. <i>Sampling of soil and mine wastes</i>	26
2.3. <i>Water sampling</i>	26
2.4. <i>Plant samples</i>	27
2.5. <i>Soil and plant analyses</i>	28
2.6. <i>Water analysis</i>	29
2.7. <i>Geoaccumulation index (Igeo)</i>	29
2.8. <i>Assessment of risk to human health</i>	30
2.9. <i>Statistical analysis</i>	32
3. Results and discussion	32
3.1. <i>Potentially toxic elements in soils</i>	32
3.2. <i>Geoaccumulation index (Igeo)</i>	34
3.3. <i>Spatial distribution of potentially toxic elements in soils</i>	35
3.4. <i>Multivariate analysis of PTEs and soil characteristics</i>	38
3.5. <i>Potentially toxic elements in water</i>	41
3.6. <i>Potentially toxic elements in plants</i>	43
3.7. <i>Human health risk assessment</i>	44
4. Conclusions	48
References	49
CAPÍTULO III - Resíduos orgânicos, biocarvão e a dinâmica de elementos potencialmente tóxicos em solo de mina de ouro na Amazônia	54
Resumo	Erro! Indicador não definido.
Resumo	55
1. Introdução	57

2. Material e Métodos.....	58
2.1. Amostragem e caracterização do solo	58
2.2. Amostragem e caracterização dos resíduos orgânicos	60
2.3. Produção e caracterização do biocarvão	60
2.4. Experimento em casa de vegetação.....	61
2.4. Análise estatística.....	62
3. Resultados e discussão.....	62
3.1. Características do solo da mina, resíduos orgânicos e biocarvão	62
3.2. Efeito dos resíduos orgânicos nas propriedades do solo da mina	63
3.3. Efeito dos resíduos orgânicos nos teores de EPTs.....	65
3.5. Distribuição de EPTs em plantas de alface	69
3.6. Análise multivariada	72
Referências	74
CONCLUSÃO GERAL	79
APÊNDICE	79

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1. Map of the study site: (A) sampling points and (B) altitude.	25
Fig. 2: Boxplots for potentially toxic element concentrations in the soil and mining waste samples collected in the vicinity of the Serra Pelada mine, Pará.	33
Fig. 3. Boxplots for the geoaccumulation index of potentially toxic elements in the vicinity of the Serra Pelada mine.....	35
Fig. 4: Spatial distribution maps for As, Ba, Co, Cu, Cd e Cr	36
Fig. 5: Spatial distribution maps for Ni, Pb, Se e Zn.....	37
Fig. 6: Principal component analysis for potentially toxic elements.	38
Fig. 7: Redundancy analysis for potentially toxic elements and soil attributes.....	40
Fig. 8: Relative contribution of different elements in the soil, water and plant samples to the hazard quotient (HQ) for (A) children and (B) adults.	46
Fig. 9: Relative contribution of different exposure routes (soil, plant and water) to the hazard quotient (HQ) for (A) children and (B) adults.	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Descriptive chemical and physical attribute statistics for the soil samples collected from the Serra Pelada mine, Pará	28
Tabela 2 Distribution of the parameters and equations used to evaluate the risk to human health due to exposure to potentially toxic elements by several exposure routes.....	31
Tabela 3 PTE concentrations in the water samples collected from the Serra Pelada gold mine. Pará.....	41
Tabela 4 Mean PTE concentrations in plants grown in the vicinity of the Serra Pelada mine.	43
Tabela 5 Hazard quotient (HQ) and hazard index (HI) for adults and children in Serra Pelada.	45
Tabela 1 Descrição dos diferentes tratamentos usado no experimento de casa de vegetação	61
Tabela 2 Propriedades do solo de mina, resíduos orgânicos e biocarvão	63
Tabela 3 Propriedades químicas dos substratos após o fim do experimento	64
Tabela 4 Teores pseudototais e disponível de elementos potencialmente tóxicos após o fim do experimento.....	66
Tabela 5 Fator de translocação (TF) e fator de bioconcentração (FBC) em <i>Lactuca sativa</i> L. em diferentes tratamentos	Erro! Indicador não definido.

Souza, Edna Santos. **Avaliação de risco e fitorremediação de solos contaminados por elementos potencialmente tóxico de Serra Pelada-Pará: UFRA, 2017. 84 p (Tese–Doutorado em Agronomia).**

RESUMO

A mineração é uma atividade primordial para o desenvolvimento econômico, porém a exploração causa sérios impactos ambientais e de saúde pública, principalmente a exploração artesanal. A rocha que contém minério também apresenta outros elementos potencialmente tóxicos (EPTs), como o As, Ba, Co, Cu, Cd, Cr, Ni, Pb e Se, que apresentam potencial de toxicidade e são carcinogênicos. A ingestão de solo, água e alimentos contaminados por EPTs traz risco a saúde humana e por isso estudos de avaliação de risco a saúde humana e estratégia de mitigação dos resíduos de mineração são primordiais para regiões com exploração mineral intensa, como o estado do Pará. O uso de resíduos orgânicos é considerado uma alternativa econômica e ecológica por ser condicionadores dos solos, fonte de matéria orgânica e nutrientes. O objetivo foi avaliar o risco a saúde humana por contaminação de EPTs na região aurífera de Serra Pelada, estado do Pará e identificar resíduos orgânicos com potencial para uso em programas de remediação. Foram coletadas amostras de solos, estéreis, rejeitos, água e vegetais em Serra Pelada-PA, determinado os teores de As, Ba, Co, Cu, Cd, Cr, Ni, Pb e Se, calculado o risco a saúde humana. Foi usado solo de área de mineração de ouro e diferentes proporções (v/v) de biocarvão (BC), borra de café (B_{Café}), resíduo de castanha-do-Brasil (CP), resíduo de açaí (A) e alface (*Lactuca sativa* L.) como espécie indicadora. Após a colheita foram determinados o teor de EPTs na planta. Nos substratos foram determinados os teores pseudototais e disponíveis, as propriedades do solo como pH, CTC e MO. Realizou-se análises de distribuição espacial dos EPTs e análise multivariada para estabelecer a relação entre os EPTs e os atributos do solo. Teste de Scott Knott foi realizado para comparar as médias e análises de componentes principais para identificar variáveis com comportamento semelhante. Os teores de metais no solo foram superiores aos valores de referência de qualidade para o estado do Pará. O índice de geoacumulação apontou contaminação antropogênica pelos EPTs na área do garimpo de Serra Pelada. As fontes de água próxima a área de mineração apresentaram teores de Ba, Pb e As, superiores aos valores permissíveis da organização mundial de saúde, com risco de contaminação humana. As amostras de vegetais apresentaram contaminação por Pb e Ba em todas as espécies avaliadas. O índice de perigo (HI) médio a saúde humana para todos os metais em todas as vias de exposição foi inferior a 1,0 para adultos e crianças, mas HI máximo foi superior ao valor permissível de 1,0, o que indica risco deletério a saúde humana. Os resíduos de açaí e castanha-do-Brasil apresentaram baixo pH, altos teores de MO e de P quando comparado ao tratamento controle. Os resíduos de castanha-do-Brasil e açaí apresentaram maior imobilização Ni, Ba e Pb e com isto as plantas de absorveram e translocaram menos esses elementos. O risco a saúde humana e a contaminação ambiental na mina de ouro Serra Pelada são heterogêneos em todo o vilarejo e reflete a forma artesanal de exploração do ouro. Os resíduos de açaí e castanha-do-Brasil apresentam potencial para uso em programas de fitoestabilização

Palavras-Chave: Fitoestabilização. Metais pesado. Mina artesanal de ouro. Avaliação de risco. Serra Pelada

ABSTRACT

Gold mining is essential for economic development, but the exploitation causes serious environmental and public health impacts, especially the artisanal mining. The rock containing gold also has other potentially toxic elements (PTEs), such as As, Ba, Co, Cu, Cd, Cr, Ni, Pb, Se and Ni, which have potential toxicity, and are carcinogenic. The ingestion of soil, water and food contaminated by PTEs brings risk to human health and therefore risk assessment studies on human health and mitigation strategy of mining waste are essential for regions with mineral exploration, as the state of Pará. The use of organic residues is considered an economic alternative and environmentally viable to be soil conditioners, source of organic matter and nutrients. The aim was assess the risk to human health due to PTE contamination in gold region of Serra Pelada, Pará state and identify organic residues with potential for use in phytoremediation programs. Soil samples were collected, tailings, water and vegetation in Serra Pelada-PA, given contents of As, Ba, Co, Cu, Cd, Cr, Ni, Pb and Se, assessed the risk to human health. The soil was a gold mining area and different ratios (v / v) of biochar (BC), coffee grounds (BCafé), waste-nut Brazil (CP), açai residue (A) and lettuce (*Lactuca sativa* L.) as an indicator species. After the harvest, the PTE content in the plant was determined. In the substrates were determined the pseudototal and available contents, soil properties such as pH, CTC and MO. Spatial distribution analyzes were performed of PTEs on the ground and multivariate analysis to establish the relationship between the PTEs and soil properties. Scott Knott's test was performed to compare means and principal component analyzes to identify variables with similar behavior. Metal contents in the soil were higher than the quality reference values for the state of Pará. The geoaccumulation index showed anthropogenic contamination by PTEs in the area of Serra Pelada mining. The next water sources mining area show contentes As, Ba and Pb, higher than the permissible values of the World Health Organization, at the risk of human contamination. Plant samples were contaminated by Pb and Ba in all species evaluated. Hazard index (HI) average human health for all metals in all exposure routes was less than 1.0 for adults and children, but most maximum HI was higher than the permissible value of 1.0 indicating deleterious risk to human health in some collection points. The of açai and Brazil nuts residues presented low pH, high contents of OM and P when compared to the control treatment. The Brazil nut and açai residues presented higher Ni, Ba and Pb immobilization and with this the plants absorbed and translocated less of these elements. The risk to human health and environmental contamination in gold Serra Pelada mine are heterogeneous throughout village and reflects the artisanal gold exploitation. Açai and Brazil nut residues present potential for use in phytostabilization programs.

Keywords: Phytostabilization. Heavy metals. Artisanal gold mine. Risk assessment. Serra Pelada

CAPÍTULO I – CONTEXTUALIZAÇÃO

A mineração de ouro na Amazônia foi incentivada pelo governo militar, a partir da 1970, como forma de arrecadar recursos, aumentando a produção de ouro (Au) e, conseqüentemente divisas para o país. A mineração artesanal de Au na Amazônia destaca como uma das mais importantes do mundo, pelo número de garimpeiros, produção do mineral e consumo de mercúrio (Hg) (Veiga et al., 2002; Mathis, 1995). A exploração artesanal é realizada com uso de técnicas rudimentares e pouco conhecimento de geologia e saúde ambiental. A falta de conhecimento, aliada a falta de recursos financeiros, contribui para o uso de técnicas de exploração que polui o ambiente e ocasiona risco a saúde dos garimpeiros e da população em geral (Ncube-Phiri et al., 2015).

A mina de Serra Pelada, localizada no município de Curionópolis, no estado do Pará, foi a maior mina de ouro a céu aberto do Brasil (Cabral et al., 2002, Tallarico et al., 2000) e acredita-se que do mundo. Serra Pelada foi descoberta em 1980 e entre 1980 a 1984 foram extraído mais de 70 mil t de ouro, encontrado pepitas de até 52 kg⁻¹ (Berni et al., 2014; Cabral et al., 2002). Em 1984 a exploração entrou em colapso e a cava da mina foi completamente inundada, sem qualquer tratamento do solo e dos resíduos da mineração (Feijão e Pinto, 1992; Meireles e Silva, 1988). Em 1980, período auge da exploração de Au, havia mais 80 mil garimpeiros em Serra Pelada, em condições ambientais precárias e saneamento inadequado (Berni et al., 2014).

Em Serra Pelada o Au ocorre em superfície ligado ao paládio (Pd) e Platina (Pt) e em profundidade associado a sulfetos de selênio (Se) e arsênio (As) (Cabral et al., 2011; Berni et al., 2014). A grande quantidade de Au em superfície tornou a mina de Serra Pelada conhecida mundialmente e foi explorado por garimpeiros artesanais, já o Au em profundidade foi explorado por indústria de mineração (Berni et al., 2014). Atualmente aproximadamente 6,000 moradores residem em Serra Pelada, alguns explorando o minério em quintais de residências e em pilhas de rejeito. A exploração do Au gerou além das divisas para o país, impactos ambientais como desmatamento, erosão nas pilhas de rejeito e estéril, poluição e inúmeras implicações socioeconômicas e de saúde pública (Teixeira, 2014).

A poluição do ecossistema causada pela exploração de minério, como o Au, está diretamente ligada aos teores de elementos potencialmente tóxicos (EPTs), como cádmio (Cd), mercúrio (Mg), chumbo (Pb), cobre (Cu), níquel (Ni), As, cobalto (Co), cromo (Cr) e Se, que fazem parte da composição mineralógica do solo. Teores elevados desses elementos é

preocupante por serem tóxicos e poderem acumular em tecidos vivos causando várias doenças (Zhao et al., 2012).

Os resíduos da mineração, rejeitos das bacias de drenagem e pilhas de estéreis, são as principais fontes de contaminação por EPTs (Lim et al., 2008). No caso de Serra Pelada, assim como em outras áreas da Amazônia, não houve bacias de rejeito, os resíduos eram escoados direto para o solo e rios. Os estéreis são misturados e depositados no entorno das cavas, formando pilhas de até 20 m de altura, os quais são removidos, sem preocupação eminente quanto ao impacto ambiental. Esses resíduos da mineração ficam susceptíveis a erosão hídrica e lixiviação, o que pode acarretar a contaminação do ecossistema (Lim et al., 2008). A contaminação no ambiente causada pela atividade de mineração é ainda mais preocupante em regiões como a Amazônia por apresentar extensa área de bacia hidrográfica, que podem ser facilmente contaminadas por EPTs.

Teores elevados de metais tóxicos no solo, pode levar contaminação do lençol freático, vegetais, em especial as culturas agrícolas. Essa contaminação pode causar sérios problemas de saúde ao homem por ingestão de solos, água ou vegetais contaminados, inalação de poeira e o contato dérmico de solo e água contaminada (Khan et al., 2013). A exposição aos múltiplos EPTs em várias vias de contaminação contribui para risco a saúde humana em áreas de garimpo. O conhecimento dos teores de EPTs e a avaliação de risco a saúde humana se faz necessário como parte da estratégia de mitigação dos efeitos nocivos aos seres humanos e ao ecossistema.

A avaliação de risco a saúde humana é uma técnica mundialmente aceita em estudos sobre poluição e gerenciamento ambiental em áreas de mineração (Veiga e Fernandes, 1999). A determinação do risco a saúde humana e o potencial de contaminação é constituído de quatro estágios: Identificação do perigo, avaliação de exposição, toxicidade (dose-resposta), avaliação e caracterização do risco (Usepa, 2001). O risco a saúde humana é calculado levando em consideração o potencial de exposição ao contaminante (EPTs) através de várias vias de exposição, água, solo e cadeia alimentar.

Alguns cenários de exposição envolvem apenas um poluente, em outros casos existe a necessidade de avaliar a exposição a vários elementos simultaneamente. Em áreas de mineração normalmente ocorre a exposição simultâneas a diversos EPTs, que podem induzir a efeitos similares ou bastante diferentes, conforme as características químicas dos elementos, o que potencializa o risco a saúde humana e ambiental (Veiga e Fernandes, 1999).

Teores elevados de EPTs em solo, água, vegetais, peixes e humanos vem sendo relatados em áreas de mineração de Au em todo o mundo (Nevado et al., 2010; Basu et al., 2011; Castilhos et al., 2015). Na região do Tapajós no estado do Pará, Castilho et al. (1998), Castilhos

et al. (2015), Faial et al. (2015) relataram contaminação por Hg em água, solo, peixes e humanos. Na região do rio Madeira, Malm (1998) e Correia et al. (2014) relataram contaminação em jacarés e humanos por Hg. No Mato Grosso, Rodrigues Filho e Maddock (1997) também relataram contaminação ambiental por Hg em função da atividade de mineração artesanal de ouro. Em Serra Pelada estudos avaliando contaminação por EPTs em vegetais e água ainda são desconhecidos.

Estratégias de recuperação e manejo dessas áreas contaminadas são essenciais para evitar impactos ambientais graves e risco a saúde humana (Ji et al., 2013). A remediação de áreas contaminadas com uso de resíduos orgânicos possibilita a revegetação de pilhas de estéreis e evita ou diminui a contaminação de novas áreas e do lençol freático.

Uso de resíduos orgânicos para recuperação de áreas contaminadas por EPTs é uma alternativa simples, eficaz e de baixo custo. Pesquisas vem sendo desenvolvidas para encontrar resíduos orgânicos com potencial de adsorver, remover e estabilizar substâncias orgânicas e inorgânicas com potencial de toxicidade (Demirbas, 2008; Kim et al., 2014; Novo et al., 2013; Novo et al., 2014; Rodríguez-Vila et al., 2014). Na Amazônia o uso de resíduos de castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa* H.B.K) e de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.), assim como do biocarvão destes resíduos podem ser alternativas para recuperação de áreas de mineração contaminadas por EPTs, assim como o uso de borra de café.

A castanha-do-Brasil é uma espécie nativa da Amazônia, está distribuída em uma área de aproximadamente 325 milhões de hectares, sendo 300 milhões no Brasil. O Brasil é o segundo colocado no ranking mundial de produção castanha, com 38% da produção mundial, atrás apenas da Bolívia com 45,9%. A produção estimada de amêndoas no estado do Pará em 2015 foi de 7,9 t (IBGE, 2015). Em média um fruto pesa 2,4 kg, contendo de 12 a 25 sementes. Para 1 kg de sementes descascada são gerados em média 14 ouriços e 2,5 kg de tegumento como resíduos (Homma e Menezes, 2008; Bentes, 2007; Tonini, 2007; Faostat, 2011, IBGE, 2015).

O açaizeiro é a espécie nativa, produz palmito e suco, que são consumidos em nível local, regional, nacional e exportados para o exterior. O suco é muito consumido no estado do Pará, considerado como um dos produtos mais importantes na alimentação da população. Em 2015 o estado do Pará foi responsável por 41,7% da produção nacional do suco de açaí, correspondente a 126, 1 t do fruto (IBGE, 2015). A produtividade média de frutos de açaí varia entre 4,2 a 9 t ha e apenas 5 a 15% do volume do fruto são de polpa, o restante são resíduos, fibras e sementes (caroço). O resíduo gerado durante o beneficiamento do fruto, parte é descartado no ambiente sem preocupação eminente quanto aos impactos ambientais e parte usados na produção de adubos orgânicos e de artesanatos (IBGE, 2015; Fernandes et al., 2011).

O biocarvão, produto da pirólise de biomassa vegetal sob condições de baixo oxigênio, vem sendo mundialmente usado para recuperação de áreas contaminadas por substâncias tóxicas e como condicionador do solo, melhorando os atributos químicos, físicos e biológico (Fellet et al., 2014; Ahmad et al., 2014 e Rodríguez-Vila et al., 2014). No solo, o biocarvão aumenta a capacidade de troca de cátions (CTC), reduz a acidez e proporciona condições favoráveis ao desenvolvimento de microrganismos (Fowles, 2007).

O biocarvão vem sendo empregado para sorção de substâncias orgânicas e inorgânicas, reduzir a disponibilidade e mobilidade de metais no solo (Karami et al., 2011). O biocarvão produzido a partir de ouriço (mesocarpo) de castanha-do-Brasil, pode ser uma alternativa viável para uso em programas de remediação de áreas contaminadas, devido ser uma espécie endêmica da Amazônia, ser protegida por legislação nacional e o fruto ser consumido mundialmente, o que gera quantidades elevadas de resíduos.

O café é uma das bebidas mais consumidas do mundo e gera quantidades elevadas de resíduos em todo processo produção, beneficiamento e consumo (Kim et al., 2014). A borra de café é amplamente usada em compostagem, fertilizantes para culturas agrícolas, produção de biodiesel, ração para animais, recuperação de solos contaminados por pesticidas, mas é pouco pesquisado para recuperação de resíduos de mineração (Kim et al., 2014, Cruz et al., 2015). Estima-se que no mundo todo seja produzido aproximadamente 6 milhões de toneladas de borra de café (Tokimoto et al., 2005), sendo que um quilo de café solúvel produz aproximadamente dois quilos de borra húmida (70% de umidade) (Vegro e Carvalho, 2006).

A borra do café quando descartada aleatoriamente no ambiente pode ocasionar problemas ecotoxicológicos, devido aos altos teores de componentes bioativos como cafeína, com potencial de toxicidade para a microbiota do solo (Cruz et al., 2015). Por outro lado, pode ser usado em programas de remediação, por apresentar teores elevados de carbono orgânico, taninos e alta capacidade de sorção de substâncias orgânicas e inorgânicas (Fiol et al., 2008; Tsai et al, 2012. Kim et al., 2014, Kim et al., 2012).

Os principais constituintes do resíduo da castanha-do-Brasil, açaí e borra de café são compostos lignocelulósico com teores elevados de ácidos carboxílicos. Esses grupos carboxílicos favorecem adsorção de metais associada a desprotonação do grupamento carboxila com a elevação do pH (Bonelli et al., 2001; Kim et al., 2014; Cruz et al., 2015). Os grupos carboxílicos e fenólicos presentes em compostos orgânicos têm êxitos em reduzir a mobilidade dos EPTs, aumentar a CTC, reduzir a acidez e proporcionar condições favoráveis ao desenvolvimento de micro-organismos (Alvarenga et al., 2009). A melhora nas propriedades do solo torna os compostos orgânicos fonte potencial para uso em programas de recuperação

de áreas contaminadas por EPTs (Fellet et al., 2014; Novo et al., 2014; Pérez-Esteban; 2014; Rodríguez-Vila, 2014). Os estéreis são pobres em macro e micronutrientes, apresentam baixo teor de matéria orgânica e características físico química que dificultam o desenvolvimento do sistema radicular de plantas. A adição de resíduos orgânicos melhora os atributos físico, químico e biológico e oferece condições para a revegetação da área (Pérez-Esteban, 2014).

A Amazônia que apresenta a maior província mineral do mundo, a província mineral de Carajás, onde fica localizada a mina de Serra Pelada, os estudos de impactos ambientais e de saúde pública ainda são incipientes. Dessa forma a identificação das fontes de poluição e estratégias de mitigação dos impactos ambientais tornam-se primordiais para o desenvolvimento mineral sustentável na região.

O primeiro capítulo “Avaliação de risco a saúde humana por exposição simultânea a múltiplos contaminantes em mina de ouro artesanal, Serra Pelada, Pará, Brasil”. A hipótese: a população de Serra Pelada está sob risco de saúde por EPTs, devido a ingestão de solo, água e vegetais contaminados. Objetivo: avaliar o risco a saúde humana na região aurífera de Serra Pelada, no estado do Pará, por exposição simultânea a múltiplos elementos potencialmente tóxicos presentes no solo, água e vegetais.

O segundo capítulo “Efeito de resíduos orgânicos na dinâmica de elementos potencialmente tóxicos em estéril de mina de ouro na Amazônia”. A hipótese: o uso de resíduos orgânicos, produzidos na região Amazônica, apresenta potencial para remediação de áreas de mineração contaminadas por EPTs O objetivo é investigar a eficiência de compostos orgânicos na dinâmica de EPTs em estéril de mina artesanal de ouro no estado do Pará.

REFERÊNCIAS

AHMAD M.; RAJAPAKSHA, A. U.; LIM, J. E.; ZHANG, M.; BOLAN, N.; MOHAN D.; VITHANAGE, M.; LEE S. S.; OK, Y. S. 2014. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. **Chemosphere**, v. 99, p.19–33, 2014.

BASU, N.; NAM, D.; KWANSAA-ANSAH, E.; RENNE, E. P.; NRIAGU, J. O. Multiple metals exposure in a small-scale artisanal gold mining community. **Environmental Research**, v. 111, p. 463–467, 2011.

BENTES, E. **Extrativismo da castanha-do-brasil (*Bertholletia excelsa* Hubl.) na reserva de desenvolvimento sustentável PIAGAÇU-PURUS**. 2007. 116f. Dissertação (Mestrado em Agricultura e Sustentabilidade na Amazônia) – Universidade Federal do Amazonas, Amazonas.

BERNI, G.V.; HEINRICH, C.A.; LOBATO, L.M.; WALL, V.J.; ROSIÈRE, C.A.; FREITAS, M.A. The Serra Pelada Au-Pd-Pt Deposit, Carajás, Brazil: Geochemistry, Mineralogy, and Zoning of Hydrothermal Alteration. **Economic Geology**, v. 109, p. 1883–1899, 2014.

BONELLI, P.R.; DELLA ROCCA, P.A.; CERRELLA, E.G.; CUKIERMAN, A.L. Effect of pyrolysis temperature on composition, surface properties and thermal degradation rates of Brazil Nut shells. **Bioresource Technology**, v. 76, p. 15:22, 2001.

CABRAL, A.R.; BURGESS, R.; AND LEHMANN, B. Late Cretaceous bonanzastyle metal enrichment in the Serra Pelada Au-Pd-Pt deposit, Pará, Brazil. **Economic Geology**, v. 106, p. 119–125, 2011.

CABRAL, R.F.; LEHMANN, B.; RIBEIRO, R.K.; COSTA, C.H.C. Palladium and platinum minerals from the Serra Pelada Au-Pd-Pt deposit, Carajás mineral province, northern Brazil. *The Canadian Mineralogist*. v. 40, 1451-1463, 2002. **Environmental Earth Sciences**, v. 64, p. 211-222, 2002.

CASTILHOS, Z.; RODRIGUES-FILHO, S.; CESAR, R.; RODRIGUES, A.P.; VILLAS-BÔAS, R.; IRACINA DE JESUS, LIMA M.; FAIAL, K.; MIRANDA, A.; BRABO, E.; BEINHOFF, CH.; SANTOS, E. Human exposure and risk assessment associated with mercury contamination in artisanal gold mining áreas in the Brazilian Amazon. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, p. 11255–11264, 2015.

CRUZ, R. MENDES, E.; TORRINHA, Á.; MORAIS, S.; PEREIRA, J.A.; BAPTISTA, P.; CASAL, S. Revalorization of spent coffee residues by a direct agronomic approach. **Food Research International**, v.73, p. 190–196, 2015.

DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, p. 220-229, 2008.

FAOSTAT- Food and Agriculture Organization of the United Nations. Disponível em: <http://faostat3.fao.org/home/index.html>. Acesso em: 15 Novembro de 2013.

FARIAS NETO, J.T.; RESENDE, M.D.V.; OLIVEIRA, M.S.P. Seleção simultânea em progênies de açaizeiro irrigado para a produção e peso do fruto. **Revista Brasileira Fruticultura**, v. 33, p. 532-539, 2011.

FEIJÃO, A.J.; Pinto, J.A. 1992. Amazônia e a saga do Ouro do Século 20. In: BARBOSA, L.; LOBATO, A.L.; DRUMMOND, J.A. **Garimpo, Meio Ambiente e Sociedade Indígenas**, Ed. EDUFF- Ed. Universidade. Fluminense, Niterói, RJ, 1992, p.18-36.

FELLET, G.; MARMIROLI M.; MARCHIOL, L. Elements uptake by metal accumulator species grown on mine tailings amended with three types of biochar. **Science of the Total Environment**, v. 468–469, p. 598–608, 2014.

FERNANDES, L.S.; MARTINS, B.G.; PAIXÃO, J.L.; LUSTOZA, L.S.M.; LEITE, D.M. Aproveitamento da semente de açaí para produção de bebida à base de café. Engenharia na agricultura, viçosa - mg, V.19 N.6, 2011.

FIOL, N., ESCUDERO, C., VILLAESCUSA, I., 2008. Re-use of exhausted ground coffee waste for Cr (VI) sorption. **Separation Science and Technology**, v. 43, p. 82-596, 2008.

FOWLES, M. Black carbon sequestration as an alternative to bioenergy, **Biomass. Bioenergy**, v. 31, p. 426–432, 2007.

HOMMA, A. K. O.; MENEZES, A. J. E. A. Avaliação de uma Indústria Beneficiadora de Castanha-do-Pará, na Microrregião de Cametá, PA. **Comunicado técnico** 213, 2008 Belém, PA.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Produção da Extração Vegetal e Silvicultura 2015. Rio de Janeiro: IBGE, 2015. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/estadosat/temas.php?sigla=pa&tema=extracaovegetal2014>>. Acesso em: 03 janeiro de 2016.

JI, K.; KIM, J.; LEE, M.; PARK, S.; KWON, H.; CHEONG, H.; JANG, J.; KIM, D.; YU, S.; KIM, Y.; LEE, K.; YANG, S.; JHUNG, I.J.; YANG, W.; PAEK, D.; HONG, Y.; CHOI, K. Assessment of exposure to heavy metals and health risks among residents near abandoned metal mines in Goseong, Korea. **Environmental Pollution**, v. 178, p. 322-328, 2013.

KARAMI, N.; CLEMENTE, R.; MORENO-JIMÉNEZ, E.; LEPP, N.W.; BEESLEY, L. Efficiency of green waste compost and biochar soil amendments for reducing lead and copper mobility and uptake to ryegrass. **Journal of Hazardous Materials**, v.191, p. 41–48, 2011.

KIM, S.; MIN, H.; KOO, N.; PARK, J.; LEE, S.; BAK, G.; KIM, J. The effectiveness of spent coffee grounds and its biochar on the amelioration of heavy metals-contaminated water and soil using chemical and biological assessments. **Journal of Environmental Management**, v.146, p.124-130, 2014.

KHAN, S.; SHAHNAZ, M.; JEHAN, N.; REHMAN, SH.; SHAH, M. T.; DIN, I. Drinking water quality and human health risk in Charsadda district, Pakistan. **Journal of Cleaner Production**, v. 60, p. 93-101, 2013.

KLEINLEIN, W. **Caracterização energética de biomassas amazônicas**. 2010. 60f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Pará, Pará.

LIM, H.; LEE, ., CHON, H.; SAGER, M. Heavy metal contamination and health risk assessment in the vicinity of the abandoned Songcheon Au-Ag mine in Korea. **Journal Geochemical Exploration**, v. 96, p. 223-230, 2013.

MATHIS, M. **Serra Pelada**. PAPERS DO NAEA N° 050. 1995

MEIRELES, E.M.; SILVA, A.R.B. Depósito de Ouro de Serra Pelada, Marabá, Pará, Schobbenhaus, C. In: Coelho, C.E.S. **Principais Depósitos Minerais do Brasil, Brasília, Departamento Nacional de Produção Mineral/Companhia Vale do Rio Doce**. ed., , v. 3, p. 547–557, 1998.

NCUBE-PHIRI, S.; NCUBE, A.; MUCHERERA, B.; NCUBE, M. Artisanal small-scale mining: Potential ecological disaster in Mzingwane District, Zimbabwe. **Jambá Journal of Disaster Risk Studies**, v.7, 2015. DOI: 10.4102/jamba.v7i1.158 .

NEVADO, J.J.B.; MARTÍN-DOIMEADIOS, R.C.R.; BERNARDO, F.J.G.; MORENO, M.J.; HERCULANO, A.M.; NASCIMENTO, J.L.M.; CRESPO-LÓPEZ, M.E. Mercury in the Tapajós River basin, Brazilian Amazon: A review. **Environment International**, v. 36, p. 593–608, 2010.

NOVO, A.B.; GONZÁLEZ L. Germination and Early Growth of *Brassica juncea* in Copper Mine Tailings Amended with Technosol and Compost. **The Scientific World Journal**. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/506392>

NOVO, L.A.B.; COVELO, E.F.; GPNZÁLEZ, L. The use of waste-derived amendments to promote the growth of Indian mustard in copper mine tailings. **Minerals Engineering**, v. 53 p. 24–30, 2013.

PÉREZ-ESTEBAN, J.; ESCOLÁSTICO, C.; MOLINER, A.; MASAGUER, A.; RUIZ-FERNÁNDEZ, J. Phytostabilization of metals in mine soils using *Brassica juncea* in combination with organic amendments. **Plant Soil**, 377, p. 97–109, 2014.

RODRÍGUEZ-VILA, A.; COVELO, E. F.; FORJÁN, R.; ASENSIO, V. Phytoremediating a copper mine soil with *Brassica juncea* L., compost and biochar. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, p. 11293–11304, 2014.

SERRANO, R. **Regeneração e estrutura populacional de *Bertholletia excelsa* H. B. K. em diferentes históricos de ocupação, no vale do rio acre (Brasil)**. 2005, 59 f. Dissertação (Mestrado em Ecologia e Manejo de Recursos Naturais) – Universidade Federal do Acre, Rio Branco, 2005.

TALLARICO F.H.B.; COIMBRA, C.R.; COSTA, C.C. The serra leste sediment-hosted-Au-(Pd-Pt) mineralization, Carajás province. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 30, p. 226–229, 2000.

TEIXEIRA, R.A. **Espécies químicas inorgânicas, totais e disponíveis e atributos biológicos do solo do garimpo de serra pelada**. 2014, 48 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Federal Rural da Amazônia, Belém, 2014.

TOKIMOTO, T., KAWASAKI, N., NAKAMURA, T., AKUTAGAWA, J., TANADA, S. Removal of lead ions in drinking water by coffee grounds as vegetable biomass. **Journal of Colloid and Interface Science**, 281, 56–61, 2005.

TONINI, H. Castanheira-do-brasil: uma espécie chave na promoção do desenvolvimento com conservação. Boa Vista: EMBRAPA Roraima, 2007. 3 p.

TSAI, W.T., LIU, S.C., HSIEH, C.H. Preparation and fuel properties of biochars from the pyrolysis of exhausted coffee residue. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 93, p.63-67, 2012.

USEPA. EPA Method 3051 A: Microwave assisted acid digestion of sediments, Sludges, soils, and oils. Washington, Office of Solid Waste, US. Environmental Protection Agency, 2002.

VEGRO, C. L. R.; CARVALHO, F. C. Disponibilidade e utilização de resíduos gerados no processamento agroindustrial do café. **Informações Econômica**, 24, p. 9-16, 2006.

VEIGA, L.H.S.; FERNANDES, H.M. Avaliação de risco para a saúde humana e ecossistemas. In: BRILHANTE, OM., AND CALDAS, LQA. (org.). **Gestão e avaliação de risco em saúde ambiental** [online]. Rio de Janeiro: Editora FIOCRUZ, 1999. P. 155 .

VEIGA, M. M.; SILVA, A. R. B.; HINTON, J. O Garimpo de Ouro na Amazônia: Aspectos Tecnológicos, Ambientais e Sociais. In: R. TRINDADE E.O. BARBOSA FILHO (ed.). **Extração de Ouro - Princípios, Tecnologia e Meio Ambiente**. Rio de Janeiro: CETEM.

ZHAO, H.; XIA, B.; FAN, CH.; ZHAO, P.; SHEN, SH. Human health risk from soil heavy metal contamination under diferente land uses near Dabaoshan Mine, Southern China. **Science of the Total Environment**, v. 417–418, p. 45–54, 2012.

CAPÍTULO II - Avaliação de risco a saúde humana por exposição simultânea a múltiplos contaminantes em mina de ouro artesanal, serra pelada, Pará, Brasil

(Normas da revista Science of total environmental)

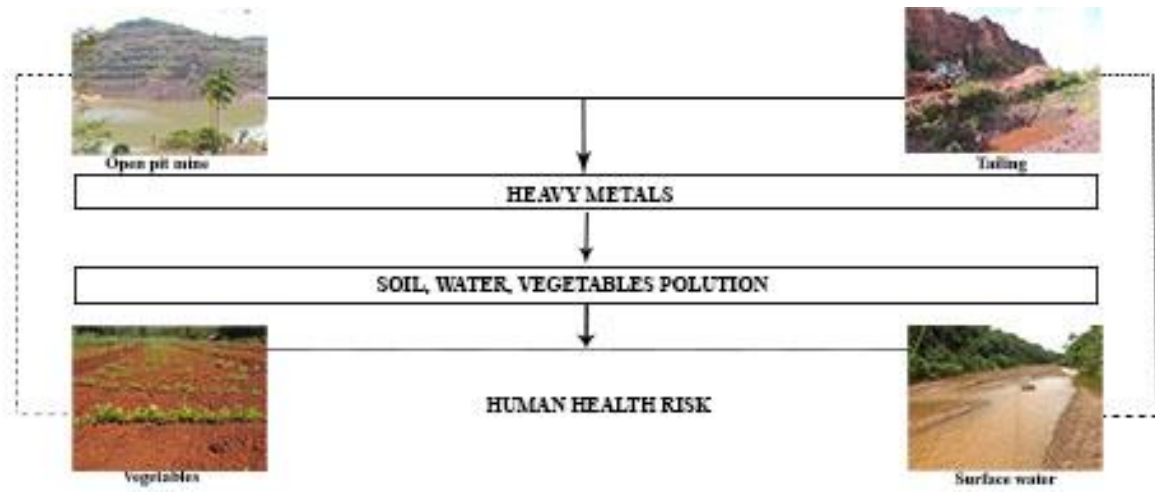
Assessment of risk to human health from simultaneous exposure to multiple contaminants in an artisanal gold mine in Serra Pelada, Pará, Brazil

Abstract

Contamination of soil, water and plants caused by gold mining is of great societal concern because of the risk of environmental pollution and risk to human health. The aim of the present study was to evaluate the risk to human health from ingestion of As, Ba, Co, Cu, Cd, Cr, Ni, Pb, Se and Ni present in soil, sterile and mineralized waste, and water and plants at a gold mine in Serra Pelada, Pará, Brazil. Samples of soil, sterile and mineralized waste, water and plants were collected around an artisanal gold mine located in Serra Pelada. The mean concentrations of potentially toxic elements in the soil were higher than the soil quality reference values as defined in the legislation, which may be attributeable to past mining activities. Water from the area close to the mine exhibited As, Ba and Pb concentrations exceeding the reference values established by the World Health Organization, deemed unfit for human consumption. Plants exhibited high Pb concentrations, representing a food safety risk to the population. The mean hazard index (HI) values were below the acceptable limit (1.0) established by the United States Environmental Protection Agency, although the highest HI values observed for adults and children were higher than the respective acceptable limits. Environmental contamination and risk to human health were heterogeneous in the surroundings of the mine. Mitigation strategies need to be adopted to decrease the risks of contamination to the environment and to the local population.

Keywords: Human health risk; Heavy metals; Serra Pelada; Environmental pollution; Gold mining Amazon.

Graphical Abstract



Highlights

Contents of potentially toxic elements are measured in soil, tailings, vegetables and water.

Contents of PTEs in soil of Serra Pelada mine are higher than background values in the natural soil of Pará.

Potentially toxic elements pollution sources are identified using multivariate analysis.

Non-cancer health risks from PTEs are assessed for children and adults via soil, water and vegetables ingestion

Contributions of the HQs via vegetables ingestion are the smallest, to both children and adults.

1. Introduction

Mining is one of the main sources of environmental contamination by potentially toxic elements (PTEs). Mineralized and sterile wastes are the main sources of PTEs, specifically Pb, As, Cu and Cd (Ji et al., 2013). In the Amazon, Hg is the main environmental contaminant in areas with artisanal gold mining (Castilhos et al., 2015). Thus, previous environmental assessments in the region have not evaluated other PTEs with high potential toxicity and persistence in the environment, such as Co, Zn, Ba, Cu, Cd, Ni, Pb, Se, As and Cr, which are classified as pollutants by the Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) and monitored worldwide (Khan et al., 2013; Park and Choi, 2013; Toujaguez et al., 2013; Zhao et al., 2014).

Mining wastes exposed to weathering are susceptible to leaching and erosion. Water dispersion and erosion are routes of soil, water and plant contamination, which are considered the main sources of human exposure to contaminants (Khan et al., 2013).

Loss of biodiversity and human health risk due to exposure to PTEs in mining areas have been reported worldwide, e.g., in China (Li et al., 2014; Liu et al., 2013; Zhao et al., 2014), Spain (Navarro et al., 2008) and Korea (Park and Choi, 2013; Ji et al., 2013). In the Amazon, studies on environmental contamination in mining areas have focused on Hg contamination due to artisanal gold mining (Castilhos et al., 2015; Faial et al., 2015). Few studies have been conducted on human exposure to other PTEs in mining areas and through multiple contamination sources. Knowledge about contamination by inorganic toxic substances in the Amazon is essential to environmental and public health supervisory bodies because this region has the highest biodiversity concentration in the world and the highest mining potential in Brazil (one of the highest in the world).

Artisanal mining exposes materials from different soil layers and ground rock to the atmosphere, which accelerates the weathering, leaching and erosion of PTEs present in high concentrations in the soil (López-Blanco et al., 2015). The soils of Serra Pelada are naturally rich in PTEs (Berni et al., 2014; Tallarico et al., 2000). Exposure of soil and rock layers resulting from artisanal gold mining, which has been ongoing for N30 years, may have increased the PTEs concentrations in water, soil and plants, resulting in risks to both human health and the Serra Pelada ecosystem. The aim of the present study was to evaluate the human health risk in the gold mining region of Serra Pelada, Pará, due to simultaneous exposure to multiple PTEs present in the soil, water and plants.

2. Materials and methods

2.1. Study site

The study site was located at the mining area of Serra Pelada ($5^{\circ}56'50,543''$ S and $49^{\circ}38'44,795''$ W), in the municipality of Curionópolis, southeast Pará (PA), western Amazon. The Serra Pelada mine (Fig. 1) was the largest opencast gold mine in Brazil (Cabral et al., 2002a). The climate in the region is tropical monsoon, according to the Köppen classification, with a mean annual temperature of 26°C and mean annual rainfall of 2000 mm. The vegetation is secondary rain forest. The Serra Pelada mine is bathed by the river Sereno which is a tributary of the Sereno Itacaiunas river belonging to the Araguaia-Tocantins basin.

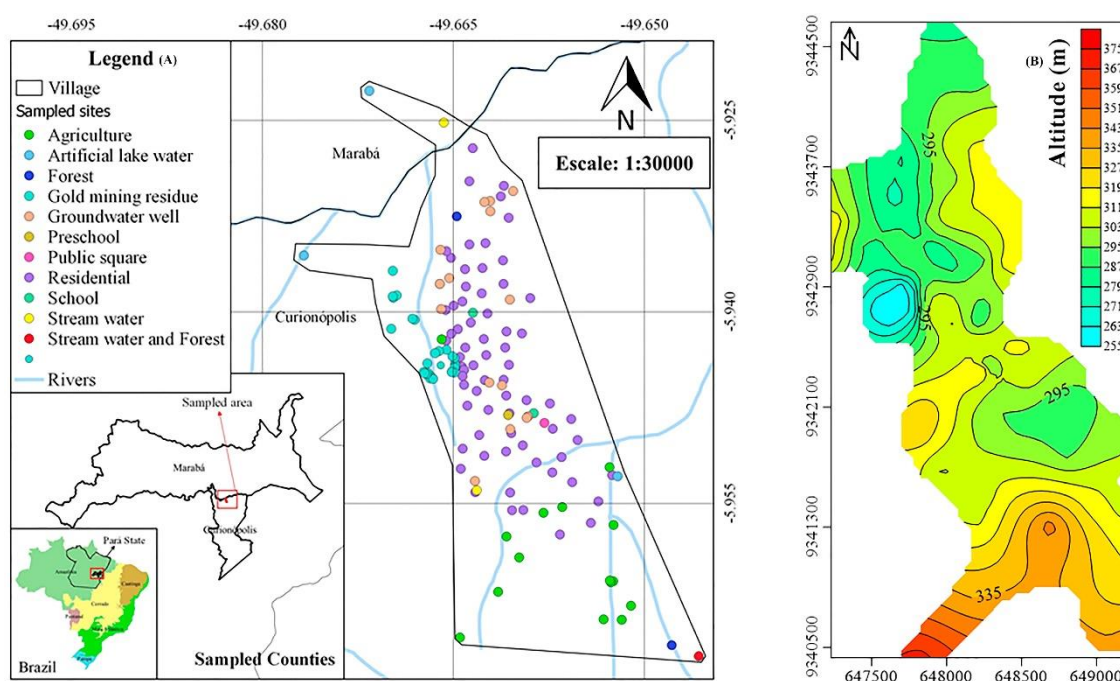


Fig. 1. Map of the study site: (A) sampling points and (B) altitude.

Serra Pelada is a part of the mineral province of Carajás, located in the southeast region of the Amazonian Craton, and contains important reserves of Fe, Cu, Au, Mn, Ni, Cr and Al (Torresi et al., 2012). Formed during the Archean, the mineral province of Carajás includes iron formations and clastic sedimentary, pyroclastic, basic volcanic and metamorphic felsic rocks (Berni et al., 2014).

The gold deposit of Serra Pelada includes the Águas Claras Formation and Rio Novo Group in the northwest region of the Itacaiunas delta, containing mafic, ultramafic and felsic rocks. Gold is found in two different types of ore: (1) near-surface bonanza-style, which is associated with palladium and platinum (Au-Pd-Pt), and (2) at-depth, which is associated with sulfide (S₂), selenium (Se) and arsenic (As) (Berni et al., 2014). Several minerals, such as

quartz, hematite, kaolinite, goethite, manganese oxides, tourmaline, carbonates, chlorite and magnetite, pyrite, chalcopyrite, arsenopyrite, covellite, bornite, galena, nickel, cobalt, apatite and copper sulfides are found in the Serra Pelada mine (Cabral et al., 2002a; Cabral et al., 2002b; Tallarico et al., 2000; Moroni et al., 2001). Gold may be associated with several PTEs, such as mercury, bismuth, selenium, copper, uranium, lead, nickel, zinc, manganese, silver and arsenic (Cabral et al., 2002a).

The artisanal gold mine of Serra Pelada occupied a 300 m by 400 m area over a depth of 130 m. It was discovered in 1980, and over 70 thousand tons of gold were extracted until 1984 by approximately 80,000 miners from all over the country (Cabral et al., 2002a; Berni et al., 2014). The Federal Government officially ended mining activities in 1989, and the opencast mine was flooded (Berni et al., 2014). The miners settled at the site and built a small village where approximately six thousand people currently reside over a 21 ha area. Artisanal gold mining spread throughout the entire village; miners continue to dig in their yards and search sterile waste piles for gold. The mine and Yard digging wastes are randomly deposited near the exploitation sites. The mining waste piles occupy an area larger than 10 ha at a height exceeding 10 m.

2.2. Sampling of soil and mine wastes

Twenty-seven samples of sterile waste and 88 soil samples were collected. The soil samples were collected from the 0.0–0.2 m soil layer in agricultural, forest and residential (house yards) areas (Fig. 1). A grid with regularly distributed sampling points was established at the surroundings of the mine to evaluate the spatial distribution of PTEs. Sampling points were selected according to the type of land use and location relative to the mining area. The sampling grid was established by a preliminary on-site evaluation, during which the area, land use and the sampling points were determined. Soil and mine waste (sterile and mineralized) samples were collected using a stainless steel Dutch auger to avoid contamination. Each sample was composed of three subsamples. In total, 2.5 kg of soil or sterile waste was collected per sampling point and stored in polyethylene bags. The mine waste at Serra Pelada consists of a combination of sterile and mineralized wastes. However, in the present study, it was considered sterile waste due to the fraction of sterile being higher than mineralized waste.

2.3. Water sampling

In total, 23 water samples were collected near the Serra Pelada mine. The samples were collected from a mine pit, 11 groundwater wells randomly distributed throughout the village with depths between 8 and 46 m, 4 recreational water areas located in the vicinity of the village, a creek located upstream from the mine pit free from mining influence, the source of the creek, which is also distant and upstream from the mine pit, and a river surrounding the waste piles that receives drainage water from the mine pit. The sampled water sources are used for domestic purposes, animal feeding or recreation. In Serra Pelada, not all households have treated water sources or groundwater wells. There are wells both in private residences and sites with communal access, supplying approximately 100 or 200 families. The samples were collected in July 2015, corresponding to the transition period between the dry and rainy seasons.

Samples from creeks, rivers, recreational waters and the creek source were collected by immersing 1 L polyethylene bottles into the water, being sure not to collect sediment. In the groundwater wells, water was directly collected from the pipes after pumping the water for 5 min to discard stagnant water. Following collection, the water samples were acidified to pH 2 with concentrated HNO₃ (1.5 mL), stored in coolers containing ice, taken to the laboratory, and kept at 4 °C until analyzed. The polyethylene bottles were pre-washed with 10% HNO₃ and distilled water (APHA, AWWA, WEF, 2005).

The recreational water samples were collected at the locations preferred by bathers on the busiest days because of the higher risk of contamination due to the suspension of bottom sediments. In dams, the samples were collected in locations with a 1 m isobath, whereas in rivers, they were collected far from the margins and in the direction of the current (APHA, AWWA, WEF, 2005).

2.4. Plant samples

A total of 54 edible plant part samples were collected from four leafy vegetables, i.e., cabbage (*Brassica oleracea* L.), coriander (*Coriandrum sativum* L.), onion (*Allium cepa* L.) and rocket (*Eruca sativa* Mill.), and two fruit vegetables, i.e., tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill.) and bitter tomato (*Solanum aethiopicum* L.), from four vegetable gardens located in the village. Immediately following collection, the plants were washed with tap water and deionized water. After removing the excess water, the plant material was weighed (fresh weight), placed in paper bags, stored in coolers containing ice, and taken to the laboratory. At the laboratory, the samples were dried in a forced air oven at 30 °C to constant weight to prevent element

volatilization (Bonanno and Lo Giudice, 2010). After drying, all of the samples were weighed (dry weight), ground in a Willey mill, and stored in plastic containers until analyzed.

2.5. Soil and plant analyses

The soil and sterile waste samples were air dried, homogenized, sieved (b2 mm) and stored in polyethylene containers until analyzed. The sample pH was measured in a soil:water suspension (1:2.5). Exchangeable Ca^{2+} , Mg^{2+} and Al^{3+} were extracted with 1 mol L^{-1} KCl. Al^{3+} was quantified by titration with 0.025 M NaOH, and Ca^{2+} and Mg^{2+} were quantified by complexometry with 0.0125 mol L^{-1} EDTA. Available K and P were extracted with Mehlich-1 solution (0.05 mol L^{-1} HCl + 0.0125 mol L^{-1} H_2SO_4). K was quantified by flame photometry and P via colorimetry. Organic carbon was quantified by digestion with potassium dichromate (0.0667 mol L^{-1} $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) in sulfuric acid, and organic matter (OM) was estimated based on the total organic carbon. Potential acidity (H + Al) was determined with calcium acetate [$\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$] buffered at pH 7.0. The sorption complex results were used to calculate the cation exchange capacity (CEC). Grain size analysis was performed using the pipette method with NaOH as the chemical dispersant and mechanical stirring for 16 h. Clay content was determined by sedimentation, sand content by sieving, and silt content by difference (Table 1) (Embrapa-Empresa Brasileira de Pesquisa de Agropecuária, 2011).

Tabela 1

Descriptive chemical and physical attribute statistics for the soil samples collected from the Serra Pelada mine, Pará

	pH	OM	P	K	Ca	Mg	Al	H+Al	SB	CTC ¹	Sand	Clay	Silt
	H_2O	g kg^{-1}	$\text{---mg kg}^{-1}\text{---}$		$\text{-----mmolc kg}^{-1}\text{-----}$						$\text{-----g kg}^{-1}\text{-----}$		
Mean	6.1	30.6	7.5	2.7	32.8	14.5	8.7	34.8	50.1	58.8	589.1	226.4	184.5
Median	6.2	25.6	3.6	2.3	27.8	10.3	6.3	34.7	48.5	58.3	584.4	219.4	133.1
Minimum	4.7	0	0.1	0.0	0.0	0.0	1.0	0.8	0.1	2.1	216.0	12.2	11.4
Maximum	8.9	92.7	50.9	11.8	123.0	62.5	65.0	96.5	183.5	206.0	976.4	607.5	663.5
CV ²	12.2	69.4	125.8	86.6	77.2	89.6	105.3	62.8	69.3	64.2	29.7	59.6	80.6

¹ Effective cation exchange capacity;

² Coefficient of variation.

To determine the pseudo-total PTE concentrations 0.5 g soil samples (b0.15 mm) were mixed with 9 mL of concentrated HNO_3 and 3 mL of concentrated HCl and digested in a

microwave oven according to EPA method 3051A (USEPA. United States Environmental Protection Agency, 2007). The digested extracts were diluted with deionized water to a 50 mL final volume and filtered (0.45 µm PTFE). The Co, Zn, Ba, Cu, Cd, Ni, Pb, Se, As and Cr concentrations were quantified by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES).

