

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

RAIANE SOARES MARTINS SIQUEIRA

Biodisponibilidade de metais no solo: abordagens e desafios na análise de riscos ambientais

São Paulo

2024

Biodisponibilidade de metais no solo: abordagens e desafios na análise de riscos ambientais

Versão Original

Monografia apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de Especialista em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields.

Orientadora: Profa. Dra. Elen Aquino Perpetuo

São Paulo

2024

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catálogo na Publicação

Siqueira, Raiane Soares Martins

Biodisponibilidade de metais no solo: abordagens e desafios na análise de riscos ambientais / R. S. M. Siqueira -- São Paulo, 2024.
45 p.

Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1. Biodisponibilidade 2. Solos (Contaminação) 3. Metais Pesados 4. Avaliação de Risco à Saúde Humana I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter guiado meus caminhos até aqui e me dado forças para lutar pelos meus sonhos e objetivos, tornando possível a finalização dessa especialização e minha evolução profissional.

Agradeço também à minha família: meus pais, Rosemary e Clarindo, por dedicarem o melhor de si na minha educação, por serem grandes incentivadores em minha jornada e por me ensinarem a lutar pelos meus sonhos e objetivos. Dedico a vocês esta conquista. Às minhas irmãs, Lorraine e Naiane, por serem minhas companheiras de vida e por todos os momentos compartilhados. Aos meus sobrinhos, Laura, Lorenzo e Maria Charote, por serem motivos de amor e alegria ao ver minha família crescer, espero poder inspirá-los a acreditar no poder transformador da educação.

As minhas amigas queridas Aline, Amanda, Deborah e Karol, com quem tive o privilégio de partilhar a jornada da graduação e se tornaram pessoas importantíssimas na minha vida, sempre oferecendo acolhimento, amor e companheirismo. Obrigada por sempre estarem ao meu lado!

Ao Gustavo, meu companheiro, por compartilhar a vida comigo e tornar tudo mais leve, além de ser fonte de amor, incentivo e inspiração para mim.

Aos amigos Carlos, Eduardo, Gabriela, Nayana e Leonardo, com quem tive o prazer de compartilhar a minha jornada profissional até aqui e que são inspirações para a profissional que eu quero ser. As conversas e trocas que tivemos foram essenciais para o meu crescimento, e alguns de vocês são líderes incríveis para mim.

Por último, gostaria de expressar meu profundo agradecimento à Arcadis, onde pude vivenciar diversos projetos desafiadores e crescer muito como profissional, e à WST, empresa da qual já me sinto parte e acolhida, e onde espero trilhar caminhos incríveis.

Que o ciclo que se encerra com a finalização desse trabalho seja só o início de uma trajetória longa, próspera e de sucesso.

RESUMO

SIQUEIRA R. S. M. **Biodisponibilidade de metais no solo: abordagens e desafios na análise de riscos ambientais.** 2024. 45 f. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2024.

O solo desempenha um papel crucial na manutenção da vida e dos ecossistemas terrestres. A sua contaminação, decorrente de atividades antrópicas, como a mineração, uso de fertilizantes e atividades industriais, é um fator crítico para a conservação de suas funções essenciais, representando risco à saúde pública e à conservação da biodiversidade dos ecossistemas. Na avaliação de riscos ambientais, a biodisponibilidade de metais no solo é um parâmetro crucial na compreensão da dimensão da contaminação, pois afeta diretamente a exposição e os riscos associados à saúde humana, ao meio ambiente, e posteriormente na tomada de decisão para a remediação da área. No entanto, muitas vezes, os métodos de avaliação utilizados resultam na obtenção da concentração total dos metais, o que pode levar a uma superestimação da concentração do referido parâmetro e conseqüentemente na adoção de medidas de remediação que desconsideram a complexidade de fatores que influenciam a mobilidade e acessibilidade biológica dos metais no solo. Dessa forma, o presente trabalho objetivou analisar como a biodisponibilidade dos metais influencia a exposição humana e ecológica, identificando os desafios e abordagens na análise desse parâmetro, a partir de uma revisão bibliográfica focada nas metodologias de análise da biodisponibilidade dos metais. Os resultados demonstraram que apesar do avanço nos estudos sobre o assunto e do desenvolvimento de uma variedade de métodos visando a sua obtenção, métodos analíticos que não contemplam a complexidade do parâmetro e que superestimam a biodisponibilidade ainda são muito utilizados, como é o caso da extração em etapa única e sequencial. Métodos biológicos como a análise *in vivo* e *in vitro* são promissores para uma avaliação mais assertiva do parâmetro, no entanto são necessários mais estudos visando a validação e calibração dos métodos *in vitro* a partir de métodos *in vivo*, já que apesar da assertividade dos resultados desses últimos, eles possuem questões éticas e de custo associadas que inviabilizam o seu uso em larga escala. Além disso, o estudo destacou a necessidade de aprimorar e padronizar metodologias aplicáveis consistentemente em diferentes contextos geográficos, tipos de solo e contaminantes.

Palavras-chave: Biodisponibilidade, Solos (Contaminação), Metais Pesados, Avaliação de Risco à Saúde Humana

ABSTRACT

SIQUEIRA R. S. M. **Bioavailability of metals in soil: approaches and challenges in environmental risk analysis.** 2024. 45 f. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2024.