To ensure the quality of the data, the samples were analyzed in triplicate, and a blank sample together with a sample of the certified reference materia

The plant material was analyzed in triplicate according to Melo et al. (2011). Briefly, 250 mg plant tissue samples were mixed with 2 mL of HNO₃, 2 mL of H₂O₂ and 5 mL of miliQ water and digested in a microwave oven. The digested extracts were filtered using Whatman No 42 filters and diluted to a final volume of 50 mL. The Co, Zn, Ba, Cu, Cd, Ni, Pb, Se, As and Cr concentrations were quantified by ICP-OES. Analytical precision was monitored by including a blank sample and a sample of the certified reference material ERM-CD281 (rye grass) with each batch of 22 samples.

2.6. Water analysis

The water pH, redox potential, electrical conductivity, temperature, total dry solids (TDS), and biochemical oxygen demand (BOD) were measured in situ using an SX723 portable pH meter. To quantify the PTE concentrations, the water samples were filtered through cellulose membranes (0.45 µm), and the 50 mL filtered samples were placed in volumetric flasks and acidified by adding 500 µL of HNO₃ in accordance with method 22 Ed of the Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, AWWA, WEF, 2005). The Co, Zn, Ba, Cu, Cd, Ni, Pb, Se, As and Cr concentrations were quantified by ICP-OES using a Thermo Scientific ICAP 6000 spectrometer. The samples were analyzed in triplicate; the analytical precision was monitored by including a blank sample, two samples of the certified reference material SEM 1643e, and one sample of the certified reference material SRM 1643.

2.7. Geoaccumulation index (*I_{geo}*)

The geoaccumulation index (*I_{geo}*) is a geochemical parameter used to evaluate the level of pollution in soils or sediments. In the presente study, *I_{geo}* for soils in the mining area was calculated as follows:

$$I_{geo} = \log_2 (C_n/1.5B_n) \quad (1)$$

where C_n is the mean soil concentration of a given PTE (mg kg^{-1}), and B_n is the PTE geochemical background value (mg kg^{-1}). The background values used were those determined by Alleoni et al. (2013). They were configured in accordance with the methodology defined by the National Environment Council (CONAMA-Conselho Nacional Do Meio Ambiente, 2009). Soil samples were collected from areas without human intervention and PTE contents as determined by EPA method 3051 (USEPA-United States Environmental Protection Agency, 1996). The constant 1.5 allows for detecting very small anthropogenic influences (Loska et al., 2004). The Igeo values can be categorized as follows: class 0 - uncontaminated ($I_{\text{geo}} \leq 0$); class 1 - uncontaminated to moderately contaminated ($0 < I_{\text{geo}} \leq 1$); class 2 - moderately contaminated ($1 < I_{\text{geo}} \leq 2$); class 3 - moderately to heavily contaminated ($2 < I_{\text{geo}} \leq 3$); class 4 - heavily contaminated ($3 < I_{\text{geo}} \leq 4$); class 5 - heavily to extremely contaminated ($4 < I_{\text{geo}} \leq 5$); and class 6 – extremely contaminated ($I_{\text{geo}} > 5$). The highest class (i.e., 6) reflects a 100-fold enrichment above the background values (Li et al., 2014).

2.8. Assessment of risk to human health

The potential adverse effects on human health due to exposure to PTEs in Serra Pelada were assessed using the multiphase and multicomponent risk assessment model developed by the United States Environmental Protection Agency (USEPA, 2001a). Three exposure routes were considered soil (by direct ingestion of soil particles), plants (by consumption of contaminated plants), and water (by direct ingestion of water.)

Non-carcinogenic hazards for all PTEs and exposure routes were assessed using the hazard quotient (HQ) for children and adults (Li et al., 2014). An HQ lower than one defines the probability of an individual exposed to PTEs not developing adverse health effects during the time of exposure (Li et al., 2014). The calculations for chronic daily exposure to contaminants via ingestion and skin contact and a detailed explanation of all parameters are presented in Table 2.

HQ is the ratio between the chronic daily intake (CDI) of PTEs and the reference dose for a given contaminant (RfD):

$$HQ = \text{CDI}/\text{RfD} \quad (2)$$

Where CDI is the estimated chronic daily intake for a given contaminant ($\text{mg kg}^{-1} \text{d}^{-1}$), and RfD ($\text{mg kg}^{-1} \text{d}^{-1}$) is the reference dose of daily exposure to a given PTE via a given exposure route that that does not lead to significant detrimental health effects during a person's lifetime (Zhao et al., 2014).

The potential for non-carcinogenic hazards by exposure to more than one PTE for each contamination route was evaluated by calculating the hazard index (HI):

$$HI = \sum_{k=1}^n CDI_k / RfD_k \quad (3)$$

Where HI is the sum of two or more HQs for all PTEs and for each exposure route, CDI_k the chronic daily intake for the PTE (K), RfD_k the chronic reference dose for the PTE (K), and n the number of exposure points (soil: $n = 117$; plants: $n = 54$; water: $n = 23$).

The overall non-carcinogenic risk for all PTEs and exposure routes was evaluated by calculating the total hazard index (HI_t):

$$HI_t = \sum_{k=1}^n HI_k \quad (4)$$

Where HI_t is the sum of all HIs for all exposure routes, HI_k is the hazard index for exposure route (k), and n are the three exposure routes, ingestion and skin contact.

If $HI_t \leq 1$, the exposed population is considered not to be at risk of toxicity; if $HI_t > 1$, adverse health effects on human health by exposure to PTEs may materialize (Liu et al., 2013).

Tabela 2

Distribution of the parameters and equations used to evaluate the risk to human health due to exposure to potentially toxic elements by several exposure routes.

Exposure Means	Exposure routes	Formulae for calculation
Soil	Ingestion	$CDI_{\text{ingest-soil}} = \frac{CS \times IRS \times EF \times ED}{BW \times AT} \times CF$
Water	Ingestion	$CDI_{\text{oral-water}} = \frac{C_{\text{water}} \times IR_{\text{oral-water}} \times EF \times ED}{BW \times AT}$
Vegetables	Ingestion	$CDI_{\text{vegetable}} = \frac{C_{\text{vegetable}} \times IR_{\text{vegetable}} \times EF \times ED}{BW \times AT}$

CDI – chronic daily ingestion; CS – metal concentration per exposure point: mg kg⁻¹; C_{water} – water element concentration: mg/L; EF – exposure frequency: 350 d/year (USEPA, 2011); ED – exposure duration: 70 years (USEPA, 2011); AT – average exposure time: 365 × EDd (USEPA, 2011); BW – mean body weight: 57.2 kg for adults (mean of female and male body weights) and 15 kg for children (Zhao et al., 2014); CF – conversion factor: 10⁻⁶ kg mg⁻¹ (USEPA, 2001b); IRS – soil and waste ingestion rate: 100 mg d⁻¹ for adults and 200 mg d⁻¹ for children (USEPA, 2011); IR_{plant} – plant ingestion rate: kg d⁻¹ (IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2010)

2.9. Statistical analysis

Data normality was tested using the Shapiro-Wilk test. Descriptive statistics were calculated for the soil, water and plant PTE concentrations and soil physical-chemical characteristics. A multivariate principal component analysis (PCA) was conducted to analyze the relationship between the different PTEs, and a redundancy analysis (RDA) was conducted to analyze the relationship between the PTEs and the soil chemical and physical characteristics. The data did not meet the normality assumption and were log transformed prior to the multivariate analysis. The descriptive statistical analyses were performed using the Statistic 14.1 program, and the multivariate analysis was conducted using the Canoco 5.0 program (test version). All tests were performed at $p < 0.05$. The spatial distribution of the PTEs was obtained by geostatistical analysis using the Surfer 8.0 program (Golden Software INC, 2002).

3. Results and discussion

3.1. Potentially toxic elements in soils

The median concentrations (50th percentile) for all of the PTEs analyzed in the soil and sterile waste samples were higher than the soil quality reference values (QRVs) (Alleoni et al., 2013) for soils in the state of Pará (Fig. 2, Table S1) calculated using the 75th and 90th percentiles as established by the Brazilian National Environment Council (Conselho Nacional do Meio Ambiente) (CONAMA-Conselho Nacional Do Meio Ambiente, 2009). These high values are due to the source of material in the mineral province of Carajás, which is dominated by mafic and ultramafic rocks that are naturally rich in PTEs (Berni et al., 2014). Sedimentary rocks and acidic soils with low PTE concentrations are dominant in other regions of the state of Pará (Souza et al., 2015). The observed PTE concentrations exceeding the QRVs indicate that the PTEs present in the soil can cause environmental pollution and risk to human health; therefore, these areas should be monitored.

The element with the highest concentrations in the sampled areas was Ba, with a median value of 150 mg kg^{-1} . This value is equal to the prevention value (PV), i.e., the concentration of a given substance in the soil that might result in detrimental effects on soil and groundwater quality. The PV was established by resolution 420/09 of the CONAMA-Conselho Nacional Do Meio Ambiente (2009) for Brazilian soils (Fig. 2 and Table S1). The highest Ba concentration was 15,000 times higher than the PV and 5000 times higher than the investigation value (IV), i.e., the concentration of a given substance in the soil resulting in potential direct or indirect

risk to human health (CONAMA-Conselho Nacional Do Meio Ambiente, 2009). The Ba concentrations observed in the soil samples from Serra Pelada were higher than those reported for other countries, namely for soils from a Zn-PbBa mine in Iran (Hosseini-Dinani et al., 2015), a chromite mine in India (489 mg kg⁻¹; Krishna et al., 2013), and a gold mine in Oman (118 mg kg⁻¹; Abdul-Wahab and Marikar, 2012).

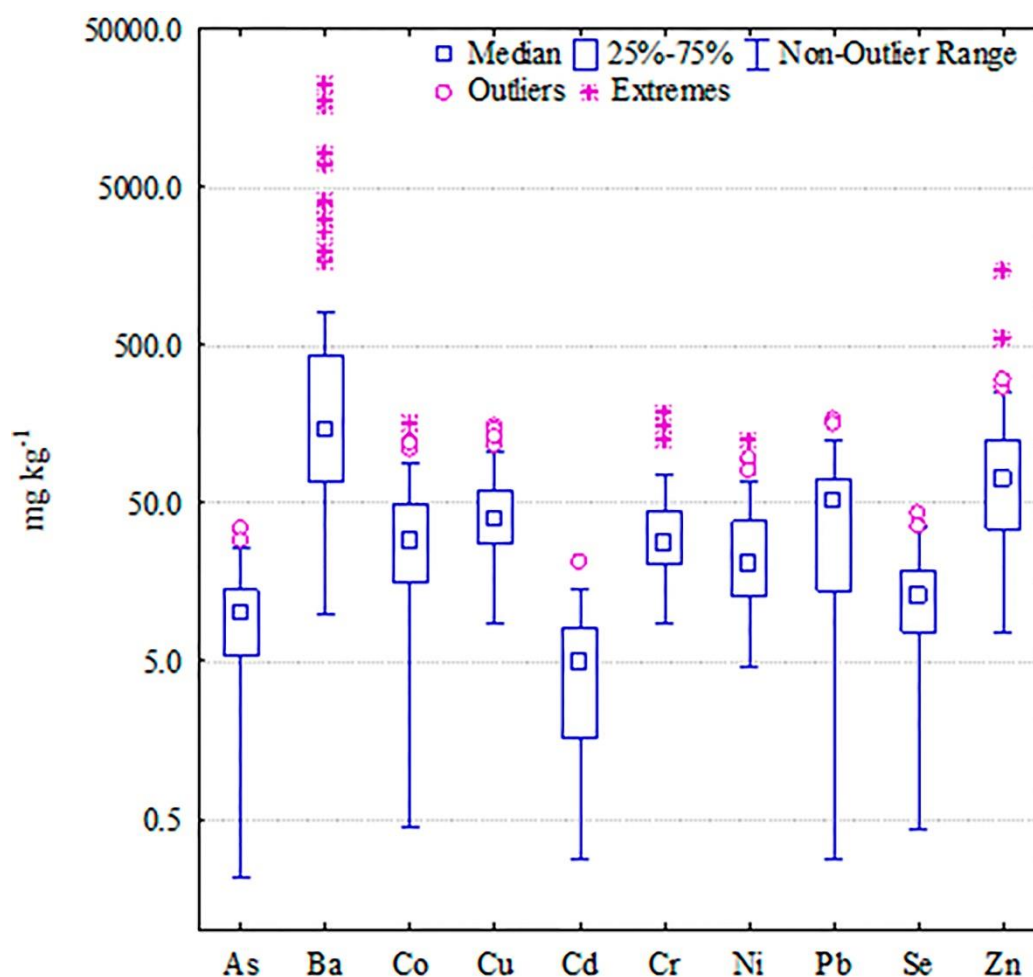


Fig. 2: Boxplots for potentially toxic element concentrations in the soil and mining waste samples collected in the vicinity of the Serra Pelada mine, Pará.

Cd was the metal present in most samples (77%) at concentrations higher than the PV; Cd was also higher than the IV for residential areas in 24% of the samples (CONAMA-Conselho Nacional Do Meio Ambiente, 2009). Moreover, Cd was the metal with the lowest coefficient of variation, indicating that the studied soils have naturally high Cd concentrations. The soil Cd average concentrations observed in the vicinity of the Serra Pelada mine (mean of 5.4 mg kg⁻¹) were similar to those reported for the Dabaoshan mine in China (5.5 mg kg⁻¹; Zhuang et al., 2014), higher than those reported for a copper mine in China (2.6 mg kg⁻¹; Cai

et al., 2015), and lower than those reported for the Marrancos gold mine in Portugal (Reis et al., 2012). The maximum contents of Cd in soils from the Serra Pelada mine (21.2 mg kg⁻¹) were close to the maximum content (26.6 mg kg⁻¹) found in the galena mine, New Zurak in Nigeria (Lar et al., 2013).

For As, Co, Cu, Cr, Ni, Pb and Zn, the 75th percentile of the concentrations were lower than the PV (CONAMA-Conselho Nacional Do Meio Ambiente, 2009), although the highest concentrations were higher than the IV for residential areas. Co exhibited concentrations higher than the IV for residential areas in 4.5% of the samples. Se exhibited concentrations higher than the PV (5 mg kg⁻¹; CONAMA-Conselho Nacional Do Meio Ambiente, 2009) in 65% of the samples, and the 75th percentile of the concentrations was three times higher than the PV. This result indicates the need for monitoring in the area to prevent detrimental changes to the soil quality. Se is a beneficial element to humans, although soil Se concentrations higher than 3.0 mg kg⁻¹ may result in intoxication (Yu et al., 2014). According to the reference values established by CONAMA-Conselho Nacional Do Meio Ambiente (2009) (Table S1), the soils in Serra Pelada are contaminated by PTEs, with Ba, Cd and Se exhibiting the largest contribution to the contamination due to their concentrations exceeding the PVs in numerous samples. Cr, Pb and Zn were the elements that contributed the least to contamination. However, they were present in concentrations higher than the soil QRVs for the state of Pará.

3.2. Geoaccumulation index (*I_{geo}*)

The soil samples were classified in a range between uncontaminated to extremely contaminated (Fig. 3 and Table 2). As, Ba, Pb and Zn were classified in class 2, i.e., moderately contaminated, Cd and Ni in class 3, i.e., moderately to heavily contaminated, and Se between class 3 and 4, i.e., heavily contaminated, according to their median *I_{geo}* values (50th percentile). PTEs with values lower than the 50th percentile (11% of the samples) were classified as Class 1, i.e., uncontaminated.

For Co and Cr, 56% of the samples had values less than or equal to zero, which were classified as uncontaminated. 3% of the soil samples were classified above Class 3 for Ba, Cd and Zn and 26% of the samples for Ni. A total of 49% of the soil samples were classified in Classes 3 to 6, indicating a high degree of contamination. High soil Se concentrations may be related to the parent material, the geochemical behavior of Se and the mining activity (Yu et al., 2014).

The presence of PTEs at concentrations higher than the respective QRVs for the state of Pará but with Igeo values b1 in the mining area indicates that the soils in Serra Pelada have naturally high PTE concentrations and a low risk of environmental and human contamination (Chenet et al., 2015). However, areas with Igeo values resulting in classes equal to or higher than 2 indicate enrichment in PTEs due to anthropogenic activity and the need for remediation measures to prevent contamination of both the water table and agricultural crops as well as contaminant dispersal to new areas. For all PTEs, the highest Igeo values (classes 2, 3 and 4) were observed for areas close to the deposition sites of sterile and mineralized wastes. This finding indicates that the type of mineral exploration contributed to the contamination and that the contamination may spread into other areas of the Amazon.

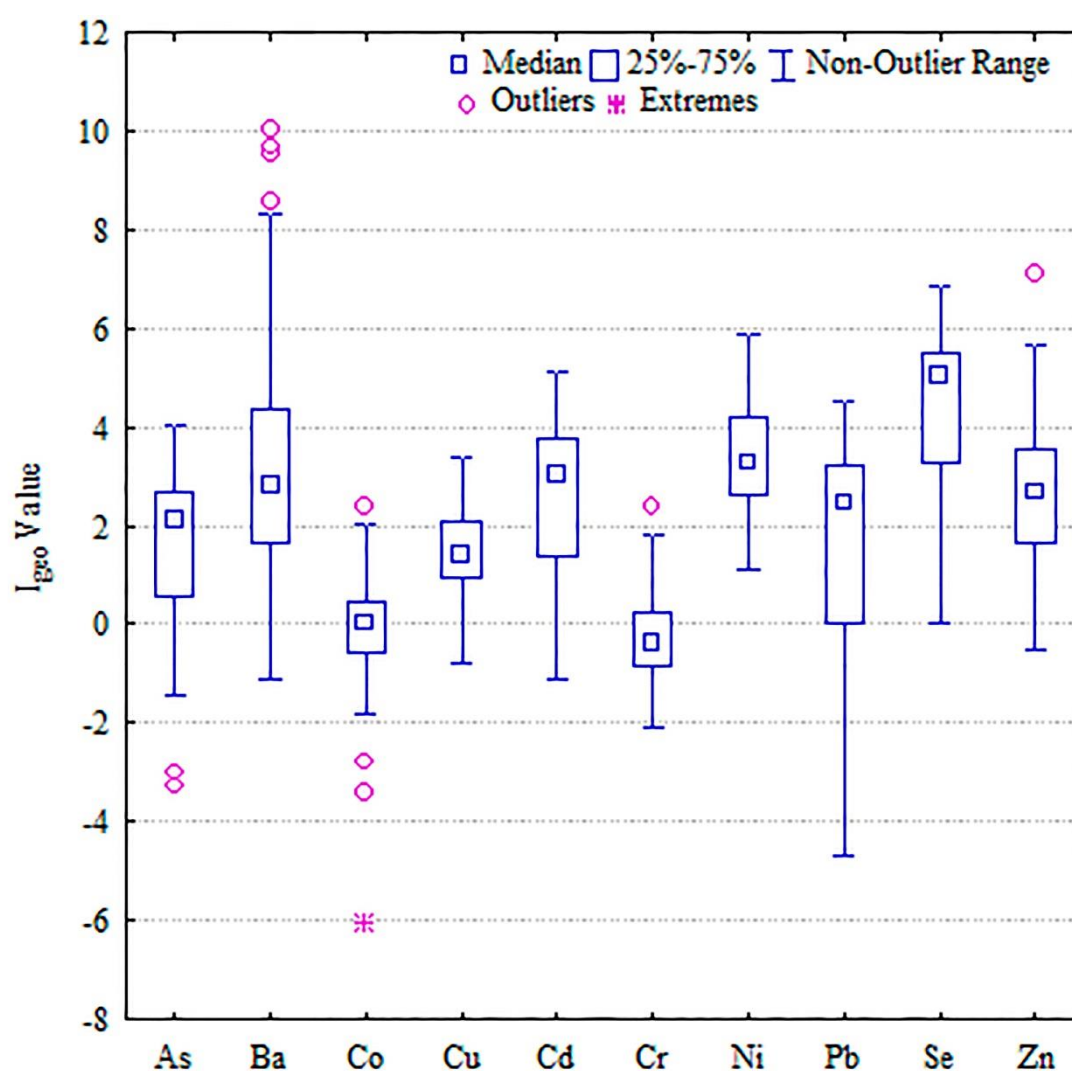


Fig. 3. Boxplots for the geoaccumulation index of potentially toxic elements in the vicinity of the Serra Pelada mine

3.3. Spatial distribution of potentially toxic elements in soils

Different PTEs exhibited different spatial distributions in the area of the Serra Pelada mine (Figs. 4 and 5). Ba, Co, Cu and Zn exhibited similar spatial distributions, with high concentrations close to the mine and piles of sterile waste, indicating that the type of mineral exploitation in the area was an important source of these elements. The processes occurring at the different stages of gold extraction, such as excavation and rock crushing, favor the release of PTEs into the environment, resulting in soil, air, water and plant contamination (Basu et al., 2011). These results are consistent with the reports of high Cu, Co and Zn concentrations close to a coal mine in India (Reza et al., 2015) and to a copper and iron mine in China (Zhuang et al., 2014).

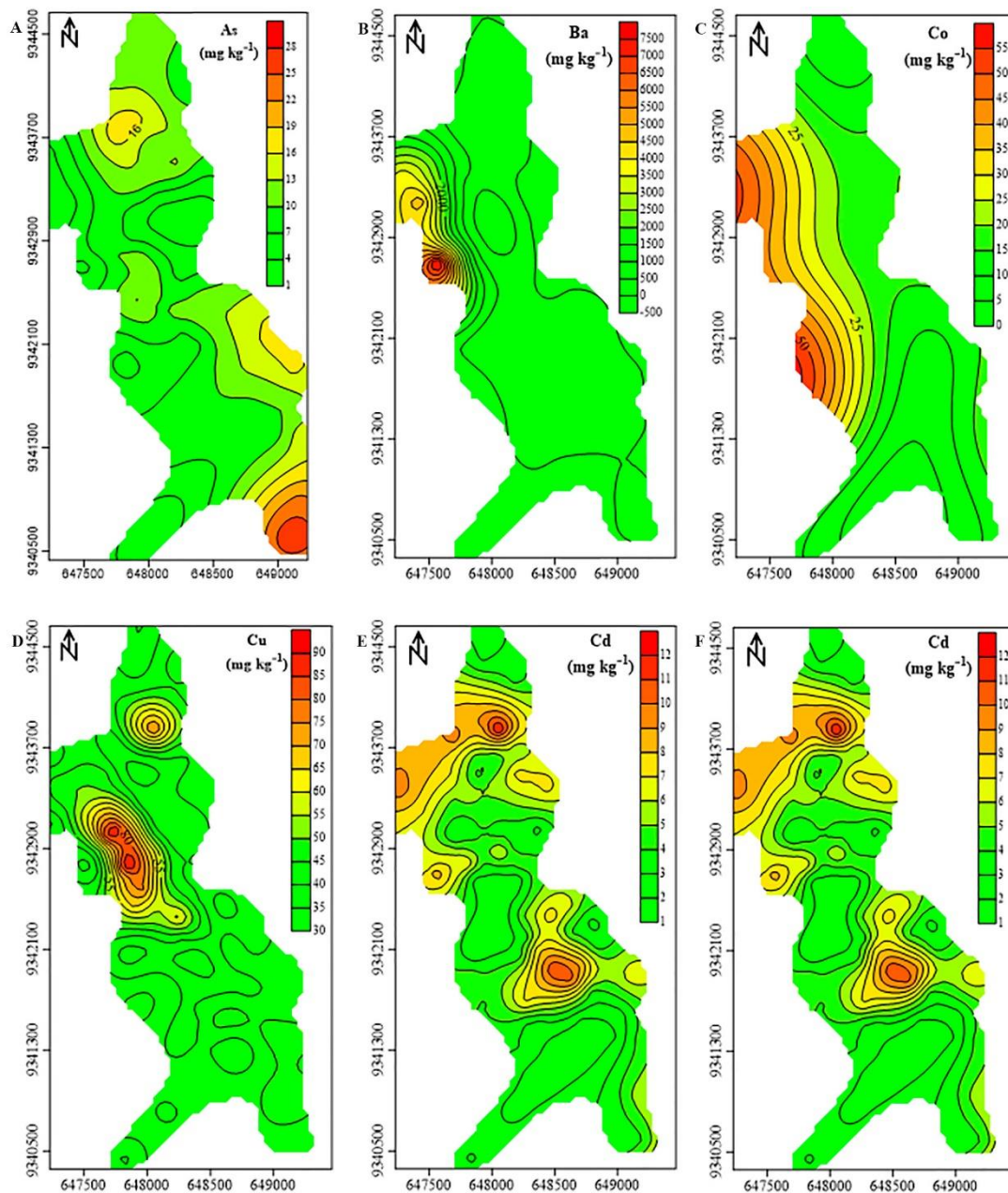


Fig. 4: Spatial distribution maps for As, Ba, Co, Cu, Cd e Cr

As, Cd, Ni, Pb and Se exhibited high concentrations throughout the entire study area. The highest Cd and Ni concentrations were observed close to the mining area and downstream from the mine, and the highest Pb and Se concentrations were identified in the southernmost area and areas downstream from the mine (Figs. 4 and 5).

High PTE concentrations observed at certain points within the village may be related to both the heterogeneity of the parent material and the form of ore exploitation in the studied area. Miners continue to explore Au in residential yards, and mining wastes are randomly deposited throughout the area. In addition to Au, other ores with high PTE concentrations, such as Ni, Cd, Pb, Cr and Co, are also extracted in the mineral province of Carajás (Berni et al., 2014; Melo et al., 2014). The high PTE concentrations observed downstream from the mine may result from waste erosion from both the piles of sterile waste and the residential yards due to the lower altitude of this area (Fig. 1B). Ding et al. (2016) evaluated PTE concentrations in a gold mine mina in China and observed high As, Cd and Pb concentrations close to waste deposits. The authors associated these high concentrations with the parent material, namely the presence of arsenopyrite.

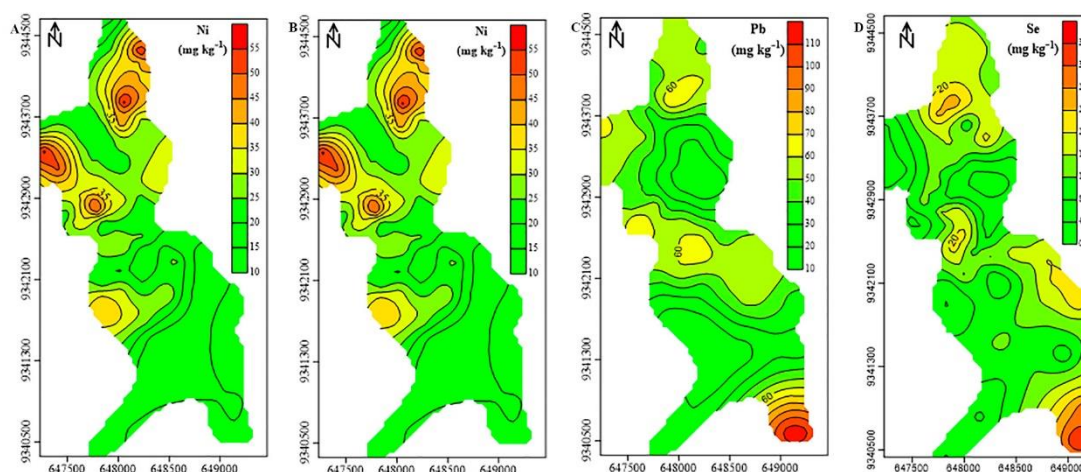


Fig. 5: Spatial distribution maps for Ni, Pb, Se e Zn

The high As and Pb concentrations observed in the southernmost area could be related to the parent material of the mineral province of Carajás. This area is close to the area of iron exploration, where both galena and arsenopyrite are present (Berni et al., 2014; Melo et al., 2014; Tallarico et al., 2000). In the mineral province of Carajás, there is exploration of Au, Fe, Cu, tin, bauxite, kaolin, Mn and Ni, with different mineralogies depending on the type of host rock and the type and intensity of hydrothermal changes in each mineral deposit. In this area, felsic metavolcanic, mafic and sulfide-rich ultramafic rocks, especially chalcopyrite, pyrite, siegenite, millerite, spharelite, molybdenite, apatite and native gold, are commonly found (Melo et al., 2014), which may explain the high As and Pb concentrations observed in the

southernmost part of the study area. Most agricultural production is concentrated to the south of the village (Fig. 1A), and high PTE concentrations may represent a risk to human health in this area.

3.4. Multivariate analysis of PTEs and soil characteristics

The relationships between different PTEs were analyzed using principal component analysis (PCA). The first and second components explained 72.6% of the total variance (25% and 47%, respectively) (Fig. 6). As and Se were strongly correlated, indicating a common source. Mineral gold deposits are usually important sources of As and Se, which may occur as accessory minerals associated with sulfides (Lindsay et al., 2015). Correlations were observed between Ba, Co, Ni and Cd and between Cu, Cr and Pb. These correlations indicate that the PTEs share a common source and that anthropogenic activities contribute to their enrichment in the soil. The analysis of the Igeo data indicated that some samples were enriched in all of the analyzed PTEs (Fig. 3), and the PTE spatial distribution indicated that most elements were found at high concentrations in areas close to the mine and sterile waste piles (Figs. 4 and 5).

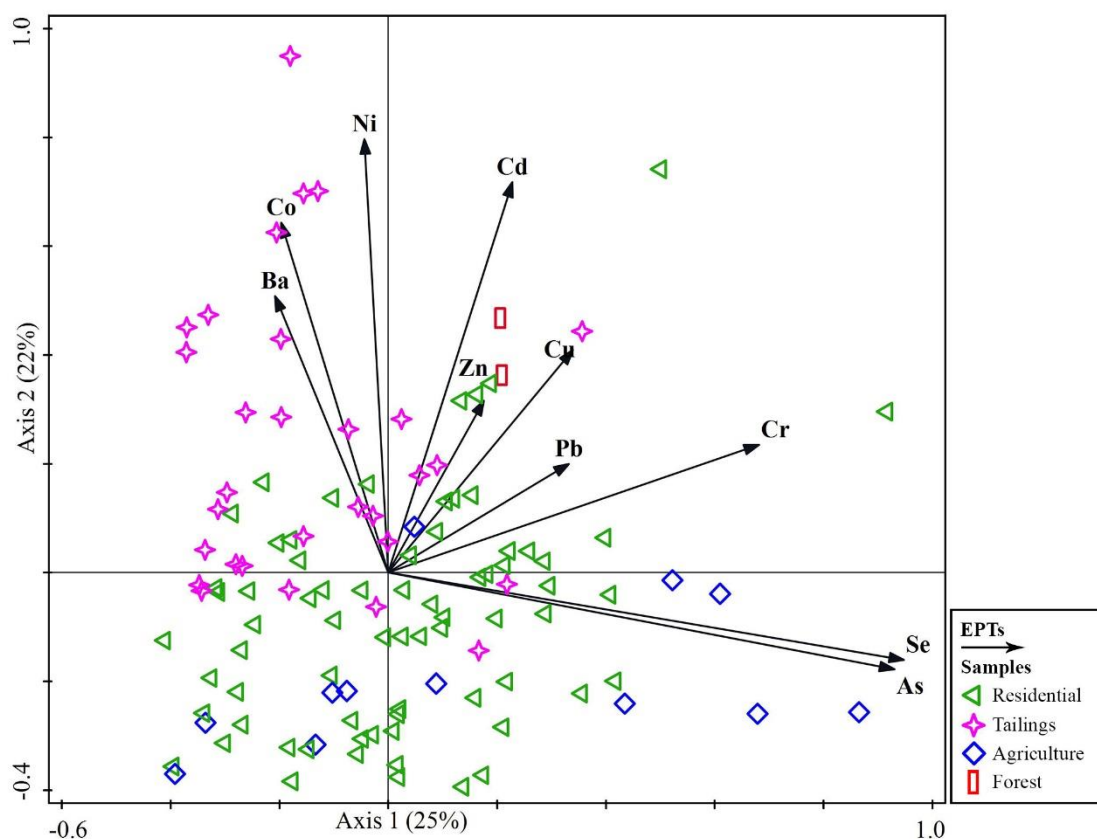


Fig. 6: Principal component analysis for potentially toxic elements.

When exposed to environmental conditions, sulfide minerals, such as sphalerite, chalcopyrite, arsenopyrite and galena, which are part of the mineralogy of Serra Pelada, oxidize and release their constituent PTEs, such as Cd, Co, Ni and Cu (Ljungberg and Öhlander, 2001). When solubilized, these PTEs compete for sorption sites in secondary minerals. Their common source rock, together with the competition for sorption sites during weathering, may be one of the explanations for their correlation in soil (Jamieson et al., 2015).

Most of the soil samples collected from residential yards were clustered on the lower-right side of Fig. 6, with sterile waste samples on the left side and samples from agricultural areas on the lower-right side. Samples from sterile waste and residential yards exhibited a similar distribution for some sampling points. This may have been related to gold exploration, which takes place both in the mining area and at the miners' households. The continuous digging and rock crushing and grinding performed in mining accelerates weathering because it increases the rock specific surface area and exposes the surface of minerals to water and oxygen (Lindsay et al., 2015).

The highest Ba, Co, Cu, Cr, Cd, Ni and Zn concentrations were observed in sterile waste, which was the main contamination source of these elements. The lowest PTEs concentrations were observed in agricultural areas with low mining influence and were clustered on the left side of Fig. 8. Although the source rock in the Carajás mineral province has naturally high PTEs concentrations, the areas without mining influence exhibited lower contamination indexes, indicating that artisanal gold mining is a potential source of PTE contamination.

The RDA for potentially toxic elements and soil physical and chemical characteristics revealed a total variation of 88%, of which 64% corresponded to the first component and 24% to the second component (Fig. 7). The pH was correlated with Ba, Co, Ni and Cd and such soil attribute affects solubility, mobility and availability of PTEs (Zhao et al., 2014) and consequently the PTE distribution, especially in soils with parent materials rich in sulfide minerals. Under acidic conditions, PTEs availability is higher due to their replacement in the solid fraction with H⁺ from the soil solution. This increases PTEs availability and mobility (Kabata-pendias, 2010) and may result in soil and water contamination.

Clay and OM were correlated with Cr, which may be indicative of high Cr concentrations in these soil fractions. Cr has strong affinity for organic acids, mainly due to the dissociation of phenol hydroxyl and carboxylic groups (Cao et al., 2014). The clay content and CEC exhibited higher correlation with As and Se. This may be related to the higher affinity of As and Se for sorption sites in clay minerals, which limits their mobility. In addition, the soil clay and OM are the attributes that indicate high releases of As and Se into the soil system (Biondi et al.,

2011). PTEs did not correlate with the soil sand fraction, indicating that they were not associated with the primary minerals present in sand but with secondary minerals present in silt and clay, due to their higher specific surface and higher adsorption capacity (Zhao et al., 2014).

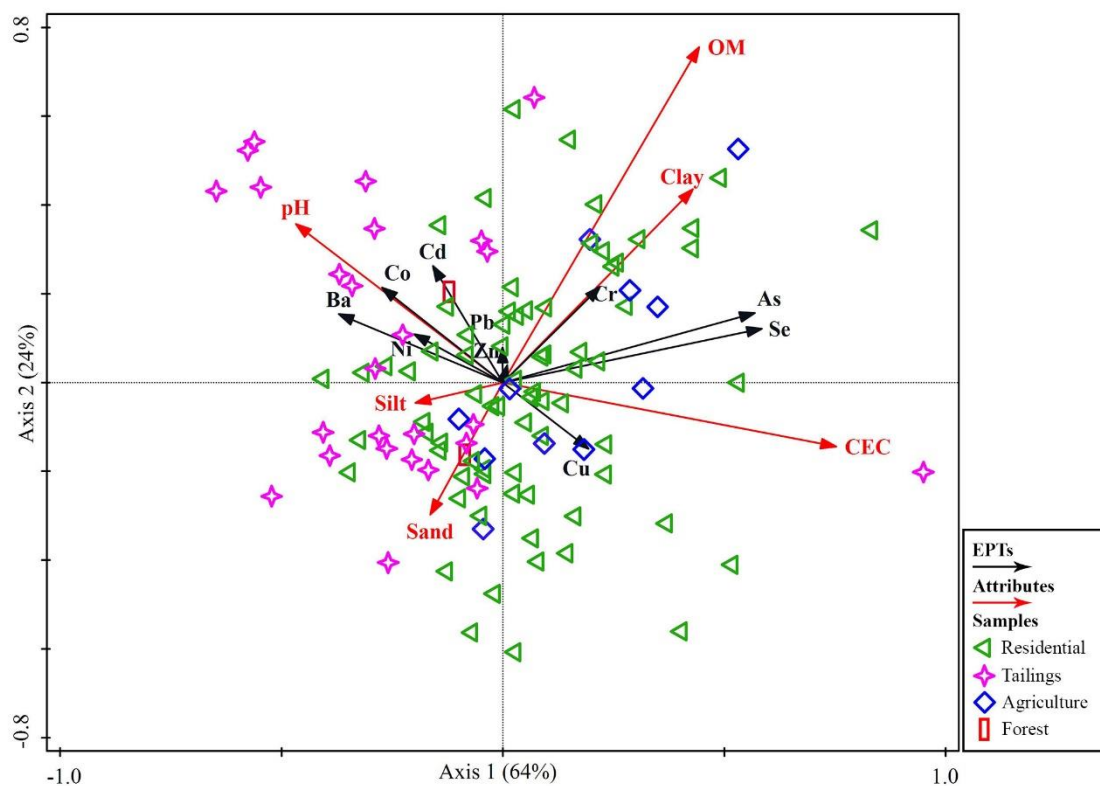


Fig. 7: Redundancy analysis for potentially toxic elements and soil attributes

CEC, clay and OM were the soil attributes with the greatest influence in the samples collected in the residential and agricultural areas (Fig. 7). This was related to the higher soil OM and clay contents in these areas, which are the soil attributes that have the greatest influence on soil CEC. The pH and both the sand and silt contents were the soil attributes with the largest influence in the mineralized and sterile waste samples. The pH of the sterile and mineralized wastes exceeded 6.3 due to the presence of carbonate rocks in the region (Tallarico et al., 2000). The high silt concentrations in some samples were related to the presence of siltite sedimentary rocks (Tallarico et al., 2000). Co, Cd, Ba and Ni are affected by pH because they are a component of sulfide minerals. The mobility and availability of these elements is influenced by pH. At nearneutral pH, these elements are retained in soil or mining waste, which may explain their high concentrations in soils and wastes after 30 years of exposure of wastes to the region's bioclimatic conditions, which increase their availability and mobility along the soil profile.

3.5. Potentially toxic elements in water

For certain sampling points, the aqueous As, Ba, Co, Cd and Pb concentrations were higher than the acceptable levels established by the WHO (Table 3). As was found in two groundwater wells only, whereas Ba was found in two rivers surrounding the village and at the mine. The Ba concentration at the mine (830 $\mu\text{g L}^{-1}$) was above the investigation value of 700 $\mu\text{g L}^{-1}$ established by CONAMA-Conselho Nacional Do Meio Ambiente (2009) and decree 2914/2011 of the Brazilian Ministry of Health (2011), which established the maximum acceptable values for inorganic substances in water. Bhattacharya et al. (2012) observed heterogeneity between the concentrations of metals in water wells in Tarkwa mining areas in Ghana. According to the authors the contents of As, Al, Fe and Mn in some sampling points are related to the area's mineralogy. The oxides and clay minerals are effective adsorbents of metals, which reduce the concentration of pollutants in water (Bhattacharya et al., 2012). The oxidic and kaolinitic mineralogy of Serra Pelada justifies the low PTE levels in a number of collection points.

Tabela 3

PTE concentrations in the water samples collected from the Serra Pelada gold mine. Pará

	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Se	Zn
	$\mu\text{g L}^{-1}$									
Mean	0.3	92.8	0.22	1.1	0.9	16.6	3.9	9.9	0	12.4
Minimum	0	0.0	0.0	0.0	0.0	14.5	0.0	0.0	0	0.0
Maximum	4.2	830.1	1.5	8.9	2.9	23.5	19.0	28.5	0	52
Standard deviation	1.1	181.8	0.4	2.1	0.9	2.3	4.5	8.7	0	11.3
CONAMA (2009) ^a	10	700	5	70	50	2000	20	10	10	1050
MH (2011) ^b	10	700	5	-	50	2000	70	10	10	-
WHO (2009) ^c	10	700	3	40	50	2000	70	10	40	300

^aInvestigation values for groundwater established by CONAMA-Conselho Nacional Do Meio Ambiente (2009).

^bWater quality for human consumption established by the Brazilian Ministry of Health (2011).

^cAcceptable values for human consumption established by the World Health Organization (WHO., 2009).

The high PTE concentrations observed in the mine water is worrying because they were higher than the reference values for the presence of chemical substances, and represent a health risk to drinking water. In addition, this water is used for swimming, domestic uses and fishing, which increases the potential risk to human health both through ingestion and skin contact. The mine functions as a catchment basin for runoff water from other areas, including the piles of

sterile waste surrounding it and the creek source. In addition, artisanal gold mining is still ongoing, and the resulting water and wastes are discharged into the mine. The variation observed in the aqueous Ba concentration in Serra Pelada was higher than previously reported for groundwater wells and rivers in China, varying between 13 and 283 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Xiao et al., 2014).

Pb was the most common metal, being present in 56% of the samples, 78% of which had Pb concentrations higher than the reference value of 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ established by the WHO (2009), CONAMA Conselho Nacional Do Meio Ambiente (2009) and Brazilian Ministry of Health (2011) (Table 3). The highest Pb concentrations were observed in samples collected near the mine and from sterile waste piles, which may be attributed to geogenic and anthropogenic sources. The presence of Pb sulfides and carbonate rocks in Serra Pelada may explain the high Pb concentrations in the sampled water, especially in areas close to the mine and waste deposits (Plumlee et al., 2013). In gold mineral deposits containing Pb-rich primary minerals, carbonate minerals and sulfates, the Pb present in primary minerals can be solubilized and precipitated as Pb carbonates and sulfates due to weathering (Plumlee et al., 2013). Pb carbonates and sulfates have high solubility and mobility (Plumlee et al., 2013; Plumlee and Morman, 2011), which explains the high Pb concentrations in the water accumulated in soils rich in Pb sulfides, carbonates and sulfates. Following ingestion, Pb can accumulate in the skeleton and be stored in the brain over time, causing serious health problems, such as neurological and neurophysiological disorders (Khan et al., 2013). The observed aqueous Pb concentrations were lower than reported for waters from a Cu mine area in China (Cai et al., 2015).

Mine waste leaching and erosion may be contaminating the water with PTEs. This is indicated by the low PTE concentrations observed in rivers, recreational waters and water sources located in areas not influenced by mining. The heterogeneity of the PTEs concentrations from different water sources indicates the need to establish a public water supply system that originates from uncontaminated areas for the local population. In addition, the wells and rivers located close to the mine and sterile waste piles must be closed to the population to decrease the risk of exposure to PTEs.

Concentrations of As, Co, Cr, Ni, Se and Zn in the groundwater samples were below the investigation values (CONAMA-Conselho Nacional Do Meio Ambiente, 2009), the maximum acceptable value for human consumption established by the Brazilian Ministry of Health (2011), and the acceptable levels established by the WHO (2009) (Table 3). The heavy rainfall that occurs over the region (2000 mm year⁻¹) favors the dilution and spreading of PTEs throughout the hydrographic basin, and decreases their concentrations, which may explain the

low aqueous PTEs concentrations observed in a number of sampling points even though their soil concentrations were high (Giri et al., 2012). The sampling period of the present study, i.e., the end of the rainy season, may also have contributed to the low aqueous concentrations of certain PTEs. Giri et al. (2012) studied the influence of seasonality on aqueous PTEs concentrations in the area of influence of a uranium mine in India and observed higher PTEs concentrations during periods of low rainfall than during high rainfall periods. They attributed the results to the dilution of PTEs in the groundwater.

3.6. Potentially toxic elements in plants

The concentrations of the PTEs varied between the different plant samples collected in vegetable gardens in Serra Pelada (Table 4). The concentrations of As, Cd, Co, Cr, Ni and Se in the plant were below the detection limit. The low metal concentrations in the plant samples may be related to the sampling sites, to the low available PTEs concentrations or to the physical and chemical soil characteristics. Most of the plant samples were collected in areas where there is no accumulation of mineralized or sterile mine wastes and the plants were irrigated with water from natural sources. Plant PTEs uptake and accumulation depend on PTEs availability in the soil, which in turn depends on soil properties, such as pH, clay, oxides, OM contents and CEC (Chen et al., 2014; Zhuang et al., 2014). The soils from the plant sampling areas had high OM concentrations and a clayey texture, which favors the sorption of metals, and decreases their availability.

Tabela 4

Mean PTE concentrations in plants grown in the vicinity of the Serra Pelada mine.

Vegetables	As	Ba	Co	Cu	Cd	Cr	Ni	Pb	Se	Zn
	-----mg kg ⁻¹ -----									
Onion	*	1.2±0.7	*	1.7±0.1	*	*	*	0.3±0.1	*	2.5±0.6
Coriander	*	0.2±0.06	*	2.7±0.06	*	*	*	0.3±0.1	*	3.7±0.7
Lake	*	2.3±2.1	*	1.8±0.6	*	*	*	0.7±0.2	*	7.4±1.3
Scarlet eggplant	*	*	*	2.8±0.1	*	*	*	0.7±0.1	*	1.9±0.6
Tomato	*	*	*	2.0±0.03	*	*	*	*	*	1.6±0.01
Salad rocket	*	3.9±0.01	*	2.8±0.3	*	*	*	0.7±0.3	*	9.3±0.9
FAO/WHO	0.1	-	50	73	0.1	0.05	67	0.2	-	100

Values are the mean and standard deviation. *Below the limit of detection.

The Cu and Zn concentrations observed were below the maximum acceptable limits established by the FAO/WHO (2012) of 73 and 100 mg kg⁻¹, respectively, although they were higher than the recommended values. In general, Cu and Zn present in low concentrations in food are essential to the functionality of both human and plant metabolisms (Adamo et al., 2014). However, they can become toxic in high concentrations and upon long-term exposure (Bonanno and Lo Giudice, 2010).

Pb concentrations varied between 0.3 mg kg⁻¹ and 0.7 mg kg⁻¹ (Table 4). In all plant species, Pb concentrations were higher than the maximum acceptable limit of 0.2 mg kg⁻¹ established by the FAO/WHO (2012), indicating contamination and possible toxic effects if continuously ingested by the local population. The Pb concentrations were higher than those previously reported for leafy vegetables grown in a mining area in China (0.003 to 0.2 mg kg⁻¹) (Chen et al., 2014; Zhuang et al., 2014) and lower than those reported for onions grown within the area of influence of an Au\Ag mine in Korea (0.8 mg kg⁻¹) (Lim et al., 2008) and those reported for potato cultivated near a galena mine area in New Zurak, Nigeria (10.5 mg kg⁻¹) (Lar et al., 2013).

The high Ba and Pb concentrations in the vegetables may be attributed to their naturally high concentrations in soil. The variation observed in Ba and Pb concentrations between the tested species may be related to different capacities for PTE uptake, translocation and accumulation (Wang et al., 2012). Ba and Pb are not essential elements and can cause adverse effects on human health even in very low concentrations. Because plants are at the base of the food chain, their contamination with PTEs may restrict the uptake of essential nutrients, weaken the immune system, favor the development of cancer, and alter psychosocial behavior (Candeias et al., 2014).

3.7. Human health risk assessment

An assessment of the non-carcinogenic risk due to exposure to PTEs in soil, water and plants was performed by calculating the hazard index (HI) (Table 5) according to the USEPA (2001a). The mean HI for soil ingestion was 0.1 for adults and 1.0 for children. $HI \leq 1.0$ indicates a low risk of detrimental effects to human health, and $HI > 1.0$ indicates a potential risk to human health due to exposure to the contaminant (Zhang et al., 2015). The PTEs that exhibited the largest contribution to the HI for soil ingestion were Co, Ba, Cd for adults and children and Pb for children (Fig. 8A and B). The risk of contamination is higher for children than for adults due to higher soil ingestion as a result of putting dirty hands into their mouths

and body weights below 15 kg (Zhao et al., 2014; Zhang et al., 2015). The risk to human health caused by soil ingestion was lower in Serra Pelada than previously reported for other mining areas worldwide, namely in China (Zhuang et al., 2014), Nigeria (Olawoyin et al., 2012) and Korea (Lim et al., 2008), which may be related to the higher PTE concentrations in the parent material in those places.

The maximum mean HI for soil ingestion by adults was 1 (Table 5), which is equal to the acceptable risk level (1). (USEPA, 2001a). An HI equal to or close to the acceptable limit may indicate a risk of detrimental effects because several factors affect PTEs uptake and accumulation (Khan et al., 2013). PTEs absorption in the human body is associated with several factors, such as the PTEs physical-chemical characteristics, particle size and solubility and nutritional status of the individual (Toujaguez et al., 2013). For example, protein and mineral nutritional deficiencies may favor absorption of PTEs and affect human health even at an HI below 1 (Khan et al., 2013). The highest HI for soil ingestion by children was 4.3; 38% of the samples exhibited HI values higher than the maximum acceptable limit (USEPA, 2001a), indicating a risk to human health at a number of sampling points. This conclusion cannot be overlooked and risk mitigation strategies should be adopted.

Tabela 5

Hazard quotient (HQ) and hazard index (HI) for adults and children in Serra Pelada.

	Soil			Water			Vegetable			HI _t
	Mean	Minimum	Maximum	Mean	Minimum	Maximum	Mean	Minimum	Maximum	
Adults										
As	1E ⁴	0.0	2E ⁴	0.04	0.0	0.5	n.d	n.d	n.d	
Ba	0.01	9.4E ⁵	0.22	0.02	0.0	0.1	6.8E ⁵	7E ⁶	1.4E ⁴	
Co	0.1	0.0	0.6	0.08	0.0	0.6	n.d	n.d	n.d	
Cu	0.002	4.1E ⁴	0.01	0.01	0.0	0.02	0.002	2.1E ⁴	0.009	
Cd	0.01	0.0	0.04	0.01	0.0	0.05	n.d	n.d	n.d	
Cr	4.5E ⁵	1.1E ⁵	2.3E ⁴	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	
Ni	0.003	4.3E ⁴	0.01	0.01	0.0	0.03	n.d	n.d	n.d	
Pb	0.02	0.0	0.1	0.1	0.0	0.2	0.001	0.001	0.002	
Se	4E ⁴	0.0	0.002	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	
Zn	6.2E ⁴	0.0	0.01	n.d	n.d	0.01	3E ⁴	1E ⁴	0.001	
HI	0.1	0.001	1.0	0.3	0.0	2.0	0.003	0.003	0.01	0.4
Children										
As	0.004	0.0	0.02	0.1	0.0	1.4	n.d	n.d	n.d	
Ba	0.1	0.001	1.5	0.05	0.0	0.4	3E ⁴	0.0	5E ⁴	
Co	0.7	0.0	4.3	0.2	0.0	1.8	n.d	n.d	n.d	
Cu	0.02	0.003	0.05	0.04	0.0	0.1	0.01	0.001	0.04	
Cd	0.1	0.0	0.3	0.02	0.0	0.2	n.d	n.d	n.d	
Cr	0.0003	0.0	0.002	1E ⁴	0.0	2E ⁴	n.d	n.d	n.d	
Ni	0.02	0.003	0.08	0.02	0.0	0.1	n.d	n.d	n.d	
Pb	0.01	0.0	0.1	0.3	0.0	0.8	0.003	0.002	0.01	
Se	0.003	0.0	0.01	0.0	0.0	0.0	n.d	n.d	n.d	
Zn	0.9	0.0	0.1	0.004	0.0	0.02	0.001	2E ⁴	0.004	
HI	0.1	0.0	4.3	0.7	0.0	5.0	0.01	0.003	0.04	0.8

For water ingestion, the mean HI value for adults and children was b1 (Table 5), which is the acceptable risk level (USEPA, 2001a). However, the highest HI values observed for adults were approximately 2, whereas for children, values of approximately 5 were found (Table 5). These results indicate that children and adults living in the vicinity of the mine are exposed to serious health problems due to both water intake and skin contact with water. The high HI observed for several PTEs was due to the PTE richness of the parent material, in which mafic and ultramafic rocks predominate (Kabata-Pendias, 2010). The order of the HI values for the studied PTEs in water were as follows: Co N Pb N As N Cu N Cd N Ni N Cd (Fig. 8A and B). The water used for human consumption in Serra Pelada is obtained from public and private wells. Not all households have groundwater wells, and a number of families with wells supply 100–200 other families. The fact that the highest observed HI values exceeded 1 indicates that many individuals may be exposed to contamination by water ingestion and skin contact with water.