Soil plays a crucial role in maintaining life and terrestrial ecosystems. Its contamination, resulting from anthropogenic activities such as mining, fertilizer use, and industrial activities, is a critical factor for the conservation of its essential functions, representing a risk to public health and the conservation of ecosystem biodiversity. In environmental risk assessment, the bioavailability of metals in soil is a crucial parameter for understanding the extent of contamination, as it directly affects exposure and the risks associated with human health, the environment, and subsequently in decision-making for area remediation. However, often, the assessment methods used result in obtaining the total concentration of metals, which can lead to an overestimation of the concentration of said parameter and consequently in the adoption of remediation measures that disregard the complexity of factors influencing the mobility and biological accessibility of metals in the soil. Thus, this work aimed to analyze how the bioavailability of metals influences human and ecological exposure, identifying the challenges and approaches in analyzing this parameter, based on a literature review focused on the methodologies for analyzing the bioavailability of metals. The results showed that despite advances in studies on the subject and the development of a variety of methods aimed at its acquisition, analytical methods that do not contemplate the complexity of the parameter and that overestimate bioavailability are still widely used, as is the case of single and sequential extraction. Biological methods, such as *in vivo* and *in vitro* analysis, show promise for a more accurate evaluation of the parameter, however, more studies are needed aimed at the validation and calibration of *in vitro* methods from *in vivo* methods, since despite the accuracy of the results of the latter, they have ethical and cost issues associated that make their use on a large scale unfeasible. Furthermore, the study highlighted the need to improve and standardize methodologies that can be consistently applied in different geographical contexts, soil types, and contaminants.

Keywords: Bioavailability, Soils (Contamination), Heavy Metals, Human Health Risk Assessment

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Biodisponibilidade e bioacessibilidade no solo	16
Figura 2 – Tipologia dos métodos analíticos empregados na análise da biodisponibilidade..	33
Figura 3 – Tipologia dos métodos analíticos empregados na análise da biodisponibilidade ..	34

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BCR – European Community Bureau of Reference

DGT – Diffusive Gradients in Thin Films

DTPA – Ácido Dietilenotriaminopentacético

EDTA – Ácido Etilenodiaminotetracético

GAC – Gerenciamento de Áreas Contaminadas

ICP-MS – Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado

ICP-OES – Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente

IVG – In Vitro Gastrointestinal

IVV-IVT – Correlação *in-vivo/in-vitro*

NRC – National Research Council

PBET – Physiologically Based Extraction Test

pH – Potencial Hidrogeniônico

SBRC – Synthetic Biofluids Reactivity Comparison

UBM – Unified BARGE Method

LISTA DE SÍMBOLOS

Al – Alumínio

As – Arsênio

Ca – Cálcio

CaCl₂ – Cloreto de Cálcio

Cd – Cádmi

Co - Cobalto

Cr – Cromo

Cu – Cobre

Fe – Ferro

Hg – Mercúrio

HNO₃ – Ácido Nítrico

Mg – Magnésio

Mn – Manganês

Ni – Níquel

Pb – Chumbo

Zn – Zinco

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVOS.....	13
2.1. Objetivo geral:	13
2.2. Objetivos específicos:.....	13
3. JUSTIFICATIVA.....	14
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
4.1. Definição dos termos relacionados à disponibilidade de metais no solo	15
4.2. Fatores que influenciam a disponibilidade de metais no solo	18
4.3. Vias de exposição ao contaminante no solo	20
4.4. Métodos para a Obtenção da Biodisponibilidade de Metais no Solo	21
4.4.1. Métodos Químicos.....	22
4.4.1.1. Extração em etapa única	22
4.4.1.2. Extração Sequencial	23
4.4.1.2.1. Tessier.....	23
4.4.1.2.2. <i>European Community Bureau of Reference (BCR)</i>	24
4.4.1.2.3. <i>Diffusive Gradients in Thin Films (DGT)</i>	24
4.4.1.2.4. Comparação entre os métodos.....	25
4.4.1.3. Comparação entre os métodos.....	25
4.4.2. Métodos biológicos	26
4.4.2.1. Ensaio <i>in vivo</i>	26
4.4.2.2. Ensaio <i>in vitro</i>	26
4.4.2.2.1. <i>Physiologically Based Extraction Test (PBET)</i>	26
4.4.2.2.2. <i>In Vitro Gastrointestinal (IVG)</i>	27
4.4.2.2.3. <i>Synthetic Biofluids Reactivity Comparison (SBRC)</i>	27
4.4.2.2.4. <i>Unified BARGE Method (UBM)</i>	27
4.4.2.3. Comparação entre os métodos.....	27
5. MATERIAIS E MÉTODOS	29
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS	39
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	40

1. INTRODUÇÃO

O solo é um componente crítico dos ecossistemas terrestres, desempenhando funções essenciais que vão além do suporte físico para vegetação e infraestrutura humana. Ele é fundamental na regulação de ciclos biogeoquímicos, à filtragem e armazenamento de água, e como um reservatório de biodiversidade (PEREIRA *et al.*, 2015). Sendo a preservação das suas características crucial, não apenas para a continuidade de seus usos tradicionais, mas também para a sustentabilidade ambiental a longo prazo (EMBRAPA, 2000).

A contaminação do solo, resultante de uma gama de atividades antrópicas, incluindo atividades industriais, agrícolas e urbanas, representa um desafio significativo para a preservação de suas funções ecológicas. As consequências dessa contaminação são amplas, afetando não apenas a qualidade do solo, mas também a saúde pública e a estabilidade dos ecossistemas.