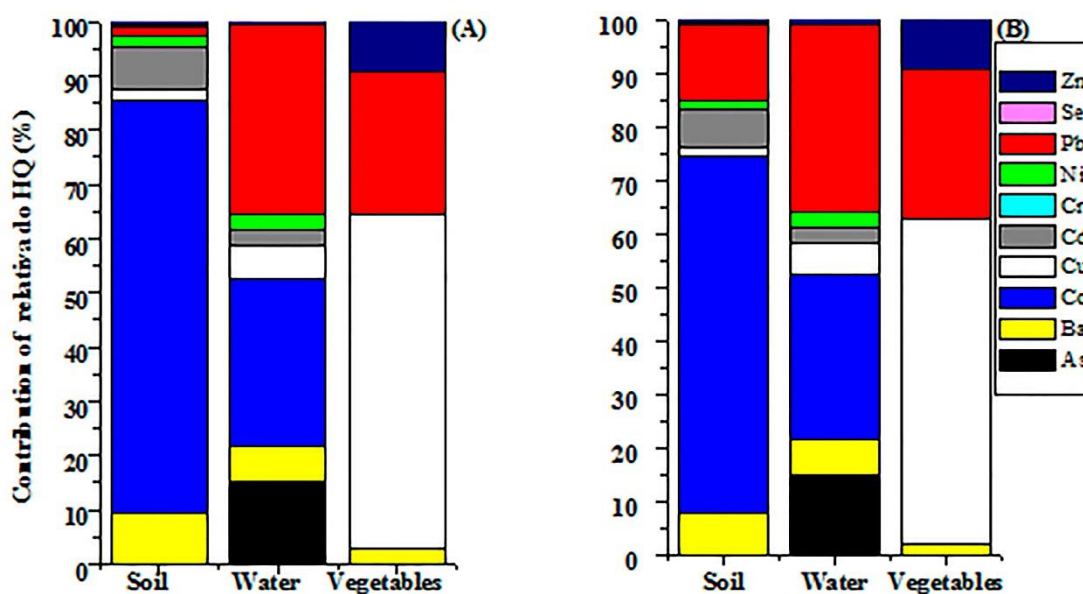


Fig. 8: Relative contribution of different elements in the soil, water and plant samples to the hazard quotient (HQ) for (A) children and (B) adults.

The mean HI_t, which evaluates the joint effect of all PTE exposure routes (water, soil and plant) was 0.4 for adults and 0.8 for children; the highest values were 4.0 and 9.3, respectively (Table 5). The highest HI_t values were four and nine times higher than the acceptable limit established by the USEPA (2001a). The observed heterogeneity of the HI_t was related both to variations in the source material and to the type of ore exploration in the region. In addition to the mine, miners explore gold in residential yards, small pits, and sterile waste piles in the mine area. Sterile wastes are collected and transported to households; new stages of exploration begin

with grinding of the material and amalgamation of gold. The reexploration of gold in sterile waste increases the pollution load and contributes to the entry of those contaminants into the human body, especially via soil ingestion.

The risk to human health via PTE ingestion for certain individuals may be higher than presented in this study due to higher water, soil and plant ingestion rates than those calculated herein. Miners, who have extended contact with soil in mining operations, may ingest higher amounts of soil and inhale dust with high PTE concentrations, and can become exposed to a higher risk of contamination than found in this study. Because of the high risk of PTE contamination in a number of areas due to long-term exposure and the variety of toxic elements, blood tests should be performed. These tests will help define policies for monitoring and the remediation of contaminated areas and decrease the risk of environmental contamination and human exposure as well as controlling the health of the contaminated population.

The highest HI_t value, exceeding 1.0 for both adults and children, shows the importance of evaluating multiple contaminants and different exposure routes in risk assessment studies of mining areas. Health risks increase upon the joint action of different contaminants in the human body due to synergism or antagonism between them (Basu et al., 2011). In nature EPTs are associated with being part of different minerals and antagonisms or synergisms between them also affect their dynamics in soils (Plumlee and Morman, 2011). The combined action of different PTEs in humans was observed by Cao et al. (2014), who reported a positive correlation between the Pb, Cu, Mn and Sb concentrations in soil and human blood samples.

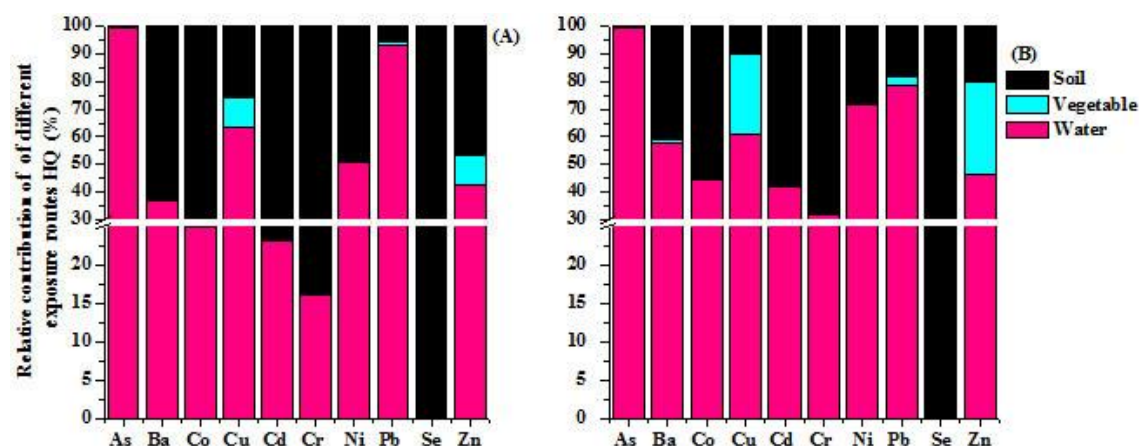


Fig. 9: Relative contribution of different exposure routes (soil, plant and water) to the hazard quotient (HQ) for (A) children and (B) adults.

Soil ingestion was the exposure route that contributed the most to Se, Cr, Ba, Cd and Co contamination in adults, whereas water was the main exposure route for As, Cu, Pb and Zn

(Fig. 9A and B). For children, water consumption was the main exposure route for As, Ba, Cu, Ni, Pb and Zn. Zhuang et al. (2014) compared different metal exposure routes in China and observed a higher risk to human health due to Pb via soil ingestion.

The absent or low contamination observed in agricultural production areas indicates the importance of growing food in areas without mining influences. To accomplish this task, the land use in areas of ore exploration must be planned so as to decrease the risks of human contamination. Moreover, PTE contamination in the water and soil samples collected at locations in the village indicates the possibility of PTEs transfer to plants, and increases the contamination routes for the population.

4. Conclusions

Soil PTE concentrations in Serra Pelada were found to be higher than both the reference values for soils from the state of Pará and the prevention values. Artisanal gold exploration contributed to the observed PTE contamination in certain areas of the village, with higher PTE concentrations found in areas closer to the mine. Water from sources located close to the mine and sterile waste piles had high PTE concentrations. Plants exhibited high Pb and Ba concentrations. The risks to human health from PTE ingestion through different exposure routes were identified for both adults and children, with the highest hazard index values for adults and children exceeding the acceptable limit. Soil ingestion was the exposure route with the largest contribution to human health risk, and Co was the element that contributed the most to this exposure. For water, Pb and As were the elements with the largest contribution to the hazard quotient for children and adults. Environmental and public health supervisory bodies should monitor the impact of artisanal gold exploration and adopt effective measures to decrease the risk to human health from exposure to PTEs

Conflict of interest

The authors declare that they have no conflict of interest.

Acknowledgements

To Brazil's National Counsel of Technological and Scientific Development (CNPq) for financial support (481802/2013-4).

References

- Abdul-Wahab, S., Marikar, F.A., 2012. The environmental impact of gold mines: pollution by heavy metals. *Cent. Eur. J. Eng.* 2, 304-313. DOI: 10.2478/s13531-011-0052-3.
- Adamo, P., Iavazzo, P., Albanese, S., Agrelli, D., De Vivo, B., Lima, A., 2014. Bioavailability and soil-to-plant transfer factors as indicators of potentially toxic element contamination in agricultural soils. *Sci. Total. Environ.* 500-50, 11-22. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.08.085>
- Alleoni, L.R.F., Fernandes, A.R., Santos, S.N., 2013. Valores de referência de elementos potencialmente tóxicos nos estados do Pará, Rondônia e Mato Grosso. In: solos contaminados no Brasil o desafio de definir valores de referência. Boletim informativo. 38, 2013. (In Portuguses)
- APHA, AWWA, WEF., 2005. Standard Methods for the Examination of Water and ATSDR. Metals Toxicological Profiles. Availabke at: < <http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp151.pdf> >. Acesso em 9 abr. 2012.
- Basu, N., Nam, D., Kwansaa-Ansah, E., Renne, E.P., Nriagu, J.O., 2011. Multiple metals exposure in a small-scale artisanal gold mining community. *Environ. Res.* 111, 463-467. doi:10.1016/j.envres.2011.02.006
- Bhattacharya, P., Sracek, O., Eldvall, B., Asklund, R., Barmen, G., Jacks, G., Koku, J., Gustafsson, J., Singh, N., Balfors, B.B., 2012. Hydrogeochemical study on the contamination of water resources in a part of Tarkwa mining area, Western Ghana. *J. Afr. Earth Sci.* 66-72, 72-84. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2012.03.005>
- Berni, G.V., Heinrich, C.A., Lobato, L.M., Wall, V.J., Rosière, C.A., Freitas, M.A., 2014. The Serra Pelada Au-Pd-Pt Deposit Carajás, Brasil: Geochemistry, Mineralogy, and Zoning of Hydrothermal Alteration. *Econ. Geogr.* 109,1883–1899. 0361-0128/14/4253/1883-17.
- Biondi, C.M., Nascimento, C.W.A., Fabricio Neta, A.B., 2011. Natural concentrations of barium in benchmark soils of Pernambuco, Brazil. *R. Bras. Ci. Solo.* 35, 1819-1826. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832011000500036>
- Bonanno, G., Lo Giudice, R., 2010. Heavy metal bioaccumulation by the organs of *Phragmites australis* (common reed) and their potential use as contamination indicators. *Ecol. Indic.* 10, 639-645. Doi: 10.1016/j.ecolind.2009.11.002
- Cabral, R.F., Lehmann, B., Kwitko, R., Costa, C.H.C., 2002a. The Serra Pelada Au-Pd_{pt} deposit, Carajás mineral province northern Brazil reconnaissance mineralogy and chemistry of very high grade palladian gold mineralization. *Econ. Geol.* 97,1127-1138.
- Cai, L., Xu, Z., Qi, J., Feng, Z., Xiang, T., 2015. Assessment of exposure to heavy metals and health risks among residents near Tonglushan mine in Hubei, China. *Chemosphere.* 127, 127–135. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.01.027>
- Cao, S., Duan, X., Zhao, X., Ma, J., Dong, T., Huang, N., Sun, Ch., He, B., Wei, F., 2014. Health risks from the exposure of children to As, Se, Pb and other heavy metals near the largest coking plant in China. *Sci. Total Environ.* 472, 1001-1009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.124>
- Candeias, C., Melo, R., Ávila, P.F., Silva, E.F., Salgueiro, A.R., Teixeira, J.P., 2014. Heavy metal pollution in mine–soil–plant system in S. Francisco de Assis – Panasqueira mine (Portugal). *Appl. Geochem.* 44,12-26. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.07.009>
- Castilhos, Z., Rodrigues-Filho, S., Cesar, R., Rodrigues, A.P., Villas-Bôas, R., De Jesus, I., Lima, M., Faial, K., Miranda, A., Brabo, E., Beinhoff, Ch., Santos, E., 2015. Human exposure and risk assessment associated with Mercury contamination in artisanal gold mining areas in the Brazilian Amazon. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 11255–11264. DOI 10.1007/s11356-015-4340-y

- Chen, H., Teng, Y., Lu, S., Wang, Y., Wang, J., 2015. Contamination features and health risk of soil heavy metals in China. *Sci. Total. Environ.* 512–513, 143–153. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.025>
- Chen, Y., Wu, P., Shao, Y., Ying, Y., 2014. Health risk assessment of heavy metals in vegetables grown around battery production area. *Sci. Agric.* 71, 126–132.
- CONAMA-Conselho Nacional Do Meio Ambiente. Resolução nº 420 de 28 de 201 Dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto 202 à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de 203 áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Brasília, 204 2009, publicada no Diário Oficial da União de 30 de Dezembro de 2009.
- Ding, H., Ji, H., Tang, L., Zhang, A., Guo, X., Li, C., Gao, Y., Briki, M., 2016. Heavy metals in the gold mine soil of the upstream area of a metropolitan drinking water source. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 2831–2847.
- Embrapa-Empresa Brasileira de Pesquisa de Agropecuária. 2011. National Center for Research in Soil. Brazilian system of soil classification. Brasília, Embrapa-SPI; 3rd ed. Rio de Janeiro, Embrapa Soil pp.353. (In Portuguese).
- Faial, K., Deus, R., Deus, S., Neves, R., Jesus, I., Santos, E., Alves, C., Brasil, D., 2015. Mercury levels assessment in hair of riverside inhabitants of the Tapajós River, Pará State, Amazon, Brazil: Fish consumption as a possible route of exposure. *J. Trace Elem. Med. Biol.* 30, 66–76. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtemb.2014.10.009>
- FAO/WHO, 2012. Food Additives and Contaminants. Codex Alimentarius Commission. Joint FAO/WHO Food Standards Programme 2001, ALINORM 01/12A 1–289.
- Giri, S., Mahato, M.K., Singh, G., Jha, V.N., 2012. Risk assessment due to intake of heavy metals through the ingestion of groundwater around two proposed uranium mining areas in Jharkhand, India. *Environ. Monit. Assess.* 184, 1351–1358. DOI 10.1007/s10661-011-2045-3.
- Golden Software INC. Surfer for windows: release 8.0, contouring and 3D surface mapping for scientist's engineers user's guide. New York, 2002. 714 p.
- Hosseini-Dinani, H., Aftabi, A., Esmaili, A., Rabbani, M., 2015. Composite soil-geochemical halos delineating carbonate-hosted zinc–lead– barium mineralization in the Irankuh district, Isfahan, west-central Iran. *J. Geochem. Explor.* 156, 114–130. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2015.05.007>
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Pesquisa de orçamento familiares 2008–2009. Aquisição alimentar domiciliar per capita Brasil e Grandes Regiões, 2010.
- Jamieson, H.E., Walker, S.R., Parson, M.b., 2015. Mineralogical characterization of mine waste. *Appl. Geochem.* 57, 85–105. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.12.014>
- Ji, K., Kim, J., Lee, M., Park, S., Kwon, H., Cheong, H., Jang, J., Kim, D., Yu, S., Kim, Y., Lee, K., Yang, S., Jung, I., Yang, W., Paek, D., Hong, Y., Choi, K., 2013. Assessment of exposure to heavy metals and health risks among residents near abandoned metal mines in Goseong, Korea. *Environ. Pollut.* 178, 322–328. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2013.03.031>
- Kabata-Pendias, A., 2010. Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press, Boca Raton
- Khan, S., Shahnaz, M., Jehan, N., Rehman, S., Shah, M.T., 2013. Drinking water quality and human health risk in Charsadda district, Pakistan. *J. Clean. Prod.* 60, 93–101. doi:10.1016/j.jclepro.2012.02.016
- Krishna, A.K., Mohan, K.R., Murthy, N.N., Periasamy, V., Bipinkumar, G., Manohar, K., Rao, S.S., 2013. Assessment of heavy metal contamination in soils around chromite mining areas, Nuggihalli, Karnataka, India. *Environ. Earth. Sci.* 70, 699–708. DOI 10.1007/s12665-012-2153-6

- Lar, U.A., Ngozi-Chika, C.S., Ashano, E.C., 2013. Human exposure to lead and other potentially harmful elements associated with galena mining at New Zurak, central Nigeria. *J. Afr. Earth Sci.* 84, 13-19.
- Li, Z., Ma, Z., Kuijp, T.J.V., Yuan, Z., Huang, L., 2014. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment. *Sci. Total Environ.* 468, 843–853. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.08.090>
- Lim, H., Lee, J., Chon, H., Sager, M., 2008. Heavy metal contamination and health risk assessment in the vicinity of the abandoned Songcheon Au-Ag mine in Korea. *J. Geoch. Exploration.* 96, 223-230.
- Lindsay, M.B.J., Moncur, M.C., Bain, J.G., Jambor, J.L., Ptacek, C.J., Blowes, D.W., 2015. Geochemical and mineralogical aspects of sulfide mine tailings. *Appl. Geochem.* 57, 157-177. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.01.009>
- Liu, X., Song, Q., Tang, Y., Li, W., Xu, J., Wu, J., Wang, F., Brookes, P., 2013. Human health risk assessment of heavy metals in soil-vegetable system: A multi-medium analysis. *Sci. Total Environ.* 463-464, 530–540. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.06.064>
- Ljungberg, J., Öhlander, B., 2001. The geochemical dynamics of oxidising mine tailings at Laver, northern Sweden. *J. Geoch. Explor.* 74, 57-72.
- López-Blanco, C.H., Collahuazo, L., Torres, S., Chinchay, L., Ayala, D., Benítez, P., 2015. Mercury Pollution in Soils from the Yacuambi River (Ecuadorian Amazon) as a Result of Gold Placer Mining. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 95, 311-316. DOI 10.1007/s00128-015-1604-7
- Loska, K., Wiechula, D., Korus, I., 2004. Metal contamination of farming soils affected by industry. *Environ. Int.* 30, 159–65. doi:10.1016/S0160-4120(03)00157-0
- Melo, G.H.C., Monteiro, L.V.S., Moreto, C.P.N., Xavier, R.P., Silva, M.A.D., 2014. Paragenesis and evolution of the hydrothermal Bacuri iron oxide–copper– gold deposit, Carajás Province (PA). *Brazilian Journal Geology.* 44, 73-90. DOI: 10.5327/Z2317-4889201400010007.
- Melo, L.C.A., Alleoni, L.R.F., Carvalho, G., Azevedo, R.A., 2011. Cadmium and barium toxicity effects on growth and antioxidant capacity of soybean (*Glycine max* L.) plants, grown in two soil types with different physicochemical properties. *J. Plant. Nutr. Soil. Sci.* 174, 847-859. DOI: 10.1002/jpln.201000250.
- Brasil. Brazilian. Health of Ministry (HM). Secretariat on Health Surveillance. Decree N° 2914, of 12 december 2011. Brasília, DF. Health of Ministry: 2011.
- Moroni, M., Girardi, V.A.V., Ferrario, A., 2001. The Serra Pelada AuPGE deposit, Serra dos Carajás (Pará State, Brazil): Geological and geochemical indications for a composite mineralizing process: *Miner. Deposita.* 36, 768–785.
- Navarro, M.C., Perez-Sirvent, C., Martinez-Sanchez, M.J., Vidal, J., Tovar, P.J., Bech, J., 2008. Abandoned mine sites as a source of contamination by heavy metals: a case study in a semi-arid zone. *J. Geoch. Explor.* 96, 183-193. doi:10.1016/j.gexplo.2007.04.011.
- Olawoyin, R., Oyewole, A.S., Grayson, R.L., 2012. Potential risk effect from elevated levels of soil heavy metals on human health in the Niger delta. *Ecotox. Environ. Safe.* 85, 120-130. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2012.08.004>
- Park, J., Choi, K., 2013. Risk assessment of soil, water and crops in abandoned Geumryeong mine in South Korea. *J. Geoch. Explor.* 128, 117-123. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.02.004>
- Plumlee, G.S., Durant, J.T., Morman, A.S., Neri, A., Wolf, R.E., Dooyema, C.A., Hageman, P.L., Lowers, H.Á., Fernette, G.L., Meeker, G.P., Benzel, W.M., Driscoll, R.L., Berry, C.J., Crock, J.G., Goldstein, H.L., Admas, M., Bartrem, C.L., Tirima, S., Behbod, B.,

- Lindern, I., Brown, M.J., 2013. Linking Geological and Health Sciences to Assess Childhood Lead Poisoning from Artisanal Gold Mining in Nigeria. *Environ. Health Persp.* 121, 744-750. <http://dx.doi.org/10.1289/ehp.1206051>.
- Plumlee, G.S., Morman, A.S., 2011. Mine Wastes and Human Health. *Elements*. 7, 399-404. DOI: 10.2113/gselements.7.6.399.
- Reis, A.P., Patinha, C., Silva, E.F., Souza, A.J., 2012. Metal fractionation of cadmium, lead and arsenic of geogenic origin in topsoils from the Marrancos gold mineralisation, northern Portugal. *Environ. Geochem. Health*. 34, 229-241. DOI 10.1007/s10653-011-9433-z
- Reza, S.K., Baruah, U., Singh, S.K., Das, T.H., 2015. Geostatistical and multivariate analysis of soil heavy metal contamination near coal mining area, Northeastern India. *Environ. Earth. Sci.* 73, 5425-5433. DOI 10.1007/s12665-014-3797-1
- Souza, E.S., Fernandes, A.R., Braz, A.M.S., Sabino, L.L., Alleoni, L.R., 2015. Potentially toxic elements (PTEs) in soils from the surroundings of the Trans-Amazonian Highway, Brazil. *Environ. Monit. Assess.* 187, 4074. doi: 10.1007/s10661-014-4074-1
- Tallarico, F.H.B., Coimbra, C.R., Costa, C.C., 2000. The serra leste sediment-hosted-Au-(Pd-Pt) mineralization, Carajás province. *R. bras. Geociênc.* 30, 226-229.
- Torresi, I., Xavier, R.P., Bortholoto, F.A., Monteiro, L.V.S., 2012. Hydrothermal alteration, fluid inclusions and stable isotope systematics of the Alvo 118 iron oxide-copper-gold deposit, Carajás Mineral Province (Brazil): Implications for ore genesis. *Miner. Deposita*. 47, 299-323. DOI 10.1007/s00126-011-0373-4.
- Toujaguez, R., Ono, F.B., Martins, V., Cabrera, P.P., Blanco, A. V., Bundschuh, J., Guilherme, L.R.G., 2013. Arsenic bioaccessibility in gold mine tailings of Delita, Cuba. *J. Hazard. Mater.* 262, 1004-1013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.01.045>.
- USEPA-United States Environmental Protection Agency, 1996. Soil screening guidance: Technical background document. Washington, Office of Solid Waste and Emergency Response, pp. 168.
- USEPA. Supplemental Guidance for Developing Soil Screening Levels for Superfund Sites [R]. 2001. Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC ([OSWER9355.4-24]).
- USEPA. Exposure factors handbook 2011 edition (Final); 2011. <http://cfpub.epa.gov/ncea/risk/recordisplay.cfm?deid=236252>. Wastewater. 21st. Edition, APHA, Washington D.C., 2005.
- USEPA. United States Environmental Protection Agency. Microwave assisted acid digestion of sediments sludge, soils, and oils. EPA SW 846 3051a. 30p, 2007). available in: <http://www3.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3015a.pdf>
- Wang, Y., Qiao, M., Liu, Y., Zhu, Y., 2012. Health risk assessment of heavy metals in soils and vegetables from wastewater irrigated area, Beijing-Tianjin city cluster, China. *Sci. Total Environ.* 24, 690-698. DOI: 10.1016/S1001-0742(11)60833-4
- WHO (2009). *Guidelines for drinking-water quality* (3rd Ed.). Geneva: WHO.
- Xiao, J., Jin, Z., Wang, J., 2014. Geochemistry of trace elements and water quality assessment of natural water within the Tarim River Basin in the extreme arid region, NW China. *J. Geochem. Explor.* 136, 118-126. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.10.013>.
- Yu, T., Yang, Z., Lv, Y., Hou, Q., Xia, X., Feng, H., Zhang, M., Jin, L., Kan, Z., 2014. The origin and geochemical cycle of soil selenium in a Se-rich area of China. *J. Geochem. Explor.* 139, 97-108. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.09.006>
- Zhang, L., Mo, Z., Qin, J., Li, Q., Wei, Y., Ma, S., Xiong, Y., Liang, G., Qing, L., Chen, Z., Yang, X., Zhang, Z., Zou, Y., 2015. Change of water sources reduces health risks from heavy metals via ingestion of water, soil, and rice in a riverine area, South China. *Sci. Total Environ.* 530-531, 163-170. doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.05.100.

- Zhao, L., Xu, Y., Hou, H., Shangguan, Y., Li, F., 2014. Source identification and health risk assessment of metals in urban soils around the Tanggu chemical industrial district, Tianjin, China. *Sci.Total Environ.* 468, 654–662. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.08.094>.
- Zhuang, P., Lu, H., Li, Z., Zou, B., McBride, M.B., 2014. Multiple Exposure and Effects Assessment of Heavy Metals in the Population near Mining Area in South China. *PLoS ONE*. 14, e94484. <http://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0094484>

CAPÍTULO III - Resíduos orgânicos, biocarvão e a dinâmica de elementos potencialmente tóxicos em solo de mina de ouro na Amazônia

(Normas da revista Chemosphere)

Resíduos orgânicos, biocarvão e a dinâmica de elementos potencialmente tóxicos em solo de mina de ouro na Amazônia

Resumo

Rejeitos da exploração mineral de ouro (Au) representam uma ameaça para o ecossistema e a saúde humana, por conter teores elevados de elementos potencialmente tóxicos (EPTs). O uso de resíduos orgânicos e biocarvão é uma alternativa para recuperar solos contaminados de áreas mineração, por apresentar potencial de imobilizar EPTs e melhorar a fertilidade do solo, favorecendo a revegetação. O objetivo é investigar a eficiência de resíduos orgânicos e biocarvão na imobilização de EPTs em solo multicontaminado de mina artesanal de Au no estado do Pará. Foi usado solo de área de mineração de ouro e diferentes proporções (v/v) de borra de café (B_{Café}), resíduo de castanha-do-Brasil (CB), resíduo de açaí (A), biocarvão (BC) e o tratamento controle (sem adição de resíduo). Os tratamentos com adição de CB e A apresentaram baixo pH, altos teores de MO e de P. O CB aumentou os teores disponíveis de Ba e reduziu os teores disponíveis de Ni. As plantas cultivadas com A, apresentaram maior rendimento de matéria seca na parte aérea e raiz e menor absorção e translocação de EPTs. A adição de resíduos de CB e A apresentam potencial para uso em programas de fitoestabilização de EPTs em solos multicontaminados por EPTs.

Palavras-Chave: Metais pesados, resíduo de mineração, Fitoestabilização, Contaminação ambiental

Organic residues, biochar and the dynamics of potentially toxic elements in a gold mine soil in Amazônia

ABSTRACT:

Waste from gold mining (Au) is a threat to the ecosystem and human health because it contains high levels of potentially toxic elements (PTEs). The use of organic waste and biochar is an alternative to recover contaminated soils from mining areas, as it has the potential to immobilize PTEs and improve soil fertility, favoring revegetation. The objective of this study was to investigate the efficiency of organic residues and biochar in the immobilization of PTEs in multicontaminated soil of Au small-scale mine in the state of Pará. The soil from the gold mining area and different proportions (v/v) of residues of coffee grounds (B_{coffee}), Brazil nut (CB), açai palm residue (A), biochar (BC) and the control treatment (without addition of residue) were used. The treatments with addition of BN and A presented low pH, high contents of OM and P. The BN increased the available levels of Ba and reduced the available levels of Ni. The plants grown with A showed higher dry matter yield in the aerial part and root and lower absorption and translocation of PTEs. The addition of BN and A residues presents the potential for being used in PTE phytostabilization programs in PTE-multicontaminated soils.

Key-words: Environmental contamination; heavy metals; mining residues; phytostabilization.

1. Introdução

A mineração é uma das atividades antrópicas que mais contribui com a contaminação do ecossistema por elementos potencialmente tóxicos (EPTs), como Ba, Cu, Pb, Zn (Sevilla-perea et al., 2016). O grande volume de rejeitos com teores elevados de EPTs gera preocupações ambientais em minas abandonadas, devido ao risco de contaminação do ambiente e à saúde humana (de Souza et al., 2017). Os solos de áreas de mineração além dos altos teores de EPTs apresentam ausência ou escassez de cobertura vegetal, baixos teores de matéria orgânica (MO), deficiência de nutrientes, baixa capacidade de troca de cátions (CTC) e estrutura do solo degradada. Sob tais condições ocorrem erosão, lixiviação e contaminação de outras áreas aos arredores da área de mineração e do lençol freático.

O estado do Pará possui a maior mina artesanal de Au a céu aberto no Brasil, Serra Pelada. Serra Pelada vem sendo explorada desde a década de 80, entre 1980 e até 1984 mais de 70 mil toneladas de ouro haviam sido extraídas por aproximadamente 80 mil garimpeiros oriundos de todo país (Cabral et al., 2002; Berni et al., 2014). Na atualidade mais de seis mil famílias vivem nos arredores da mina, cuja exploração do Au ocorre em menor escala. A exploração do Au produz resíduos tanto da escavação quanto do beneficiamento, os quais são depositados a céu aberto, em áreas no entorno da mina. Esses resíduos estão sem cobertura vegetal uniforme, expostos às condições intempéricas e susceptíveis à erosão (Souza et al., 2017).

Em todo o mundo, várias estratégias vêm sendo desenvolvidas para a recuperação de áreas de mineração contaminadas por EPTs (Forján et al., 2017). A aplicação de biocarvão e resíduos orgânicos estão entre as estratégias mais usadas, devido ao baixo custo e alta disponibilidade de biomassa oriunda da agricultura e pecuária (Puga et al., 2015; Rodríguez-Vila et al., 2016), bem como do extrativismo, no caso da Amazônia. A adição desses materiais em áreas mineradas traz múltiplos benefícios ao solo como maior disponibilidade de nutrientes, matéria orgânica e atividade microbiana, condições que favorecem o crescimento das plantas (Rodríguez-Vila et al., 2016a, 2016b, 2016c).

No estado do Pará, principalmente nos centros urbanos, se acumula grande quantidade de resíduos orgânicos oriundos do processamento do açaí (*Euterpe oleracea*) e da castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa* H.B.K), causando problemas ambientais pela deposição inadequada desses resíduos. O Pará é o maior produtor e exportador mundial desses produtos, em 2016, o estado produziu mais de 126 mil toneladas do fruto do açaí e 7 mil toneladas de amêndoas de castanha-do-Brasil (IBGE, 2015). Aproximadamente 83% dos frutos de açaí e 90% castanha-

do-Brasil são resíduos. Esses resíduos são passíveis de reciclagem e/ou reutilização agrícola, como condicionadores dos solos, fonte de MO e nutrientes.

O café é outro produto que gera enorme quantidade de resíduos desde a colheita ao consumo. A borra de café é um material residual descartado depois da preparação do café coável café solúvel (Low et al., 2015). Anualmente, são geradas cerca de 6 mil toneladas desse resíduo em todo o mundo, sendo descartados como lixo doméstico (Tokimoto et al., 2005). No entanto, ele pode ser utilizado como condicionador do solo, imobilizando EPTs e fonte de nutrientes (Cruz et al., 2015; Kim et al., 2014). A borra de café apresentou potencial promissor como biosorvente de Cu, Cd e Cr em solução aquosa e como adsorvente de corante em efluentes têxtil (Kyzas, 2012a, 2012b).

O biocarvão é um material produzido por pirólise de biomassa, geralmente vegetal, em baixas condições de oxigênio e vem sendo descrito como material que melhora a fertilidade do solo e imobiliza EPTs (Beesley et al., 2011). A elevada área de superfície específica, alta porosidade e pH alcalino são propriedades que potencializam o uso do biocarvão como biosorvente de EPTs (Rodríguez-Vila et al., 2016).

A aplicação de resíduos orgânicos como os do processamento do açaí, castanha-do-Brasil, do café (borra) e biocarvão podem remediar solos de áreas de mineração, por imobilizar EPTs, e melhorar atributos físicos, químicos e biológicos do solo e favorecer o crescimento das plantas. O objetivo é investigar a eficiência de compostos orgânicos e biocarvão na imobilização de EPTs em solo de mina artesanal de Au cultivado com alface no estado do Pará, Brasil.

2. Material e Métodos

2.1. Amostragem e caracterização do solo

O solo foi coletado na mina artesanal de ouro Serra Pelada (5°56'50,543" S e 49°38'44,795" W), localizada no município de Curionópolis, sudeste do Pará, Amazônia Oriental (Figura 1). Serra Pelada faz parte da província mineral de Carajás, considerada a maior província mineral do mundo, com importantes reservas de Fe, Cu, Au, Mn, Cr, Al e Au (Cabral et al., 2002). A mina de Serra Pelada foi descoberta em 1980 e em 1989 o governo federal encerrou oficialmente a atividade de mineração e a cava foi inundada, mas a exploração continuou em menor escala, em locais próximos a mina e exploração dos rejeitos, o que continuou gerando e acumulando resíduos (Berni et al., 2014; Santos et al., 2017). As pilhas de

resíduos ocupam uma área superior a 10 ha e com alturas de até 20 m, com altos teores de EPTs (Souza et al., 2017). O material das pilhas é uma mistura de estéril, rejeito e solo, o qual neste trabalho será tratado como solo de mina. As pilhas estão sem cobertura vegetal, com potencial de erosão e lixiviação (Souza et al., 2017). A região tem clima tropical, precipitação média de 2000 mm/ano e temperatura média de 26 °C.

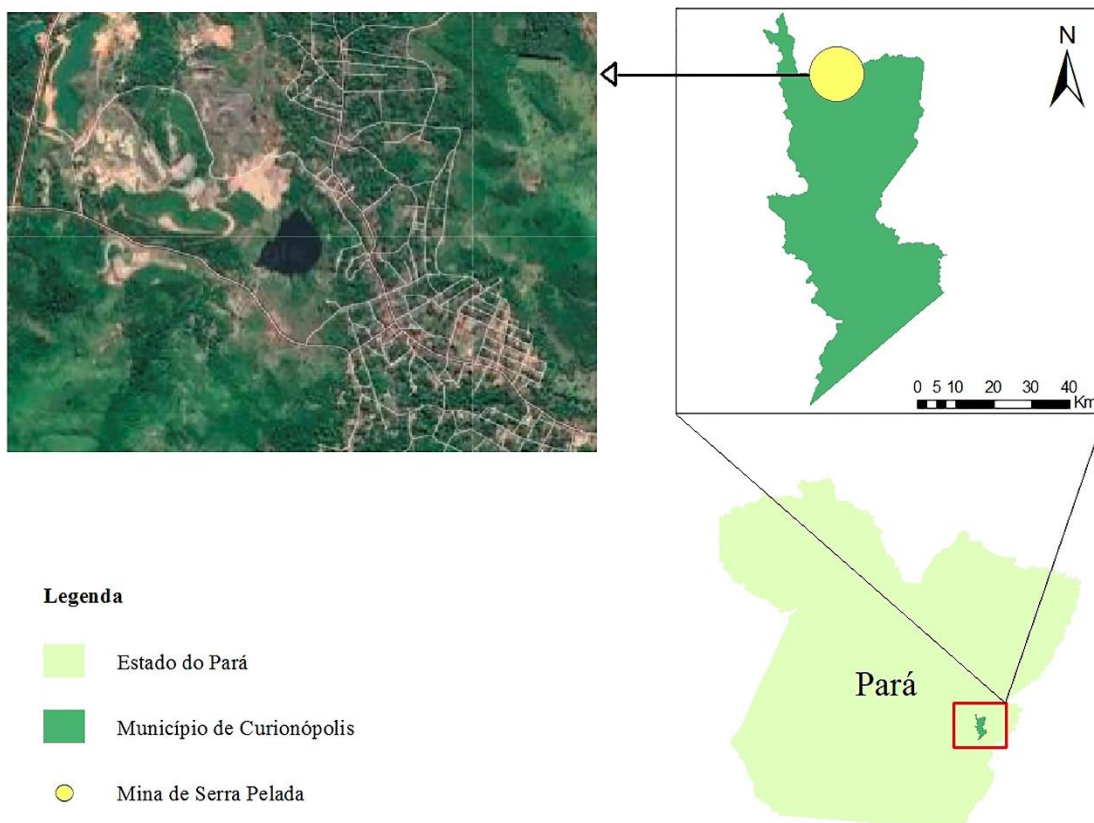


Fig.1. Localização da área amostrada na mina de Serra Pelada no estado do Pará

O solo da mina depois de coletado foi seco em temperatura ambiente até peso constante, homogeneizado e peneirado (2 mm). A análise granulométrica foi realizada pelo método da pipeta com NaOH como dispersante químico e agitação mecânica durante 16 h (Gee e Or 2002). Foi feita análise de pH em água na proporção de 1:2,5. O P e K foram extraídos por solução de Mehlich I (0.05 mol L⁻¹ de HCl + 0.0125 mol L⁻¹ de H₂SO₄). O K foi quantificado por fotometria de chama e P por colorimetria. Ca, Mg e Al foram extraídos por KCl 1 mol L⁻¹. O Al foi quantificado por titulação de 0.025 M NaOH e Ca e Mg quantificados por complexometria com 0.0125 mol L⁻¹ de EDTA. O carbono orgânico foi quantificado por oxidação com dicromato de potássio (0.0667 mol L⁻¹ K₂Cr₂O₇) em meio sulfúrico e quantificado por volumetria (procedimento Walkley-Black). Para os atributos químicos foi utilizado metodologia da Embrapa (2011). Os teores pseudototais de EPTs foram extraídos por digestão ácida em forno

de micro-ondas, pelo método EPA 3051A (1:3v/v). Foi pesado 0,5 g do solo e colocado em tubos de teflon, seguido da adição de 9 mL de HNO₃ (65%) e 3 mL HCl (37%) (USEPA, 2007).

2.2. Amostragem e caracterização dos resíduos orgânicos

Os resíduos usados na mistura com o solo de mina foram a borra de café, caroço de açaí e tegumento de castanha-do-Brasil. Esses resíduos foram adicionados ao solo de mina como fitoestabilizadores de EPTs. A borra de café foi obtida em lanchonetes na cidade de Belém, seco em temperatura ambiente durante 72 h, até peso constante. Os resíduos de tegumento da castanha-do-Brasil e caroço de açaí foram coletados em feiras livres da cidade de Belém, Pará e decomposto ao ar livre até a estabilização natural. O material já decomposto foi seco em temperatura ambiente até peso constante e passado em peneira de malha de 2 mm.

Foi feita análise de pH em água, relação 1/2.5 sólidos/líquido (Cutillas-Barreiro et al., 2014). A matéria orgânica (MO) foi quantificada por perda de massa, com 2 g de resíduo colocado em cadinho de porcelana e aquecido por 2 h à 500 °C em forno tipo mufla. A MO foi considerada como o material perdido pela queima entre 100 e 500 °C. A CTC foi determinada com 2,0 g de resíduo, 100 mL de HCl 0,5 mol L⁻¹, 1 g de carvão ativado, 100 mL de acetato de Ca 0,5 mol L⁻¹ a pH 7.0 e titulada a com solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ (Rodella and Alcarde, 1994). Os macronutrientes e os teores pseudototais de EPTs foram determinados por digestão ácida em forno de micro-ondas, com 250 mg do resíduo, 2 mL de HNO₃ + 2 mL de H₂O₂ e 5 mL de água ultrapura, concentrado em forno de micro-ondas, conforme Melo et al. (2011). Todas as amostras foram analisadas em triplicatas, com branco de reagente para averiguar contaminação.

2.3. Produção e caracterização do biocarvão

O biocarvão foi produzido a partir do fruto da castanha-do-Brasil (ouriço), que é um resíduo do extrativismo vegetal e de áreas de cultivo na região Amazônica. O ouriço foi coletado em áreas de cultivo comercial de castanheiras no estado do Amazonas, seco em temperatura ambiente e triturado (2 mm). O biocarvão foi produzido a uma temperatura de pirólise de 500 °C durante 1 h, com taxa de aquecimento de 4 °C/min, em forno elétrico com temperatura controlada e esfriamento lento até a temperatura ambiente. Após o processo de pirólise o biocarvão foi moído e passado em peneira de malha de 2 mm.

Foi feita análise de pH em água na proporção de 1:10 (Song and Guo, 2012). A CTC foi determinada de acordo Yuan et al. (2011). O carbono orgânico foi determinado por perda de

massa por ignição à 500 °C por 2 h. Os teores pseudototais de EPTs foram determinados por digestão ácida em forno de micro-ondas, com 0,25 g do material colocado em tubos de teflon com 2 mL de HNO₃ + 2 mL de H₂O₂ e 5 mL de água ultrapura (Melo et al., 2011). Todas as amostras foram analisadas em triplicatas, com branco de reagente para averiguar contaminação.

2.4. Experimento em casa de vegetação

O experimento foi conduzido em casa de vegetação em potes de polietileno com volume de 1 dm³ (peso seco), preenchido com mistura de solo de mina e diferentes proporções (v/v) de borra de café (B_{Café}), resíduo de castanha-do-Brasil (CB), resíduo de açaí (A), biocarvão (BC) (Tabela 1). A alface (*Lactuca sativa* L.) foi utilizada como espécie indicadora, por ser eficiente na absorção e acumulação de EPTs e ser amplamente utilizada em ensaios de toxicidade e avaliação de risco à saúde humana (Abreu et al., 2014).

Tabela 1

Identificação para os tratamentos de acordo com a mistura dos resíduos com o solo de mina

Mistura de Solo	Identificação
Controle: Solo de mina	TC
1% de biocarvão + 99% de solo de mina	BC-1
5% de biocarvão + 95% de solo de mina	BC-5
1% de bora de café + 99% de solo de mina	B _{café-1}
5% de bora de café + 95% de solo de mina	B _{café-5}
25% de castanha-do-Brasil + 75% de solo de mina	CB-25
50% de castanha-do-Brasil + 75% de solo de mina	CB-50
25% de açaí + 75% de solo de mina	A-25
50% de açaí + 75% de solo de mina	A-50

O delineamento foi inteiramente casualizado, com nove tratamentos e cinco repetições, totalizando 45 unidades experimentais. Os resíduos orgânicos e biocarvão foram misturados ao solo de mina, homogeneizados e permaneceram incubados por 60 dias, com umidade mantida em 70%, adicionando água conforme indicado pela pesagem semanal dos vasos (Salvador and Carvalho, 2011).

Duas mudas de *Lactuca sativa*, previamente germinadas, com duas folhas completamente expandidas foram transferidas para cada vaso. Após sete dias, foi feito o desbaste para uma planta por vaso, seguindo critérios de uniformidades. O cultivo foi conduzido durante 30 dias. A temperatura e a umidade relativa do ar na casa de vegetação foram mantidas em 28 °C e 85%, respectivamente. Os vasos foram regados diariamente, visando a manutenção do conteúdo

inicial de água. As plantas de alface receberam as doses recomendadas de NPK conforme o manual de adubação do estado do Pará (Embrapa, 2011).

2.5. Análises de plantas e do solo após o período de experimento

Após o período de cultivo, as plantas foram colhidas e separadas em parte aérea e raízes, lavadas com água de torneira e água deionizada, sendo imediatamente quantificada a biomassa fresca. Após, o material vegetal foi levado para secagem em estufa de ventilação forçada de ar, durante 48 h a 60 °C. Em seguida, o material foi pesado para quantificar a matéria seca e foi realizada a moagem em moinho de ácido inoxidável.

Os teores de EPTs das plantas foram obtidos por digestão ácida, com 250 mg da amostra do material vegetal, 2 mL de HNO₃ + 2 mL de H₂O₂ e 5 mL de água ultrapura, digerido em forno de micro-ondas, conforme Melo et al. (2011). Para averiguar a precisão do método foi usado amostra do material de referência ERM-CD281 (rye grass) e branco de reagente em paralelo com as amostras. Os teores pseudototais de EPTs no solo da mina e nas misturas de solo e resíduos orgânicos foram determinados pelo método EPA 3051A (USEPA, 2007). Para averiguar a precisão do método foi usada amostra do material de referência ERM-CC141 (loam soil) e branco de reagente. O teor disponível foi extraído com solução de 0.01 M de CaCl₂ (Embrapa, 2011). Todas as amostras foram avaliadas em triplicada e os teores determinados por *espectrômetro de emissão* atômica por *plasma* indutivamente acoplado - ICP-OES.

2.4. Análise estatística

Todas as análises estatísticas foram realizadas com os dados em distribuição normal (Shapiro-Wilke) e submetidos a ANOVA. Quando apresentou diferença significativa, as médias foram comparadas pelo teste de Scott Knott ($P < 0,01$). Foi realizada análise de correlação de Pearson e de componentes principais (ACP) para averiguar o comportamento das concentrações dos EPTs no solo e nas plantas. A análise estatística foi realizada usando o software Statistica 19.0, versão teste.

3. Resultados e discussão

3.1. Características do solo da mina, resíduos orgânicos e biocarvão

O solo da mina apresentou acidez moderada (pH 5,9), com baixos teores de MO e CTC e textura arenosa (Tabela 2), o que indica baixa capacidade de revegetação natural. Os teores de Ba, Cu, Ni e Pb foram superiores aos valores de prevenção (VP) estabelecidos pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente-Conama (2009), o que sugere contaminação ambiental. O biocarvão apresentou valores de pH alcalino (9,2), enquanto o resíduo de açaí e castanha-do-Brasil apresentaram pH com acidez elevada (4,7 e 4,0, respectivamente). A alcalinidade do biocarvão quando adicionado ao solo tem potencial de aumentar o número de locais de superfície carregados negativamente e adsorver metais catiônicos, enquanto a acidez dos resíduos de açaí, castanha-do-Brasil pode reduzir os sítios de adsorção por esses serem ocupados pelos prótons H^+ (Shen et al., 2016). O biocarvão e os resíduos apresentaram CTC superior ao solo de mina, o que indica maior capacidade de imobilizar EPTs (Fellet et al., 2014; Rodríguez-Vila et al., 2014).

Tabela 2

Propriedades do solo de mina, resíduos orgânicos e biocarvão

Propriedade	^a Solo	^b BC	^c B _{café}	^d CB	^e A	^f VP
Argila	53,2	-	-	-	-	-
Areia	843,6	-	-	-	-	-
Silte	103,3	-	-	-	-	-
pH	5,9	9,2	6,2	4,0	4,7	-
CEC	10	137,6	997,5	35	62,5	-
MO	nd ^h	451	979	920	820	-
Ba	216,0	2,0	1,0	75,5	1,4	150
Cu	133,9	2,0	3,7	2,6	6,2	60
Ni	48,6	0,04	0,0	0,3	1,4	30
Pb	80,4	0,2	0,1	0,9	1,9	72
Zn	124,6	3,1	1,7	10,0	13,0	300

^aSolo de mina; ^bBiocarvão; ^cBorra de café; ^dCastanha-do-Brasil; ^eAçaí; ^fValores de prevenção do Conama (2009);

^hAbaixo do limite de detecção.

3.2. Efeito dos resíduos orgânicos nas propriedades do solo da mina

A adição de resíduo de CB e A diminuiu o pH, quando comparado ao solo controle (Tabela 3). Nos tratamentos com BC-5 e B_{café}, o pH não foi alterado ($P < 0.05$). A redução do valor de pH com a adição de resíduos orgânicos sugere que ocorreu troca iônica entre os prótons presentes nos grupos funcionais dos resíduos orgânicos pelos EPTs no solo. O H^+ liberado pela troca iônica fica em solução, acidificando o meio (Puga et al., 2015; Sevilla-Perea et al., 2016). Outro fator que pode ter contribuído para a redução do pH nos tratamentos com adição de resíduos de CB e A é a exsudação de ácidos orgânicos pelo sistema radicular das plantas (Zhang et al., 2017). As plantas cultivadas com esses resíduos apresentaram biomassa superior ao controle, BC e B_{café}, o que pode ter resultado em maior exsudação de compostos orgânicos ou

maior extrusão de H^+ , devido a maior absorção de Ca (houve redução da concentração após o cultivo), fatores que contribuem para acidificação do solo. Em estudos anteriores, Xu et al. (2016) constataram que a adição de palha de trigo não alterou o valor de pH em solo contaminado por Cd e Pb, quando cultivado com azevém (*Lolium multiflorum* L.).

A não alteração do pH com o uso do BC-5 pode estar relacionado a composição do ouriço da CB, enquanto que a diminuição na dose BC-1 se deve a quantidade utilizada. Segundo Forján et al. (2017), a adição de biocarvão de madeira de carvalho não promoveu alteração nos valores de pH, o que foi atribuído a características intrínsecas da matéria prima que originou o biocarvão, alto teor de grupos ácidos, e a taxa de aplicação. O aumento no pH do solo pela aplicação de biocarvão tem sido atribuído aos cátions básicos, Ca, Mg e K, presentes na matéria prima. Estes são transformados em substância alcalinas como óxidos, hidróxidos e carbonatos durante a pirólise, elevando os valores de pH (Zhang et al., 2017). Quando os teores desses cátions são baixos na matéria prima, o poder de alcalinização do biocarvão também é baixo (Zhang et al., 2017), fato observado no biocarvão utilizado nesse estudo, visto que, resíduo de CB tem baixo teor de cátions trocáveis e alto teor de lignina e celulose. Al-wabel et al. (2015) e Zhang et al. (2016) relataram que não houve aumento significativamente de pH em solos tratados com biocarvão em taxas de aplicação inferior a 3% v/v.

Tabela 3

Propriedades químicas dos substratos após o experimento

Propriedade	^a MO g kg ⁻¹	pH _{H2O}	^b CTCcmol _c dm ⁻³	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K	P mg kg ⁻¹
^c TC	0,2 ± 0,1 d	5,7 ± 0,2 a	8,1 ± 0,4 b	1,4 ± 0,2 b	6,1 ± 0,2 b	0,2 ± 0,1 a	6,7 ± 0,8 d
^d BC-1	0,2 ± 0,1 d	5,5 ± 0,1 b	7,6 ± 0,6 c	1,0 ± 0,2 b	6,1 ± 0,2 b	0,2 ± 0,0 a	6,9 ± 0,5 d
^e BC-5	0,2 ± 0,1 d	5,7 ± 0,6 a	8,1 ± 1,1 b	1,2 ± 0,3 b	6,2 ± 0,6 b	0,3 ± 0,0 a	6,8 ± 0,3 d
^f B _{Café} -1	0,2 ± 0,0 d	5,8 ± 0,1 a	9,6 ± 0,3 a	1,1 ± 0,4 b	8,0 ± 0,7 a	0,2 ± 0,0 a	6,5 ± 0,1 d
^g B _{Café} -5	0,3 ± 0,1 d	5,7 ± 0,2 a	9,6 ± 1,3 a	1,5 ± 1,1 b	7,6 ± 0,9 a	0,2 ± 0,0 a	7,6 ± 0,4 c
^h CB-25	1,6 ± 0,1 c	4,9 ± 0,1 c	6,7 ± 0,2 d	2,3 ± 0,2 a	3,7 ± 0,1 c	0,2 ± 0,0 a	7,8 ± 0,3 c
ⁱ CB-50	3,7 ± 0,1 a	5,4 ± 0,1 b	6,6 ± 0,2 d	2,4 ± 0,2 a	3,5 ± 0,1 c	0,3 ± 0,0 a	9,6 ± 0,7 a
^j A-25	1,5 ± 0,1 c	5,1 ± 0,0 c	6,4 ± 0,2 d	2,6 ± 0,3 a	3,3 ± 0,1 c	0,2 ± 0,0 a	8,1 ± 0,2 b
^l A-50	3,2 ± 0,3 b	4,7 ± 0,1 d	6,5 ± 0,4 d	2,2 ± 0,5 a	3,4 ± 0,1 c	0,3 ± 0,0 a	8,7 ± 0,2 b

^aMatéria orgânica; ^bCapacidade de troca de cations; ^cTratamento controle; ^dBiocarvão 1%; ^eBiocarvão 5%; ^fBorra de café 1%; ^gBorra de café 5%; ^hCastanha-do-Brasil 25%; ⁱCastanha-do-Brasil 50%; ^jAçaí 25% e ^lAçaí 50%, Valores com a mesma letra não representa diferença significativa ($p < 0,01$) entre os tratamentos pelo teste de Scott Knott.