A contaminação do solo por metais pesados é um problema ambiental de escala global, afetando países desenvolvidos e em desenvolvimento, com implicações significativas para a segurança alimentar, saúde pública e conservação da biodiversidade (SILVA *et al.*, 2019).

No Brasil, a contaminação do solo por metais pesados tem várias fontes, refletindo tanto o desenvolvimento econômico do país, quanto suas práticas ambientais. Uma das principais fontes é a atividade de mineração, especialmente em estados como Minas Gerais e Pará, além da industrialização acelerada em regiões como o Sudeste do Brasil e o uso extensivo de pesticidas e fertilizantes na agricultura. Esses fatores, combinados com a urbanização rápida, resultam em uma variedade de desafios ambientais relacionados à contaminação do solo por metais pesados no país (MOULATLET *et al.*, 2023; GUERRA *et al.*, 2023).

A contaminação específica do solo por metais como arsênio (As), cádmio (Cd), chumbo (Pb), cobre (Cu), cromo (Cr), mercúrio (Hg), níquel (Ni), zinco (Zn), entre outros, podem se originar de diversas fontes, como resíduos industriais, atividades de mineração e uso de pesticidas, e representam uma ameaça significativa à segurança alimentar e à saúde humana (BALTAS *et al.*, 2020; BHUIYAN *et al.* 2010; ZHANG *et al.*, 2015).

Estes contaminantes são persistentes no ambiente e possuem potencial para causar sérias consequências à saúde, incluindo toxicidade para órgãos específicos, disfunção do sistema nervoso e carcinogenicidade (PARK *et al.*, 2004). A biodisponibilidade destes metais no solo

é um fator crítico que influencia sua absorção pelas plantas e subsequente entrada na cadeia alimentar, culminando na exposição humana através do consumo de alimentos contaminados (ZHANG *et al.*, 2015).

Estudos indicam que uma porção significativa da produção agrícola na China, por exemplo, é afetada pela poluição de metais pesados no solo, com cerca de 13,86% da produção de grãos impactada, ressaltando a relevância deste problema para a segurança alimentar (ZHANG *et al.*, 2015). A exposição humana a metais pesados pode ocorrer por diversas vias, incluindo ingestão, contato dérmico, dieta através da cadeia solo-alimento, inalação e ingestão oral, sendo a dieta a via dominante de exposição para humanos (ZHANG *et al.*, 2015).

A biodisponibilidade de metais no solo é um parâmetro crucial na avaliação de riscos ambientais, porém, é importante fazer a distinção entre a concentração total de metais e sua fração biodisponível, pois é esta última que verdadeiramente tem o potencial de interagir com os organismos vivos e influenciar tanto a ecotoxicidade quanto a saúde humana (CHEN *et al.*, 2023).

Muitos critérios de qualidade ambiental se baseiam na concentração total de contaminantes presentes no solo, o que pode não refletir a realidade da exposição e dos riscos associados (CHEN *et al.*, 2023). Esta abordagem pode resultar em avaliações de risco superestimadas e na adoção de medidas de remediação que não consideram a complexidade de fatores que influenciam a mobilidade e acessibilidade biológica dos metais, incluindo as propriedades físico-químicas do solo, práticas agrícolas, e a presença de organismos no solo que podem alterar a forma química dos metais (FU *et al.*, 2009).

Portanto, a compreensão detalhada desses fatores é essencial para a avaliação precisa dos riscos ambientais e para o desenvolvimento de estratégias eficazes de remediação de solos contaminados. A análise de riscos ambientais e a implementação de estratégias de remediação são essenciais para mitigar os impactos negativos e garantir a sustentabilidade do solo.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral:

O objetivo geral desta pesquisa é aprofundar o entendimento sobre a biodisponibilidade de metais no solo.

2.2. Objetivos específicos:

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Compreender as variáveis que exercem influência na disponibilidade de metais no solo;
- Abordar as metodologias de análise da biodisponibilidade de metais;
- Explorar os desafios enfrentados na avaliação da biodisponibilidade de metais como parâmetro crítico para a avaliação de riscos ambientais;
- Identificar abordagens que possam aprimorar a precisão da avaliação da biodisponibilidade de metais.

3. JUSTIFICATIVA

A realização da presente pesquisa é justificada pela complexidade associada à avaliação da biodisponibilidade de metais no solo, um parâmetro fundamental para avaliação de risco ecológico e à saúde humana e na eficiência da remediação de solos contaminados.

O enfoque deste estudo está direcionado a definição e análise desse parâmetro, levando em consideração as diversas variáveis que impactam a disponibilidade de metais. Esses fatores incluem as propriedades físico-químicas do solo, a metodologia laboratorial adotada, bem como as vias de exposição e absorção pelos organismos que interagem com solos contaminados.

A identificação e compreensão desses desafios são fundamentais para avaliar a eficácia das análises de metais e obtenção de resultados confiáveis, promovendo, assim, uma gestão ambiental mais eficaz em relação aos riscos ambientais associados.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. Definição dos termos relacionados à disponibilidade de metais no solo

A compreensão aprofundada dos termos "ambientalmente disponível", "bioacessível" e "biodisponível" é essencial para elucidar a dinâmica dos contaminantes no solo e os mecanismos pelos quais eles se tornam acessíveis e assimiláveis por diversos organismos. Estes conceitos, que são intrinsecamente conectados, são fundamentais para entender a dinâmica dos metais no ambiente e seu potencial impacto.