A CTC aumentou com a aplicação de B_{café} no solo da mina e foi mais elevada quando comparada ao solo tratado com resíduos de CB e A (Tabela 3). A maior CTC com a adição de B_{café} pode ser em grande parte atribuída à elevada área de superfície específica e aos grupos funcionais (Kim et al., 2014).

A aplicação de resíduos de castanha-do-Brasil e açaí, nos tratamentos com as maiores doses, aumentou o teor de MO no solo (Tabela 3). O BC e B_{café} não incrementaram o teor de MO, o que pode estar relacionado à baixa taxa de mineralização desses materiais (Xu et al., 2016). Em solos de mina de cobre na Espanha, Rodríguez-vila et al. (2016) reportaram aumento do teor de MO com aplicação de resíduo orgânico e biocarvão em solo de mina de Cu, três meses após o cultivo de *Brassica juncea*. Biocarvão de bambu quando adicionado em solo contaminado por Cd e Pb não incrementou o teor carbono orgânico, enquanto a palha do arroz e trigo aumentaram os teores de carbono no solo (Xu et al., 2016). Os autores atribuíram esses resultados a taxa de decomposição do biocarvão ser mais lento comparado aos resíduos de arroz e trigo.

3.3. Efeito dos resíduos orgânicos nos teores de EPTs

Os resíduos orgânicos influenciaram de forma diferenciada nos teores pseudototais e disponíveis de EPTs no solo (Tabela 4). Os teores pseudototais de Ba aumentaram ($P < 0,01$) nos tratamentos com CB e reduziram nos tratamentos com BC-1 e B_{café} em todas as doses. Para Cu e Ni, houve aumento dos teores pseudototais, nos tratamentos com BC e B_{café}, enquanto nos tratamentos com resíduos A, os teores reduziram. O teor de Zn não alterou ($P < 0,05$) entre os tratamentos, exceto o A-50, que aumentou em 34%. O aumento nos teores dos EPTs está relacionado aos teores encontrados nos resíduos orgânicos na forma lábil. Por outro lado, a redução dos teores pseudototais em solo de mina após a adição de resíduos orgânicos e biocarvão pode estar relacionado à inclusão dos teores disponíveis de EPTs do solo de mina nas estruturas mais recalcitrantes da MO, que não são completamente digeridas pela mineralização ácida de solução extratora como EPA3051A, usado nesse estudo, que não digere completamente todas as partículas orgânicas (Fellet et al., 2014). Esses resultados estão em consonância com aqueles apresentados por Alvarenga et al. (2009), Fellet et al. (2014) e Rodríguez-Vila et al. (2014), estudando remediação de solos contaminados por EPT com adição de resíduos orgânicos e biocarvão.

Os tratamentos com CB aumentaram a disponibilidade de Ba, Pb e Zn em 55, 91 e 130%, respectivamente, comparado ao tratamento controle, enquanto para Cu e Ni houve imobilização de 60 e 64%, respectivamente (Tabela 4). Já os tratamentos com adição de resíduos de A imobilizaram Ba, Cu e Ni em 73, 53 e 62%, respectivamente, comparado ao tratamento controle. Para Pb e Zn ocorreu maior solubilização comparado ao controle. O aumento na disponibilidade de EPTs em solo de mina com adição de resíduos orgânicos pode estar

relacionado ao teor do elemento no resíduo e a competição pelos sítios de adsorção, prevalecendo na solução do solo aquele de menor afinidade (Moreira e Alleoni, 2010). A acidez também influencia na dinâmica dos EPTs no solo tratado com resíduo. O Pb, por exemplo, em condições de pH ácido é menos estável e por permuta iônica é solubilizado, mesmo na presença de teores elevados de MO (Igalavithana et al., 2017), o que pode justificar teores disponíveis elevados de Pb nos tratamentos com maior teor de MO (A e CB).

Tabela 4

Teores pseudototais e disponível de elementos potencialmente tóxicos após o experimento.

Tratamento	Ba	Cu	Ni	Pb	Zn
.....mg kg ⁻¹					
EPA 3051A					
^a TC	232±1b	158,3±6b	41,1±3c	63,0±3b	84,0±10b
^b BC-1	208±4c	168,7±2a	42,0±0,3b	62,7±1b	78,6±2b
^c BC-5	176±4d	165±0,7a	43,0±2b	66,4±3b	88,2±6b
^d B _{Café} -1	217±1c	166,5±7a	43,3±2b	66,0±5b	89,4±7b
^e B _{Café} -5	199 ±2c	168,6±4a	46,3±0,4a	73,1±2a	95,1±4b
^f CB-25	263±9a	158,9±1b	40,7±0,6c	69,9±2a	91,0±5b
^g CB-50	252±3a	137,6±5d	37,0±0,8c	70,1±0,5a	91,7±3b
^h A-25	225±8b	145,1±5c	39,9±2c	62,4±1b	86,4±5b
ⁱ A-50	230±1b	148,9±7c	40,5±3c	71,4±3,9a	112,5±11a
CaCl ₂					
^a TC	28,4±5c	2,2±0,1a	8,7±0,2c	0,4±0,1b	6,8±0,7c
^b BC-1	35,8±3c	2,4±0,4a	11±0,5a	1,1±0,1a	8,4±1c
^c BC-5	33,6±5c	2,1±0,4a	9,8±0,8b	0,3±0,3b	6,8±1,2c
^d B _{Café} -1	44,2±4b	1,9±0,2b	9,1±0,5c	0,2±0,2b	7,3±0,9c
^e B _{Café} -5	47,3±10b	1,7±0,1b	8,7±0,6c	0,8±0,5a	6,7±0,6c
^f CB-25	58,9±11a	1,0±0,1c	4,4±0,3e	0,5±0,2b	11,7±0,6b
^g CB-50	62,4±9a	0,9±0,1c	3,1±0,1f	0,7±0,3a	15,7±0,9a
^h A-25	19,7±3d	1,1±0,1c	5,8±0,3d	0,3±0,01b	8,2±0,7c
ⁱ A-50	21±1d	1,0±0,1c	3,3±0,2f	0,7±0,1a	11,3±1,2b

^aTC-Tratamento controle; ^bBC-1- Biocarvão 1%; ^cBC-5-Biocarvão 5%; ^dB_{café-1}-Borra de café 1%; ^eB_{café-5}-Borra de café 5%; ^fCB-castanha-do-Brasil 25%; ^gCB-castanha-do-Brasil 50%; ^hA-23-Açaí 25% e ⁱA-50-Açaí 50%. Valores com a mesma letra não representa diferença significativa ($p < 0,01$) entre os tratamentos pelo teste de Scott Knott.

A imobilização de Cu e Ni com a adição de resíduo de CB e açaí está relacionada à afinidade desses elementos pelos sítios de adsorção da MO. O Cu apresenta alta estabilidade, alta energia de ligação e alta afinidade pelos sítios da MO, formando ligação covalente específica (Jones et al., 2016). Conforme os sítios de ligação são preenchidos pelo elemento de maior afinidade, nesse caso o Cu, menor será a adsorção dos metais de menor afinidade como Zn, Ba e Pb (Moreira and Alleoni, 2010). Na análise de correlação Pearson o Cu e o Ni apresentaram correlação forte e negativa de ($r = -0.9$) com a MO, enquanto Zn apresentou correlação significativa positiva ($r = 0.90$), sugerindo que o aumento nos teores de resíduos de CB e A reduz os teores de Cu e Ni e aumenta a disponibilidade de Zn. O Cu apresentou

correlação significativa positiva ($r = 0.96$) com Ni, indicando sinergismo, já o Zn apresentou correlação significativa negativa com o Cu ($r = -0.77$) e com o Ni ($r = -0.83$), indicando comportamento antagônico.

Outro fator que influencia na imobilização de EPTs é a formação de compostos insolúveis entre os EPTs e o P (Khan et al., 2015). Os tratamentos com CB e A apresentaram teores de P superior aos demais tratamentos, o que também pode explicar maior imobilização de Cu e Ni nesses tratamentos (Tabela 3). A imobilização de Cu pela precipitação com fosfatos foi relatada por Zhang et al. (2015) em sedimentos contaminados por EPTs e tratados com resíduos orgânicos. Redução na disponibilidade de Ni e Cu em solos de mina de Cu, tratado com composto orgânico e biocarvão, foi relatado por Rodríguez-Vila et al. (2016). Os autores relataram que o aumento nos teores de MO no solo pode precipitar os EPTs em formas insolúvel e de baixa mobilidade.

A adição de BC na menor dose, aumentou a disponibilidade de Ni e Pb, comparado a maior dose e ao tratamento controle, mas não foi observada essa influência para Ba, Cu e Zn. A capacidade de imobilizar EPTs não é aplicável a todos os tipos de biocarvão sendo que, propriedades como pH, CTC, MO afetam diretamente a dinâmica de EPTs (Khan et al., 2015). Nesse estudo, o BC não incrementou o pH, CTC e MO, quando comparado ao tratamento controle, o que pode explicar comportamento semelhante dos EPTs entre estes tratamentos. O tempo de pirólise do biocarvão também influencia na dinâmica de EPTs (Fellet et al., 2011). Em temperatura de pirólise de 500 °C, como à usada nesse estudo, ainda pode ser encontrado carbono orgânico dissolvido, que formam complexos organometálicos solúveis de alta mobilidade. Fellet et al. (2014) observaram que biocarvão em pirólise 500 °C, apresentaram teores elevados de Pb disponível e relacionaram aos teores de carbono orgânico dissolvido. O carbono orgânico dissolvido é a fração mais móvel da MO e apresenta um importante papel na mobilidade e disponibilidade de poluentes no solo (Rodríguez-Vila et al., 2016).

A $B_{\text{café}}$ aumentou a disponibilidade apenas de Ba, comparado ao controle. A fitotoxicidade dos EPTs é determinada principalmente pela disponibilidade do metal e não pelos teores totais (Liu et al., 2017), assim o uso de borra de café não é indicado para uso em áreas com teores elevados de Ba.

A imobilização de EPTs pela MO indica que o uso de resíduos orgânicos pode ser eficiente em programas de recuperação de áreas contaminadas, por possibilitar a redução da contaminação do ecossistema e o risco à saúde pública. No entanto, o tipo e a taxa de aplicação do resíduo usado dependem da matéria prima que o originou, da espécie e concentração de EPTs na área contaminada. O consumo de vegetais é umas das principais rotas de exposição à

saúde humana e animal e o uso de técnicas de fitoestabilização contribui para reduzir o risco de contaminação, por reduzir a mobilidade e disponibilidade dos contaminantes.

3.4. Efeito dos resíduos orgânicos na biomassa das plantas

Os resíduos orgânicos apresentaram efeitos diferentes no rendimento de matéria seca das plantas de alface na parte aérea (Figura 2). O resíduo do açáí, na maior dose (A-50), proporcionou o maior rendimento de biomassa (109%), em relação ao controle. Os tratamentos A-25, BC-1 e CB-50 proporcionaram aumentos na biomassa de 78, 61 e 46%), respectivamente, em relação ao controle. Para raízes apenas o tratamento A-50 proporcionou maior ($P < 0,01$) rendimento de matéria seca. O aumento da biomassa pode estar relacionado tanto à imobilização de EPTs, quanto à maior disponibilidade de nutrientes para as plantas de alface. Diferentes mecanismos são usados pelas plantas para crescer em ambientes sobre estresses abióticos, como sorver os EPTs nos ácidos orgânicos, o que reduz a mobilidade e a solubilidade de EPTs no solo e a absorção pela planta (Chami and Cavoski, 2013). Os EPTs também podem ser co-precipitados nas raízes por outros nutrientes como o P, o que reduz a toxicidade e translocação para a parte aérea (Fellet et al., 2014). Nesse estudo, os tratamentos que apresentaram os maiores teores de P disponíveis no solo (Tabela 3) também apresentaram maior biomassa da parte aérea (Fig. 1), o que pode ser um indicativo de redução da toxidez pela co-precipitação dos EPTs com outros elementos, como o P.

Os resíduos orgânicos têm apresentado contribuições significativas (Fellet et al., 2014; Park et al., 2011) no ganho de biomassa em plantas, quando cultivadas em solos contaminados. Essas contribuições dependem da espécie de planta, tipo de matéria-prima que originou os resíduos orgânicos ou biocarvões, e das taxas desse material usadas na mistura com o solo contaminado (Cui et al., 2016). A influência de doses de biocarvão na biomassa em plantas foi observada por Khan et al. (2015), os quais reportaram que, menores doses de biocarvão de biossólido, resíduo de soja, milho e amendoim tiveram o maior incremento de biomassa em *Brassica rapa* L. Park et al. (2011) avaliaram diferentes taxas de aplicações de biocarvões de cama de frango e resíduos verdes e consideraram que a taxa de 1% foi mais indicada para a produtividade *Brassica juncea*, comparado a taxas de 5 e 15%, independentemente do tipo de biocarvão. Comportamento oposto foi observado por Zhang et al. (2017) trabalhando em solos contaminado por Cd, em que as maiores doses de biocarvão derivado de casca de arroz proporcionou maior produção de biomassa em plantas de alface. Neste trabalho a menor dose de biochar proporcionou maior produção de biomassa.

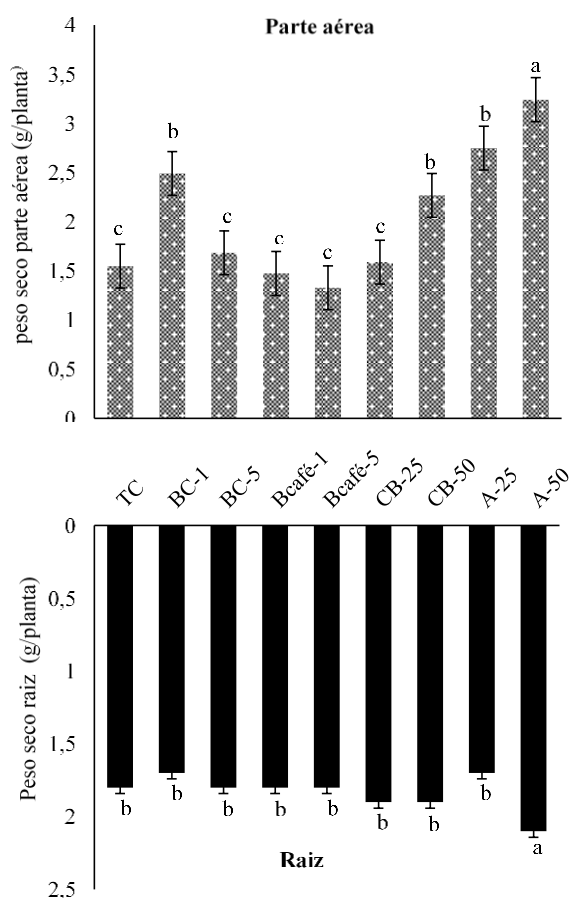


Fig. 2. Peso de *Lactuca sativa* L. após o fim do experimento em diferentes tratamentos. As Barras de erros representam do desvio padrão. Valores com a mesma letra não são significativo pelo teste de Scott Knott ($p < 0,01$). TC-Tratamento controle; BC-1- Biocarvão 1%; BC-5-Biocarvão 5%; Bcafé-1-Borra de café 1%; Bcafé-5-Borra de café 5%; CB-castanha-do-Brasil 25%; CB-castanha-do-Brasil 50%; A-23-Açaí 25% e A-50-Açaí 50%.

Menor produção de biomassa é um fenômeno frequente observado em plantas expostas a níveis elevados de EPTs, o que está relacionado a vários fatores, como, uso de energia para minimizar os estresses oxidativos e redução na aquisição e transporte de nutrientes necessários para as funções biológicas das plantas (Marrugo-negrete et al., 2015). Como alternativa de atenuar o efeito tóxico de EPTs em plantas, têm sido utilizados resíduos orgânicos que imobilizam metais tóxicos e fornecem nutrientes para as plantas, além de melhorar os atributos físicos e biológicos do solo, o que possibilita o crescimento de plantas em ambientes contaminados (Xu et al., 2016). Neste trabalho foi observado o benefício dos resíduos de açaí, de castanha e do biocarvão para o crescimento da alface em solo multicontaminado.

3.5. Distribuição de EPTs em plantas de alface

A concentração de Ba na parte aérea e raiz reduziu com a aplicação de resíduos orgânicos e biocarvão comparado ao controle, exceto o tratamento Bcafé-1 (Fig. 3A). Os tratamentos com

B_{café-1} e BC-25 foram os que proporcionaram as maiores concentrações de Ba na parte aérea. A maior redução na concentração de Ba ($P < 0,001$) na parte aérea e raiz foi observado em plantas no tratamento com A-25 e A-50. No tratamento A-50 a concentração de Ba na parte aérea foi 162% inferior comparado ao controle (Fig. 3A), o que indica maior imobilização do metal pelo resíduo e/ ou competição na superfície das raízes com outros elementos, como o Cu (Rehamn et al., 2016). Na parte aérea, o Ba apresentou correlação negativa e significativa com o Cu ($r = -0,73$), sugerindo que quando a planta absorveu mais Cu reduziu a absorção e translocação de Ba.

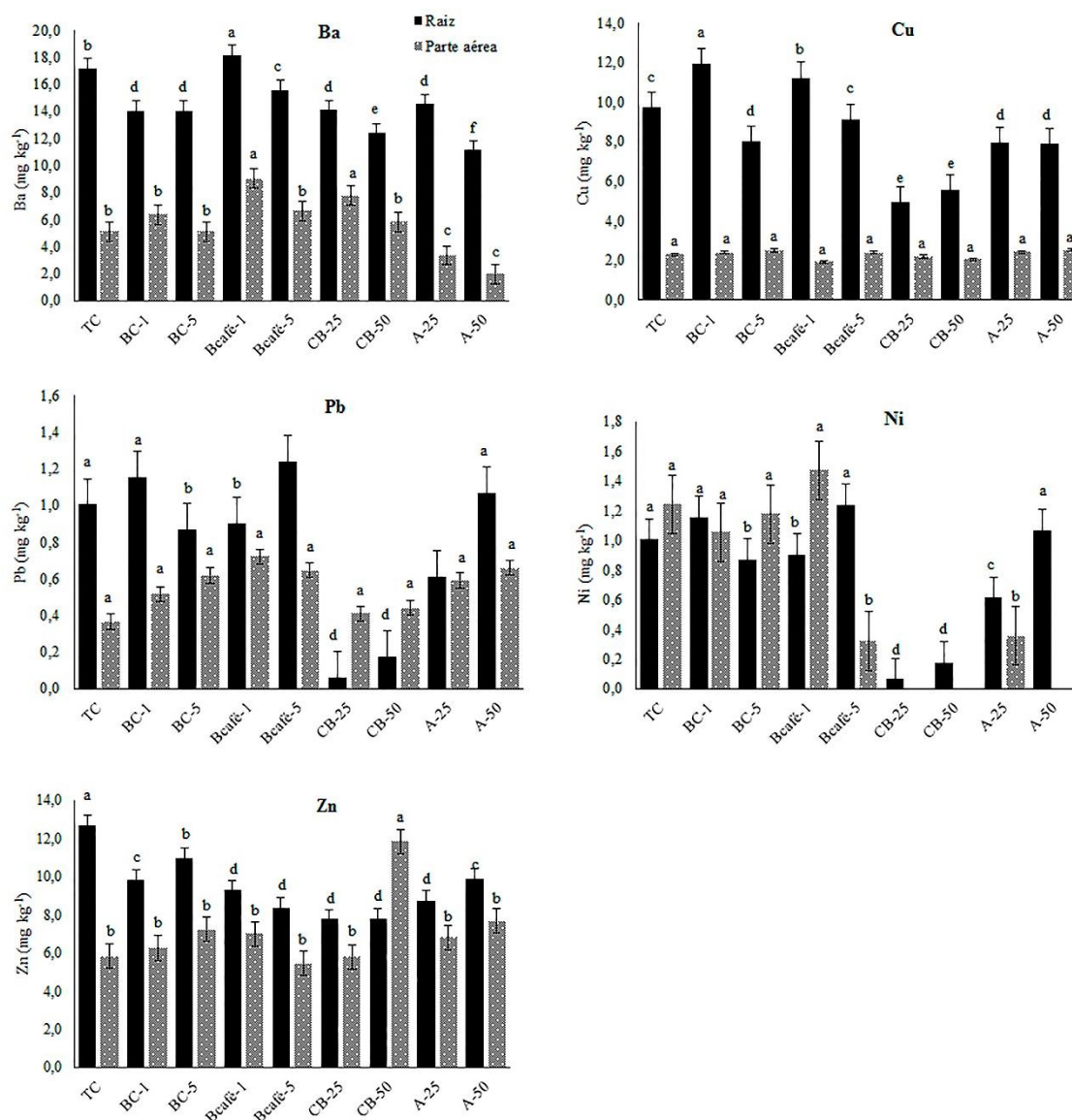


Fig.3. Teor de Ba, Cu, Pb, Ni e Zn em *Lactuca sativa* L. após o fim do experimento em diferentes tratamentos. As Barras de erros representam do desvio padrão. Valores com a mesma letra não são significativo pelo teste de Scott Knott ($p < 0,01$). TC-Tratamento controle; BC-1- Biocarvão 1%; BC-5-Biocarvão 5%; B_{café-1}-Borra de café 1%; B_{café-5}-Borra de café 5%; CB-castanha-do-Brasil 25%; CB-castanha-do-Brasil 50%; A-23-Açaí 25% e A-50-Açaí 50%.

Para Cu na parte aérea, não houve diferença significativa ($P < 0,01$) entre os tratamentos. Por outro lado, para raízes a aplicação de CB-25 e CB-50 reduziram a concentração em 49 e 43%, respectivamente, comparado ao controle. Em BC-1 o teor de Cu nas raízes aumentou em 23% comparado ao controle. As menores doses de BC e B_{café} aumentaram significativamente ($P < 0,01$) a concentração de Cu nas raízes comparado as maiores doses nesses tratamentos (BC-5 e Bcafé-5). A maior imobilização do Cu nos tratamentos com maiores doses de resíduos de CB pode ser devido a melhorias que esse resíduo proporcionou nas propriedades físico-química do solo, como incremento nos teores de MO e P (Tabela 3). Essas condições favorecem a imobilização do Cu pelos grupos funcionais da MO (Assistant et al., 2017) e o aumento da adsorção devido à elevação do teor P no solo, reduzindo a disponibilidade do Cu (Zhang et al., 2016).

A concentração de Pb na parte aérea de plantas de alface não apresentou diferença significativa ($P < 0,01$) entre os tratamentos (Fig. 3C). Para raízes o tratamento com adição de CB, em todas as doses, e A-25 reduziram a concentração de Pb comparado ao controle. A menor concentração de Pb nas plantas nos tratamentos com CB e A-25 pode ser atribuída a competição do Pb com elementos essenciais como o Ca e Mg. Para suportar tal informação, observou-se correlação negativa ($P < 0,005$, $r = -0,67$) entre teor de Pb na planta e o Mg no solo. A redução dos teores de Pb em partes comestíveis de plantas é de grande relevância para a produção de alimentos em solos contaminados, por reduzir o risco a saúde. Cálcio e magnésio, em mudas de ipê-roxo, apresentaram redução linear em seus conteúdos nas diferentes partes das plantas analisadas, com exceção na concentração caulinar de Ca, cuja resposta foi quadrática positiva (De Paiva et al., 2002). De modo geral, metais pesados, como o Pb, reduzem o conteúdo de Ca e de Mg em diferentes espécies de plantas (Huang and Cunningham, 1996), mostrando haver antagonismo entre estes elementos (Kabata-Pendias, 2001).

A concentração de Ni na parte aérea e raiz nos tratamentos com BC-1 e B_{café-1} não apresentaram diferença significativa ($P < 0,01$) comparado ao controle (Fig. 3D). A redução na concentração de Ni tanto na parte aérea quanto na raiz foi observado para os tratamentos com CB-25, CB-50 e A-25. A concentração de Ni na parte aérea de plantas cultivadas em solos tratados com resíduos de CB e A-25 ficou abaixo do limite de detecção (Fig. 3D). O menor teor de Ni em plantas de alface nesses tratamentos indica boa capacidade de imobilização e baixa disponibilização, podendo ser indicado para uso em programas de fitoestabilização do elemento. No entanto, o uso de resíduos em programas de fitoestabilização precisa ser monitorado ao longo do tempo, pois dependendo das condições ambientais a imobilização pode ser revertida e os EPTs podem ser absorvidos pelas plantas ou lixiviados (Fang et al., 2016).

Como o Ni é um elemento essencial, a imobilização pode levar à deficiência do elemento na planta e por isso deve ser monitorado.

Para Zn nas raízes, os tratamentos com BC, B_{café}, CB e A apresentaram menor concentração comparado ao controle (Fig.3E). Para a parte aérea, o tratamento com CB-50 apresentou um incremento significativo ($P < 0,01$) na concentração de Zn em 102% comparado ao controle. Esses resultados estão corroborando com resultados encontrados por (Forján et al., 2017; Jones et al., 2016; Rehman et al., 2016; Rodríguez-Vila et al., 2017) em que resíduos orgânicos e biocarvão aumentam a concentração de EPTs em plantas. No entanto, Xu et al. (2016) reportaram que resíduo de palha de trigo aplicado em solos contaminados por Cd e Pb não afetou a concentração desses elementos em planta de trigo e azevém, comparado ao controle. Esses resultados mostram que o potencial de reduzir a concentração de EPTs em plantas depende de propriedades intrínsecas dos resíduos, como pH, MO, o teor disponível e a interação com outros elementos (Rehman et al., 2016). O tratamento com CB-50 que apresentou a maior concentração de Zn na parte aérea foi o que apresentou Ni e Pb na folha em menores concentrações, comparado ao controle. Esses resultados podem estar relacionados ao antagonismo entre esses elementos e o Zn. Resultados similares foram relatados por Deng et al. (2016) trabalhando *Noccaea caerulescens*, em que o Zn apresentou antagonismo com Ni, reduzindo a concentração de Ni nas folhas.

O estado nutricional desempenha influência direta na capacidade das plantas em resistir a estresses ambientais, como a contaminação por EPTs. O uso de resíduos orgânicos ou biocarvão não deve apenas reduzir os efeitos tóxicos dos EPTs, mas fornecer elementos essenciais à planta e melhorar os atributos físicos e biológicos do solo (Farooq et al., 2017). No presente estudo o resíduo de CB diminuiu a concentração de Ba, Cu, Pb e Ni em plantas de alface e aumentou os teores de P, K e MO no solo. Estas condições favorecem o aumento de biomassa e reduz a concentração de elementos que não apresentam função biológica conhecida, como o Ba.

3.6. Análise multivariada

Os teores de EPTs na planta, os EPTs disponíveis no solo e os atributos químicos do solo foram selecionados para compor a análise de componentes principais (ACP). As duas componentes principais representam 71% da variância total (Fig. 4). O teor de Ba, Cu, Ni, Pb, Zn nas raízes, Ba, Pb e Ni na parte aérea, K, P, Mg, Ca, CTC, MO, pH, Ba, Ni e Pb no solo foram as variáveis que melhor representaram a CP1, com 53% da variação total (Tabela S1). A

loading forte de CTC (-0,93), Mg (0,91), P (-0,91), K (-0, 92) e pH (-0,90) na primeira componente, sugere que essa componente é controlada pela composição química do solo e que esses componentes influenciaram na disponibilidade de EPTs no solo e concentração nas plantas. A CP2 apresentou variação total de 19% e foi dominada pela loading de Ba (-0,87) e Cu na parte aérea (0,88) e Cu no solo (-0,90), sugerindo que os teores de Ba na planta não foram influenciados pelos atributos químicos do solo, mas sim pelo teor de Cu, via absorção competitiva (Zhang et al., 2017).

Os tratamentos com biocarvão, $B_{\text{café-5}}$ e tratamento controle apresentaram comportamento

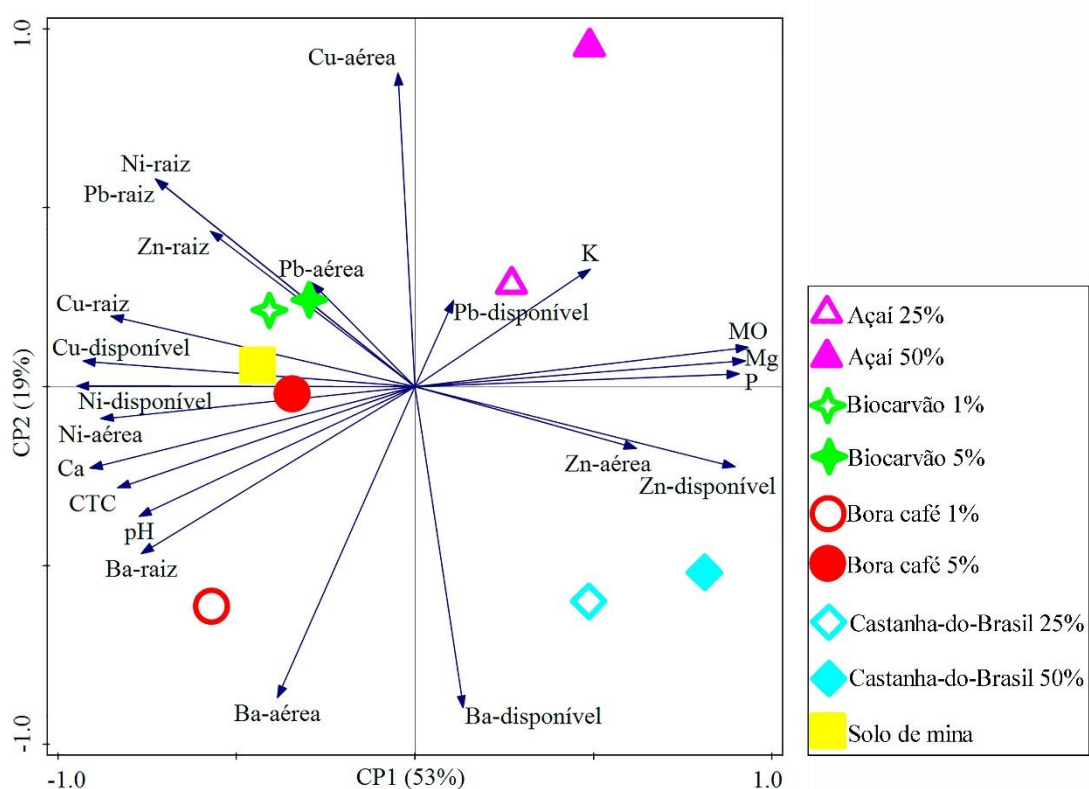


Fig.4: Análises de componentes principais ACP (CP1 e CP2) referente às amostras de solo e os teores de elementos potencialmente tóxicos no solo e na planta e os teores de MO, Ca, Mg, K, P e pH.

semelhante entre si, sendo controlados negativamente pela CP1. A associação entre estes tratamentos sugere comportamento semelhante entre eles. Assim sendo, não alteraram significativamente os valores de pH, CTC e MO, bem como a capacidade de imobilização e concentração de EPTs na planta. Segundo Liu et al. (2017), estes são os atributos do solo que mais influenciam a disponibilidade de EPTs.

Os tratamentos com CB foram influenciados positivamente pela CP1, enquanto o tratamento com $B_{\text{café-1}}$ foi influenciado negativamente.. O tratamento com A-25 foi influenciado positivamente pela CP2 (Fig. 4, Tabela S1). Os teores de Zn no solo, na planta, o teor de MO,

P e Mg foram as variáveis que mais influenciaram nos tratamentos com CB. Esses tratamentos apresentaram maior imobilização de Ba e maior absorção de Zn, demonstrando que o Ba compete com o Zn no processo de absorção pela planta. Dessa forma, o uso de compostos orgânicos em programas de fitorremediação em áreas contaminadas por EPTs deve levar em consideração o equilíbrio entre imobilizar EPTs, disponibilizar nutrientes para as plantas e melhorar os atributos físicos, químicos e biológicos do solo (Lu et al., 2015).

O solo tratado com resíduo de açaí na maior dose (A-50) foi influenciado pelo teor de Cu na planta, enquanto o A-25 não foi influenciado por nenhum nutriente (Fig. 4, Tabela S1). O Cu na planta apresentou correlação negativa com o Ba no solo e na planta, com isso pode-se concluir que o Ba é o metal que mais limitou o acúmulo de biomassa em plantas de alface e o Cu pode ser um atenuante da contaminação por Ba. O tratamento com B_{café-1} foi mais influenciado pelo teor de Ba na parte aérea e no solo, sendo que nesse tratamento ocorreu maior concentração do metal para a parte aérea.

4. Conclusão

A aplicação de resíduos de castanha-do-Brasil e açaí apresentou potencial para a remediação, devido à imobilização EPTs no solo, incremento de MO e nutrientes ao solo. A borra de café nas taxas de 1 e 5% não foi efetiva na imobilização e não reduziram a absorção de EPTs pelas plantas. Os resíduos de açaí e castanha-do-Brasil incrementaram a biomassa das plantas na parte aérea e reduziram a absorção de Ba, Pb e Ni e aumentaram a imobilização Cu e Ni. Os resíduos de açaí e castanha-do-Brasil podem ser indicados para programas de fitoestabilização de elementos potencialmente tóxicos em áreas de mineração. Os tratamentos com biocarvão e borra de café não influenciaram a imobilização de metais e a disponibilidade de nutrientes para as plantas. O pH, MO, P e Mg foram as variáveis que mais influenciaram na disponibilidade de EPTs. O Ba foi o elemento que mais limitou o desenvolvimento de plantas de alface, enquanto que os teores de Cu e Ni limitaram a absorção de Ba pelas plantas de alface. O tratamento com açaí por proporcionar maior de teor de Cu e menor de Ba na planta, possibilitou maior biomassa nas plantas.

Referências

- Abreu, M.M., Neves, O., Marcelino, M., 2014. Yield and uranium concentration in two lettuce (*Lactuca sativa* L.) varieties influenced by soil and irrigation water composition, and season growth. *J. Geochemical Explor.* 142, 43–48.

- doi:10.1016/j.gexplo.2014.01.018
- Al-Wabel, M.I., Usman, A.R.A., El-Naggar, A.H., Aly, A.A., Ibrahim, H.M., Elmaghraby, S., Al-Omran, A., 2015. Conocarpus biochar as a soil amendment for reducing heavy metal availability and uptake by maize plants. *Saudi J. Biol. Sci.* 22, 503–511. doi:10.1016/j.sjbs.2014.12.003
- Alvarenga, P., Gonçalves, A.P., Fernandes, R.M., de Varennes, A., Vallini, G., Duarte, E., Cunha-Queda, A.C., 2009. Organic residues as immobilizing agents in aided phytostabilization: (I) Effects on soil chemical characteristics. *Chemosphere* 74, 1292–1300. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.11.063
- Assistant, R.Z., Assistant, Z.L., Liu, X., Wang, B., Zhou, G., Huang, X., Lin, C., Wang, A., Brooks, M., 2017. Immobilization and bioavailability of heavy metals in greenhouse soils amended with rice straw-derived biochar 98, 183–188.
- Beesley, L., Moreno-Jiménez, E., Gomez-Eyles, J.L., Harris, E., Robinson, B., Sizmur, T., 2011. A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. *Environ. Pollut.* 159, 3269–3282. doi:10.1016/j.envpol.2011.07.023
- Berni, G. V, Heinrich, C.A., Lobato, L.M., Wall, V.J., Rosière, C.A., Freitas, M.A., 2014. The Serra Pelada Au-Pd-Pt Deposit , Carajás , Brazil : Geochemistry , Mineralogy , and Zoning of Hydrothermal Alteration * 1883–1899.
- Cabral, A.L.R.A., Lehmann, B.E., Rohstoffe, M., Clausthal, T.U., 2002. Au – Pd – Pt DEPOSIT , CARAJÁS MINERAL PROVINCE , NORTHERN BRAZIL 40, 1451–1463.
- Chami, Z. Al, Cavoski, I., 2013. Effect of compost and manure amendments on zinc soil speciation , plant content , and translocation in an artificially contaminated soil 4766–4776. doi:10.1007/s11356-012-1439-2
- Cruz, R., Mendes, E., Torrinha, Á., Morais, S., Pereira, J.A., Baptista, P., Casal, S., 2015. Revalorization of spent coffee residues by a direct agronomic approach. *Food Res. Int.* 73, 190–196. doi:10.1016/j.foodres.2014.11.018
- Cui, H., Fan, Y., Yang, J., Xu, L., Zhou, J., Zhu, Z., 2016. In situ phytoextraction of copper and cadmium and its biological impacts in acidic soil. *Chemosphere* 161, 233–241. doi:10.1016/j.chemosphere.2016.07.022
- Cutillas-Barreiro, L., Ansias-Manso, L., Fernández-Calviño, D., Arias-Estévez, M., Nóvoa-Muñoz, J.C., Fernández-Sanjurjo, M.J., Álvarez-Rodríguez, E., Núñez-Delgado, A., 2014. Pine bark as bio-adsorbent for Cd, Cu, Ni, Pb and Zn: Batch-type and stirred flow chamber experiments. *J. Environ. Manage.* 144, 258–264. doi:10.1016/j.jenvman.2014.06.008
- De Paiva, H.N., De Carvalho, J.G., Siqueira, J.O., 2002. Influência da aplicação de doses crescentes de chumbo sobre o teor e o conteúdo de nutrientes em, mudas de cedro (*Cedrela Fissilis Vell.*). *Sci. For. Sci.* 2, 40–48.
- de Souza, E.S., Texeira, R.A., da Costa, H.S., Oliveira, F.J., Azevedo Melo, L., Freitas Faial, K. do C., Fernandes, A., 2017. Assessment of risk to human health from simultaneous exposure to multiple contaminants in an artisanal gold mine in Serra Pelada, Para, Brazil. *Sci. Total Environ.* 576, 683–695. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.10.133
- Deng, T.H.B., Tang, Y.T., van der Ent, A., Sterckeman, T., Echevarria, G., Morel, J.L., Qiu, R.L., 2016. Nickel translocation via the phloem in the hyperaccumulator *Noccaea caerulescens* (Brassicaceae). *Plant Soil* 404, 35–45. doi:10.1007/s11104-016-2825-1
- Fang, S., Tsang, D.C.W., Zhou, F., Zhang, W., Qiu, R., 2016. Stabilization of cationic and anionic metal species in contaminated soils using sludge-derived biochar. *Chemosphere* 149, 263–271. doi:10.1016/j.chemosphere.2016.01.060
- Farooq, M., Abbas, F., Hannan, F., Rinklebe, J., Sik, Y., 2017. *aestivum* L.) grown in a soil

- with aged contamination 140, 37–47.
- Fellet, G., Marchiol, L., Delle Vedove, G., Peressotti, A., 2011. Application of biochar on mine tailings: Effects and perspectives for land reclamation. *Chemosphere* 83, 1262–1267. doi:10.1016/j.chemosphere.2011.03.053
- Fellet, G., Marmiroli, M., Marchiol, L., 2014. Elements uptake by metal accumulator species grown on mine tailings amended with three types of biochar. *Sci. Total Environ.* 468–469, 598–608. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.08.072
- Forján, R., Rodríguez-Vila, A., Cerqueira, B., Covelo, E.F., 2017. Comparison of the effects of compost versus compost and biochar on the recovery of a mine soil by improving the nutrient content. *J. Geochemical Explor.* 183, 46–57. doi:10.1016/j.gexplo.2017.09.013
- Huang, J.W., Cunningham, S.D., 1996. Lead phytoextraction: species variation in lead uptake and translocation. *New Phytol.* 134, 75–84. doi:10.2307/2558516
- Igalavithana, A.D., Park, J., Ryu, C., Lee, Y.H., Hashimoto, Y., Huang, L., Kwon, E.E., Ok, Y.S., Lee, S.S., 2017. Slow pyrolyzed biochars from crop residues for soil metal(loid) immobilization and microbial community abundance in contaminated agricultural soils. *Chemosphere* 177, 157–166. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.02.112
- Jones, S., Bardos, R.P., Kidd, P.S., Mench, M., de Leij, F., Hutchings, T., Cundy, A., Joyce, C., Soja, G., Friesl-Hanl, W., Herzig, R., Menger, P., 2016. Biochar and compost amendments enhance copper immobilisation and support plant growth in contaminated soils. *J. Environ. Manage.* 171, 101–112. doi:10.1016/j.jenvman.2016.01.024
- Kabata-Pendias, A., 2001. Trace elements in soils and plants. doi:10.1201/b10158-25
- Khan, S., Waqas, M., Ding, F., Shamshad, I., Arp, H.P.H., Li, G., 2015. The influence of various biochars on the bioaccessibility and bioaccumulation of PAHs and potentially toxic elements to turnips (*Brassica rapa* L.). *J. Hazard. Mater.* 300, 243–253. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.06.050
- Kim, M.S., Min, H.G., Koo, N., Park, J., Lee, S.H., Bak, G.I., Kim, J.G., 2014. The effectiveness of spent coffee grounds and its biochar on the amelioration of heavy metals-contaminated water and soil using chemical and biological assessments. *J. Environ. Manage.* 146, 124–130. doi:10.1016/j.jenvman.2014.07.001
- Kyzas, G.Z., 2012a. Commercial coffee wastes as materials for adsorption of heavy metals from aqueous solutions. *Materials (Basel)*. 5, 1826–1840. doi:10.3390/ma5101826
- Kyzas, G.Z., 2012b. A decolorization technique with spent “Greek coffee” grounds as zero-cost adsorbents for industrial textile wastewaters. *Materials (Basel)*. 5, 2069–2087. doi:10.3390/ma5112069
- Liang, B., Lehmann, J., Solomon, D., Kinyangi, J., Grossman, J., O’Neill, B., Skjemstad, J.O., Thies, J., Luizão, F.J., Petersen, J., Neves, E.G., 2006. Black carbon increases cation exchange capacity in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 70, 1719–1730. doi:10.2136/sssaj2005.0383
- Liu, W., Huo, R., Xu, J., Liang, S., Li, J., Zhao, T., Wang, S., 2017. Effects of biochar on nitrogen transformation and heavy metals in sludge composting. *Bioresour. Technol.* 235, 43–49. doi:10.1016/j.biortech.2017.03.052
- Low, J.H., Rahman, W.A.W.A., Jamaluddin, J., 2015. The influence of extraction parameters on spent coffee grounds as a renewable tannin resource. *J. Clean. Prod.* 101, 222–228. doi:10.1016/j.jclepro.2015.03.094
- Marrugo-negrete, J., Durango-hernández, J., Pinedo-hernández, J., Olivero-verbel, J., 2015. *Chemosphere* Phytoremediation of mercury-contaminated soils by *Jatropha curcas* 127, 58–63. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.12.073
- Melo, L.C.A., Alleoni, L.R.F., Carvalho, G., Azevedo, R.A., 2011. Cadmium- and barium-toxicity effects on growth and antioxidant capacity of soybean (*Glycine max* L.) plants, grown in two soil types with different physicochemical properties. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*

- 174, 847–859. doi:10.1002/jpln.201000250
- Moreira, C.S., Alleoni, L.R.F., 2010. Adsorption of Cd, Cu, Ni and Zn in tropical soils under competitive and non-competitive systems. *Sci. Agric.* 67, 301–307. doi:10.1590/S0103-90162010000300008
- Park, J.H., Choppala, G.K., Bolan, N.S., Chung, J.W., Chuasavathi, T., 2011. Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals. *Plant Soil* 348, 439–451. doi:10.1007/s11104-011-0948-y
- Puga, A.P., Abreu, C.A., Melo, L.C.A., Beesley, L., 2015. Biochar application to a contaminated soil reduces the availability and plant uptake of zinc, lead and cadmium. *J. Environ. Manage.* 159, 86–93. doi:10.1016/j.jenvman.2015.05.036
- Rehman, M.Z.U., Rizwan, M., Ali, S., Fatima, N., Yousaf, B., Naeem, A., Sabir, M., Ahmad, H.R., Ok, Y.S., 2016. Contrasting effects of biochar, compost and farm manure on alleviation of nickel toxicity in maize (*Zea mays* L.) in relation to plant growth, photosynthesis and metal uptake. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 133, 218–225. doi:10.1016/j.ecoenv.2016.07.023
- Rodella, a. a., Alcarde, J.C., 1994. Avaliação de materiais orgânicos empregados como fertilizantes. *Sci. Agric.* 51, 556–562. doi:10.1590/S0103-90161994000300030
- Rodríguez-Vila, A., Asensio, V., Forján, R., Covelo, E.F., 2016a. Assessing the influence of technosol and biochar amendments combined with *Brassica juncea* L. on the fractionation of Cu, Ni, Pb and Zn in a polluted mine soil. *J. Soils Sediments* 16, 339–348. doi:10.1007/s11368-015-1222-3
- Rodríguez-Vila, A., Asensio, V., Forján, R., Covelo, E.F., 2016b. Build-up of carbon fractions in technosol-biochar amended partially reclaimed mine soil grown with *Brassica juncea*. *J. Soils Sediments* 16, 1529–1537. doi:10.1007/s11368-016-1358-9
- Rodríguez-Vila, A., Covelo, E.F., Forján, R., Asensio, V., 2014. Phytoremediating a copper mine soil with *Brassica juncea* L., compost and biochar. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 11293–11304. doi:10.1007/s11356-014-2993-6
- Rodríguez-Vila, A., Forján, R., Guedes, R.S., Covelo, E.F., 2017. Nutrient phytoavailability in a mine soil amended with technosol and biochar and vegetated with *Brassica juncea*. *J. Soils Sediments* 17, 1653–1661. doi:10.1007/s11368-016-1643-7
- Rodríguez-Vila, A., Forján, R., Guedes, R.S., Covelo, E.F., 2016c. Changes on the Phytoavailability of Nutrients in a Mine Soil Reclaimed with Compost and Biochar. *Water. Air. Soil Pollut.* 227. doi:10.1007/s11270-016-3155-x
- Salvador, J.T., Carvalho, T.C., 2011. Relações cálcio e magnésio presentes no solo e teores foliares de macronutrientes. *Rev. Acad., Ciênc. Agrár. Ambient* 9, 27–32.
- Santos, E., Souza, D., Alves, R., Samara, H., Júnior, F., Carrijo, L., Melo, A., Freitas, C., Rodrigues, A., 2017. Science of the Total Environment Assessment of risk to human health from simultaneous exposure to multiple contaminants in an artisanal gold mine in Serra Pelada, 576, 683–695.
- Sevilla-Perea, A., Romero-Puertas, M.C., Mingorance, M.D., 2016. Optimizing the combined application of amendments to allow plant growth in a multielement-contaminated soil. *Chemosphere* 148, 220–226. doi:10.1016/j.chemosphere.2016.01.029
- Shen, Z., Som, A., Wang, F., Jin, F., Mcmillan, O., Al-tabbaa, A., 2016. Science of the Total Environment Long-term impact of biochar on the immobilisation of nickel (II) and zinc (II) and the revegetation of a contaminated site. *Sci. Total Environ.* 542, 771–776. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.10.057
- Song, W., Guo, M., 2012. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 94, 138–145. doi:10.1016/j.jaap.2011.11.018
- Tokimoto, T., Kawasaki, N., Nakamura, T., Akutagawa, J., Tanada, S., 2005. Removal of

- lead ions in drinking water by coffee grounds as vegetable biomass. *J. Colloid Interface Sci.* 281, 56–61. doi:10.1016/j.jcis.2004.08.083
- Xu, P., Sun, C.X., Ye, X.Z., Xiao, W.D., Zhang, Q., Wang, Q., 2016. The effect of biochar and crop straws on heavy metal bioavailability and plant accumulation in a Cd and Pb polluted soil. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 132, 94–100. doi:10.1016/j.ecoenv.2016.05.031
- Yuan, J., Xu, R., Zhang, H., 2011. Bioresource Technology The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. *Bioresour. Technol.* 102, 3488–3497. doi:10.1016/j.biortech.2010.11.018
- Zhang, G., Guo, X., Zhao, Z., He, Q., Wang, S., Zhu, Y., Yan, Y., Liu, X., Sun, K., Zhao, Y., Qian, T., 2016. Effects of biochars on the availability of heavy metals to ryegrass in an alkaline contaminated soil. *Environ. Pollut.* 218, 513–522. doi:10.1016/j.envpol.2016.07.031

CONCLUSÃO GERAL

Os solos da mina de Serra Pelada apresentam teores de elementos potencialmente tóxicos (EPTs) superiores aos valores de referência de qualidade do estado do Pará. As áreas de deposição de estéril apresentaram teores elevados de EPTs, enquadrando nas classes 2 e 3 do índice de geoacumulação e indicando enriquecimento de EPTs pela atividade de exploração artesanal de ouro. Os teores elevados de EPTs na água, solo e vegetais apresentaram risco a saúde humana por ingestão. O As, Ba, Cd, Co e Pb foram os elementos que apresentaram maior contribuição para o índice de risco a saúde humana. A ingestão de solo foi o principal meio de contaminação. A recuperação das áreas de deposição de estéril é uma estratégia para reduzir o risco de contaminação a saúde humana e ambiental. A adição de resíduo de açaí e castanha-do-Brasil apresentaram resultado promissor para uso em programas de fitoestabilização. As plantas de alface cultivadas nesses resíduos aumentaram a biomassa e imobilizaram Ba, Pb e Ni e favoreceram a absorção de Zn. Os teores de Mg, P e MO aumentaram com a adição de resíduos orgânico, criando condições favoráveis a revegetação das áreas de deposição de estéreis.

APÊNDICE

Table S1 (artigo I)

Descriptive statistics for potentially toxic elements in soils and wastes collected from the Serra Pelada mine, Pará.

Variables	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Se	Zn
	-----mg kg ⁻¹ -----									
Mean	9.3	1192	5.4	25.5	36.2	50.6	28.3	42.8	12	100.6
Median	9	150.3	4.9	17.4	28.5	39.5	21.7	41.4	12.5	70
75th Percentile	13	430	8.2	42.9	45.5	63	39.8	67.1	17	126.4
Minimum	0.0	9.9	0.0	0.0	8.5	8.6	4.5	0.0	0.0	0.0
Maximum	35	22729	21.2	160	186.5	154.6	125.7	167.1	43	1493.2
Standard deviation	7	3496.6	4.3	29.4	26.5	33.3	21.3	38.8	9	150.9
Coefficient of variance	78	78.5	115	73	65.9	75.3	90.6	150	77	293.3
Shapiro-Wilk test	ns ¹	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
Background of Pará ²	1.4	14.3	0.4	20.3*	24.1	9.9	1.4	4.8		7.2
PV ³	15	150	1.3	25	75	60	30	67.5	5	300
IVA ⁴	35	300	3.3	35	150	200	70	0.0	-	450
IVR ⁵	55	500	8	65	300	400	100	0.0	-	1000
IVI ⁶	150	750	20	90	400	600	130	0.0	-	2000

ns¹ – non significant according to the Shapiro-Wilk normality test. $p < 0.05$; ²Background values for soils from the state of Pará. 75th percentile (Alleoni et al., 2013); ³Prevention values; ⁴Investigation values for agricultural areas; ⁵Investigation values for residential areas; ⁶Investigation values for industrial areas (Conama. 2009).

Tabela S1 (artigo II)

Autovetores da análise de componentes principais em solo de mina de ouro tratado com resíduos orgânicos, biocarvão e cultivado com Alfafa.

Indicadores	CP1	CP2
B _{raiz}	0,77	-0,47
Cu _{raiz}	0,85	0,20
Ni _{raiz}	0,73	0,58
Pb _{raiz}	0,73	0,58
Zn _{raiz}	0,57	0,43
B _{p.aérea}	0,38	-0,87
Cu _{p.aérea}	0,05	0,88
Pb _{p.aérea}	0,88	-0,09
Zn _{p.aérea}	0,29	0,29
B _{disponível}	-0,62	-0,17
Cu _{disponível}	-0,14	-0,90
Ni _{disponível}	0,93	0,07
Pb _{disponível}	0,95	0,00
Zn _{disponível}	-0,11	0,24
pH	-0,90	-0,22
MO	0,77	-0,36
CTC	-0,93	0,11
Ca	0,83	-0,28
Mg	0,91	-0,23
P	-0,91	0,04
K	-0,92	0,07