A disponibilidade ambiental é o conceito que descreve a fração de um contaminante no ambiente que está em uma forma que pode ser absorvida por organismos (KUMARI *et al.*, 2023). A disponibilidade de um metal no solo é um estado dinâmico que depende de fatores como a composição química do solo, a presença de outros elementos e a interação com fatores bióticos e abióticos.

Por exemplo, o arsênio pode estar presente em formas menos móveis no solo, mas mudanças nas condições ambientais, como alterações no pH ou redox, podem torná-lo mais disponível para as plantas (KUMARI *et al.*, 2023). Esta disponibilidade ambiental é o primeiro passo para que um metal possa se tornar bioacessível e, eventualmente, biodisponível para os organismos.

A bioacessibilidade refere-se à fração do contaminante que está disponível para absorção após a exposição, considerando a interação do contaminante com os fluidos biológicos. No caso de crianças expostas a solos contaminados, a bioacessibilidade pode ser avaliada através de simulações de digestão gástrica para estimar a fração que seria absorvida pelo trato gastrointestinal, porém antes de entrar na corrente sanguínea (KUMARI *et al.*, 2023; SHENTU *et al.*, 2023). Este conceito também se estende a outros animais, como as minhocas, que podem absorver metais através do solo que ingerem, tornando-os bioacessíveis dentro de seu sistema digestivo.

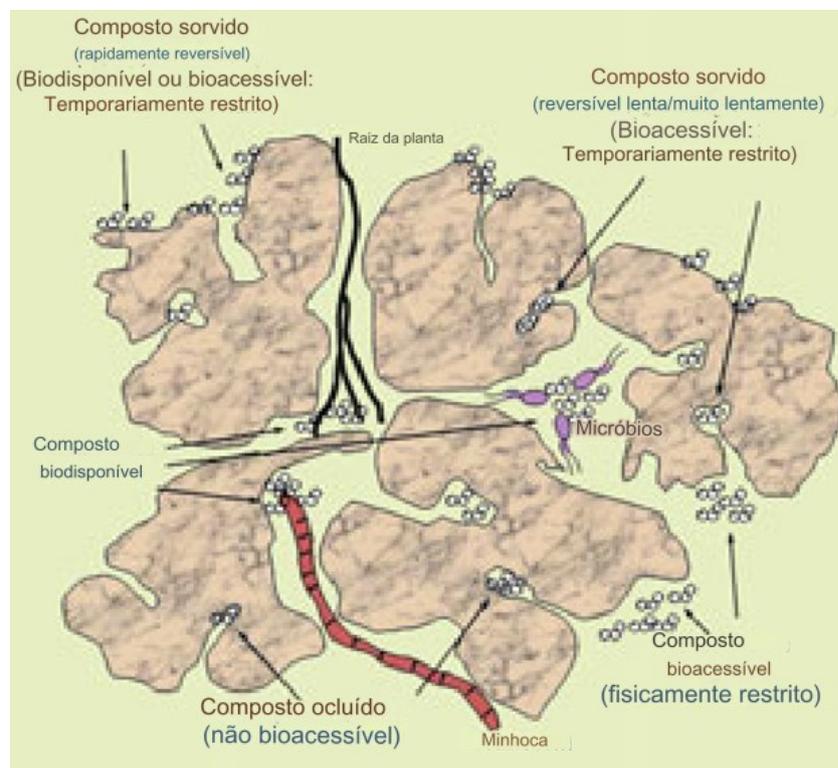
Avançando para a biodisponibilidade, este processo é o ponto culminante onde o contaminante é efetivamente absorvido e se torna disponível para interação nos locais de ação biológica dentro do organismo (ZHENG *et al.*, 2022). Refere-se a fração dos compostos que estão livremente disponíveis para atravessar a membrana celular de um organismo.

Este conceito é bem ilustrado pelo estudo do *National Research Council* (NRC, 2002), que destaca a importância de entender a biodisponibilidade para a avaliação de riscos e a implementação de estratégias de remediação. Por exemplo, um metal que é biodisponível pode ser absorvido pelas raízes das plantas e transportado para as folhas, onde pode afetar a fotossíntese ou ser consumido por herbívoros, entrando assim na cadeia alimentar.

Este termo tem uma implicação de imediatismo, ou seja, o que é biodisponível está disponível agora. Uma vez que a transferência através da membrana ocorreu, processos como armazenamento, transformação, assimilação ou degradação podem ocorrer dentro do organismo. No entanto, esses processos são distintos da transferência entre o meio (por exemplo, solo) e o organismo (SEMPLE *et al.*, 2004).

A Figura 1 apresentada a seguir, adaptada de Semple *et al.* (2004), oferece uma representação visual que enriquece a compreensão dos conceitos de bioacessibilidade e biodisponibilidade de contaminantes no solo, descrevendo a relação entre as moléculas de contaminantes associadas ao solo e as frações bioacessível e biodisponível, conforme definido pela sua localização física.

Figura 1 – Biodisponibilidade e bioacessibilidade no solo



Fonte: Semple (2004), adaptado

A imagem é estruturada em quatro segmentos principais, representando diferentes estados de um contaminante no solo e sua interação com organismos biológicos como minhocas, raízes de plantas e micróbios. Cada segmento é descrito a seguir:

- **Composto Adsorvido (Rapidamente Reversível):** Este segmento representa os contaminantes que estão temporariamente ligados às partículas do solo, mas que podem ser rapidamente liberados e se tornar biodisponíveis ou bioacessíveis. A reversibilidade rápida indica que esses compostos podem ser facilmente acessados pelos organismos;
- **Composto Adsorvido (Lentamente/Muito Lentamente Reversível):** Aqui, os contaminantes estão mais fortemente ligados às partículas do solo e sua liberação é mais lenta, o que significa que eles são bioacessíveis, mas com uma restrição temporal significativa;
- **Composto Ocluído (Não Bioacessível):** Representa os contaminantes que estão tão fortemente associados ao solo ou sedimento que não estão disponíveis para os organismos em nenhum momento previsível;
- **Composto Bioacessível (Fisicamente Confinado):** Este estado refere-se a contaminantes que estão presentes no ambiente e têm o potencial de atravessar a membrana celular de um organismo, mas estão fisicamente removidos ou separados do organismo por uma barreira, como a matéria orgânica do solo que os oclui;
- **Composto Biodisponível:** Refere-se a porção do contaminante em contato com os organismos presentes no solo (minhoca, micróbios e raiz da planta), que está prontamente disponível para ser absorvido por esses organismos.

No centro da figura, os organismos são mostrados em relação a esses diferentes estados dos contaminantes, ilustrando a ideia de que a biodisponibilidade e a bioacessibilidade são determinadas não apenas pela química do contaminante, mas também pela sua localização física e pela capacidade dos organismos de interagir com esses contaminantes.

De acordo com Tang; Sun; Shan (2019), a compreensão do conceito de biodisponibilidade se desdobra em duas categorias distintas, a biodisponibilidade relativa e a biodisponibilidade absoluta, desempenhando papéis cruciais na análise da exposição a contaminantes e na formulação de estratégias de gestão ambiental.

A biodisponibilidade absoluta representa a fração real ou a porcentagem efetivamente absorvida de metais pesados pelo organismo, seja por meio do contato com a pele, ingestão ou inalação. Este conceito implica uma análise complexa, frequentemente envolvendo amostragem de sangue, sendo desafiador devido às concentrações frequentemente inferiores aos limites de detecção (TANG; SUN; SHAN, 2019).

Por outro lado, a biodisponibilidade relativa contextualiza essa absorção em relação a substâncias de referência, como o solo, durante uma avaliação de risco. Materiais de referência, como acetato de chumbo e arseniato de sódio, são frequentemente empregados, e órgãos-alvo biológicos incluem sangue, fígado, rim, osso, destacando órgãos com efeitos cumulativos contínuos sobre metais pesados (TANG; SUN; SHAN, 2019).

4.2. Fatores que influenciam a disponibilidade de metais no solo

A biodisponibilidade de metais no solo é um fenômeno dinâmico que depende de múltiplos fatores físico-químicos e biológicos, que devem ser considerados de forma integrada.

Os metais no solo existem em várias frações, incluindo íons metálicos livres ou complexos solúveis na solução do solo, íons metálicos adsorvidos em constituintes inorgânicos do solo, metais ligados a compostos orgânicos, na forma de compostos precipitados ou insolúveis, e metais incorporados na estrutura cristalina de minerais (ALVARENGA, 2009; LANEIRO, 2012). A biodisponibilidade desses metais é influenciada por uma série de fatores, que incluem:

- **Tipo de Solo e Envelhecimento:** As propriedades físicas e químicas dos diferentes tipos de solo influenciam a biodisponibilidade de metais pesados. Fatores como pH do solo, conteúdo mineral e o processo de envelhecimento dos metais no solo são cruciais. Por exemplo, a biodisponibilidade de metais pode diminuir com o tempo após sua entrada no solo, um processo conhecido como envelhecimento (THUNG; SUN; SHAN, 2019);
- **pH do Solo:** Conforme mencionado anteriormente, o pH afeta a solubilidade dos metais e a carga das partículas do solo, influenciando a adsorção e a disponibilidade de metais para as plantas. Um aumento do pH, por exemplo, pode diminuir a atividade de íons livres em solução, devido ao aumento das cargas superficiais nos óxidos de ferro (Fe), alumínio (Al) e manganês (Mn), complexação pela matéria orgânica, ou precipitação (ADRIANO *et al.*, 2004; ALVARENGA, 2009);

- **Matéria Orgânica:** A matéria orgânica no solo pode formar complexos com metais, afetando sua mobilidade e biodisponibilidade. Grupos funcionais como carboxílicos, fenólicos e alcoólicos podem dissociar-se e aumentar a afinidade para cátions metálicos, formando quelatos (ADRIANO *et al.*, 2004; ALVARENGA, 2009). Esta interação é crucial para a dinâmica dos metais no solo, pois altera a forma química em que estão presentes, influenciando diretamente sua absorção pelas plantas;
- **Minerais de Argila e Óxidos/Hidróxidos de Fe/Mn/Al:** Estes componentes do solo podem adsorver metais, afetando sua disponibilidade. A adsorção pode ser específica, envolvendo a formação de ligação química, ou não-específica, através de atração eletroestática (permuta catiônica) (ADRIANO *et al.*, 2004; ALVARENGA, 2009). Esta interação é fundamental para entender a retenção e mobilidade dos metais no solo;
- **Potencial Redox:** O estado redox do solo pode influenciar a forma química dos metais e, conseqüentemente, sua biodisponibilidade. Condições redutoras ou oxidantes podem alterar a valência dos metais, modificando sua solubilidade e interações com outros componentes do solo;
- **Concentração de Sais e Agentes Complexantes:** A presença de sais e agentes complexantes pode alterar a mobilidade dos metais, facilitando ou dificultando sua absorção pelas plantas. Estes agentes podem formar complexos solúveis com os metais, aumentando sua disponibilidade ou, alternativamente, competir com os metais por sítios de adsorção, reduzindo sua disponibilidade (THUNG; SUN; SHAN, 2019);
- **Teor de cátions e ânions da solução do solo:** A composição iônica da solução do solo pode influenciar a biodisponibilidade dos metais, através de processos de competição iônica ou alteração das constantes de equilíbrio das reações de transferência dos metais entre as diferentes fases (ALVARENGA, 2009);
- **Formas de Ocorrência de Metais Pesados:** Diferentes formas químicas dos metais pesados, resultantes de processos como adsorção, complexação e lixiviação, possuem variadas estabilidades químicas, influenciando diretamente sua biodisponibilidade e toxicidade. Por exemplo, a biodisponibilidade do cádmio no solo é significativamente afetada pelo seu conteúdo solúvel em ácido fraco (THUNG; SUN; SHAN, 2019);
- **Ingestão Alimentar e Estado Nutricional:** O estado nutricional e alimentar humano também desempenha um papel na biodisponibilidade de metais pesados, como observado por THUNG; SUN; SHAN (2019). A interação dos metais pesados

ingeridos com outros alimentos pode alterar sua biodisponibilidade. Por exemplo, o pH do estômago humano varia com o estado alimentar, afetando a solubilidade dos metais pesados no sistema digestivo.

Estes fatores interagem entre si e com as propriedades específicas dos metais e das plantas, resultando em uma complexa rede de influências que determina a biodisponibilidade dos metais no solo. Por exemplo, a capacidade das plantas de absorver metais varia significativamente, dependendo de sua seletividade e dos mecanismos de tolerância desenvolvidos, que podem incluir a exsudação de ácidos orgânicos pelas raízes, alterações na permeabilidade da parede celular, sequestro de metais em vacúolos, entre outros (ALVARENGA; ARAÚJO; SILVA, 1998).

4.3. Vias de exposição ao contaminante no solo

As vias de exposição aos contaminantes, como os metais presentes no solo, são múltiplas e variam de acordo com os diferentes receptores no ambiente. A seguir, discorre-se sobre as principais vias de exposição para cada receptor.

- **Ser Humano e Organismos Superiores:** Os seres humanos podem ser expostos a metais no solo através da ingestão direta de solo contaminado (geofagia), ingestão de alimentos cultivados em solos contaminados, inalação de poeira e partículas do solo, e dermalmente durante o contato com o solo;
- **Animais de Pasto:** Os animais de pasto estão expostos principalmente através da ingestão de vegetação contaminada e do solo diretamente. A transferência de metais do solo para a vegetação é um fator crítico aqui, e esta transferência é afetada por fatores como o tipo de solo, o tempo de contato do contaminante com o solo e a espécie do vegetal (TELHADO *et al.*, 2010).
- **Invertebrados:** Os invertebrados, como as minhocas, são expostos aos metais principalmente através do solo que ingerem. A biodisponibilidade dos metais para esses organismos depende da fase aquosa do solo e dos processos de sorção e transferência de massa;
- **Microrganismos do Solo:** Os microrganismos são expostos aos metais no solo através do contato direto com a fase sólida e líquida do solo. A biodisponibilidade dos metais para os microrganismos é afetada pelo tamanho dos poros do solo e pela capacidade dos microrganismos de acessar os metais na fase aquosa externa;

- **Vegetação:** A vegetação é exposta aos metais no solo principalmente através das raízes. A biodisponibilidade dos metais para as plantas é influenciada pela composição iônica da solução do solo, pH, matéria orgânica e outros fatores que afetam a mobilidade dos metais no solo;
- **Cadeia Alimentar:** A exposição através da cadeia alimentar ocorre quando os contaminantes são transferidos de um organismo para outro. Por exemplo, os metais podem acumular-se em invertebrados que são, por sua vez, consumidos por animais superiores, incluindo seres humanos. A biodisponibilidade dos metais em cada nível trófico é influenciada por todos os fatores mencionados acima, além das interações específicas entre as espécies.

4.4.Métodos para a Obtenção da Biodisponibilidade de Metais no Solo

A avaliação da biodisponibilidade é um aspecto crucial na compreensão da dinâmica de contaminação de metais no solo. Esta avaliação é realizada através de uma variedade de métodos, que podem ser categorizados em métodos químicos e biológicos, cada um com suas especificidades e aplicações.

Diversos métodos químicos são utilizados para a avaliação do teor de metais, geralmente utilizando ensaios de lixiviação, conjugados a técnicas como a espectrofotometria de absorção atômica (ICP-OES e ICP-MS) ou a cromatografia iônica.

A difração de raios-X também desempenha um papel importante na identificação da forma mineral dos metais, oferecendo *insights* sobre sua estabilidade e reatividade (LANEIRO, 2012).

Além disso, métodos de extração química sequencial são empregados para estimar a fração de metais potencialmente biodisponíveis, utilizando diferentes agentes extratores para simular condições ambientais e biológicas específicas (HARMSSEN, 2007).

Contudo, esses métodos adotam uma abordagem empírica e proporcionam estimativas aproximadas da disponibilidade de metais no solo, os resultados podem variar consideravelmente de acordo com a técnica de extração empregada, o que limita sua capacidade de servir como uma medida direta da fração de metais no solo que está biodisponível (LANEIRO, 2012).

Por outro lado, os métodos biológicos fornecem uma visão mais integrada e realista da biodisponibilidade de metais no solo. Estes métodos envolvem a exposição de organismos vivos ao solo contaminado ou a seus eluatos, avaliando a absorção, transformação ou degradação dos metais (SEMPLE *et al.*, 2004).

Os ensaios biológicos podem ser divididos em dois grupos: *in vivo* e *in vitro*, sendo que o primeiro envolve o uso de organismos vivos, que são fundamentais para entender como os contaminantes interagem com sistemas biológicos complexos. Estes ensaios podem fornecer informações valiosas sobre a absorção, distribuição, metabolismo e excreção de metais em organismos.

Já os ensaios *in vitro*, que são realizados em ambiente controlado fora de um organismo vivo, como em placas de Petri ou tubos de ensaio, oferecem uma alternativa para estudos de biodisponibilidade, sem a utilização de organismos vivos. Esses ensaios são úteis para investigar mecanismos específicos em um ambiente controlado e podem reduzir a necessidade de testes em animais a partir da reprodução do funcionamento digestivo de animais ou de órgãos específicos, como intestino e estômago.

Além disso, a fitoextração, que avalia a capacidade das plantas de absorver e acumular contaminantes, é uma técnica útil tanto para a avaliação da biodisponibilidade quanto para a remediação de solos contaminados (CHANG *et al.*, 2021).

A seguir, será apresentado uma visão geral dos principais métodos utilizados na pesquisa sobre biodisponibilidade de metais, destacando suas características e aplicações específicas.

4.4.1. Métodos Químicos

4.4.1.1.Extração em etapa única

Os métodos de extração em etapa única utilizam extratores específicos para determinar a quantidade de metal disponível para absorção por plantas ou outros organismos. Extratores como nitrato de sódio, ácido acético, ácidos orgânicos, cloreto de cálcio (CaCl_2), ácido dietilenotriaminopentacético (DTPA) e ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) são empregados em procedimentos de extração de solo para avaliar a fitodisponibilidade. Hammer & Keller (2002) destacam o uso desses extratores em análises de solo realizadas em uma única etapa. A solubilidade de metais pesados em diferentes extratores é influenciada

pelas propriedades físico-químicas do solo, como pH, matéria orgânica e capacidade de troca catiônica, conforme observado por Wang *et al.* (2021).

Além disso, a metodologia de extração única é reconhecida por sua simplicidade e custo-benefício em comparação com outros métodos de extração. Frequentemente, é utilizada juntamente com técnicas adicionais para proporcionar um comparativo. Por exemplo, Ma T. *et al.* (2022) demonstraram que a extração única utilizando EDTA ou ácido acético permite estabelecer um paralelo com a extração sequencial BCR (European Community Bureau of Reference), desenvolvido pelo Gabinete de Referência da Comunidade Europeia, identificando o teor extraível correspondente às duas primeiras frações do método BCR modificado para a maioria dos metais analisados.

É crucial enfatizar que a escolha do extrator pode influenciar significativamente os resultados. Um estudo que comparou o método baseado na rizosfera com métodos de extração utilizando DTPA, EDTA, CaCl_2 e NaNO_3 para avaliar a biodisponibilidade de metais no solo para a cevada indicou que nenhum dos extratores refletiu precisamente a absorção de níquel pelas plantas, conforme reportado por Feng *et al.* (2005). Da mesma forma, Waris *et al.* (2021) observaram que as concentrações totais de metais extraíveis variaram para cobalto, cobre e zinco quando utilizando três métodos de extração distintos, evidenciando a variabilidade nos resultados obtidos através de diferentes abordagens de extração.

4.4.1.2.Extração Sequencial

A extração sequencial é um método que permite a separação e quantificação de metais em diferentes frações do solo, fornecendo uma visão detalhada sobre sua mobilidade e biodisponibilidade (THUNG; SUN; SHAN, 2019).

Este método é particularmente importante para identificar a forma e a disponibilidade dos metais. Existem diversos tipos de extração sequencial, que podem ser modificados para melhor adaptação a depender das características do solo ou do metal analisado, no entanto, entre os métodos mais difundidos estão o de Tessier e o BCR, cada um com suas características distintas.

4.4.1.2.1. Tessier

Desenvolvido por Tessier em 1979, este método é pioneiro na especificação de metais particulados em diferentes frações. O procedimento envolve a separação dos metais em cinco

frações distintas: trocável, ligado a carbonatos, ligado a óxidos de Fe-Mn, ligado à matéria orgânica e residual. Cada fração representa uma forma específica em que os metais podem estar presentes no solo, oferecendo insights sobre sua mobilidade e potencial biodisponibilidade (TESSIER, 1979).

4.4.1.2.2. *European Community Bureau of Reference (BCR)*

O método BCR foi desenvolvido pelo Gabinete de Referência da Comunidade Europeia para harmonizar os procedimentos de análise de metais no solo através da padronização da técnica de extração sequencial.

Esse método divide os metais-traço em quatro grupos: frações associadas a carbonatos, óxidos de Fe e Mn, matéria orgânica e sulfetos, além de uma fração residual. As três primeiras frações representam as frações potencialmente disponíveis que podem ser liberadas sob flutuações físico-químicas da coluna de água (DELGADO *et al.*, 2023).

4.4.1.3. *Diffusive Gradients in Thin Films (DGT)*

A técnica de Gradiente Difusivo em Filmes Finos (DGT, do inglês "Diffusive Gradients in Thin Films") é um método analítico avançado usado para a medição *in situ* de concentrações de várias substâncias, como metais, nutrientes e compostos orgânicos, em águas, solos e sedimentos.

O DGT atua baseando-se no princípio de difusão de analitos através de uma camada de gel difusor até um reservatório de captura ou ligante, onde os analitos são quimicamente retidos durante o período de implantação (Zhang *et al.*, 1998). A análise subsequente dos analitos retidos utiliza técnicas químicas analíticas, como espectrometria de massa, espectrofotometria de absorção atômica, ou cromatografia, para quantificar as concentrações dos analitos de interesse.

Essa técnica tem sido frequentemente utilizada para prever a disponibilidades de metais em plantas a partir do contato com solo agrícola contaminado, a exemplo de Tandy *et al.* (2011), que usou este método na previsão da biodisponibilidade de metais como cobre, zinco e fósforo em solos agrícolas, onde os métodos convencionais de extração e análises da solução do solo tiveram um desempenho insatisfatório. Além de Williams *et al.* (2014), em que a técnica também foi aplicada para estudar a mobilidade e biodisponibilidade de metais pesados

em solos, fornecendo informações sobre o comportamento de metais como arsênio, chumbo e ferro em rizosferas inundadas de arroz de várzea.

4.4.1.4. Comparação entre os métodos

A extração em etapa única é apreciada por sua simplicidade e eficiência econômica, permitindo uma rápida avaliação da biodisponibilidade imediata de metais no solo. Essa técnica é particularmente útil para análises de rotina e estudos em larga escala devido à sua adaptabilidade (Wang *et al.*, 2021). Contudo, sua principal limitação reside na possibilidade de o método não capturar todas as formas metálicas presentes no solo (Wang *et al.*, 2021).

Em contraste, a extração sequencial oferece uma análise mais detalhada, diferenciando os metais ligados a diversos componentes do solo e fornecendo informações sobre sua mobilidade e biodisponibilidade potencial (Basta *et al.*, 2005). Apesar de sua capacidade de fornecer uma compreensão abrangente da especiação de metais, a falta de padronização nos procedimentos pode comprometer a comparabilidade dos resultados entre diferentes estudos, afetando a reprodutibilidade e a confiabilidade do método (Basta *et al.*, 2005).

A técnica de DGT se destaca por sua capacidade de avaliar a biodisponibilidade de metais de maneira integrada ao longo do tempo, aproximando-se da absorção real de metais por plantas e outros organismos (Senila *et al.*, 2012). Essa abordagem proporciona uma visão mais realista da biodisponibilidade, embora exija equipamentos especializados e conhecimento técnico específico, o que pode limitar sua aplicabilidade em análises de rotina (Senila *et al.*, 2012).

A determinação precisa da biodisponibilidade de metais no solo por métodos químicos é influenciada por diversos fatores, incluindo as características específicas do solo, as condições ambientais e a natureza dos metais em questão. Um dos maiores desafios é evitar a superestimação da biodisponibilidade, que pode ocorrer devido à incapacidade desses métodos de replicar as condições específicas enfrentadas pelos organismos no ambiente contaminado.

A escolha do método mais apropriado deve, portanto, ser guiada por uma compreensão profunda dos objetivos da pesquisa, das limitações dos métodos disponíveis e da necessidade de dados precisos e relevantes para avaliar a contaminação por metais no solo.

4.4.2. Métodos biológicos

4.4.2.1. Ensaaios *in vivo*

Os ensaios *in vivo* são realizados utilizando modelos animais para avaliar a biodisponibilidade de metais no solo. Esses ensaios são considerados o método mais confiável para esta avaliação, pois simulam a exposição real de organismos vivos aos metais.

Diversos tipos de animais podem ser utilizados para realização de ensaios *in vivo*, como roedores, cães, coelhos, primatas e suínos. No entanto, alguns animais como os primatas, que seriam a primeira escolha para esse estudo devido as suas características fisiológicas muito semelhante aos humanos, não são utilizados devido a custos proibitivos.

Juhasz *et al.* (2007) utilizaram ensaios com suínos para determinação da biodisponibilidade de arsênio em 12 tipos de solos contaminados, devido a característica dos suínos imaturos de serem semelhantes aos humanos em relação a desenvolvimento ósseo, necessidades nutricionais e metabolismo mineral e do tamanho desses animais serem semelhantes a crianças humanas, que são a faixa etária com maior risco de ingestão acidental de solo (Rimondi *et al.*, 2021).

Outro exemplo é o estudo de Zheng *et al.* (2022), que utilizaram ratos para determinar a biodisponibilidade relativa de arsênio em vegetais folhosos, demonstrando a eficácia desse método em refletir a absorção de metais por organismos vivos.

Esses estudos demonstram a relevância dos ensaios *in vivo* na avaliação precisa da biodisponibilidade de metais, considerando a complexidade biológica dos organismos.

4.4.2.2. Ensaaios *in vitro*

Os ensaios *in vitro* são métodos laboratoriais essenciais para avaliar a biodisponibilidade de metais no solo, simulando as condições fisiológicas humanas sem o uso de organismos vivos. Esses ensaios são projetados para estimar a fração de contaminantes que é solúvel e bioacessível, especialmente no trato gastrointestinal humano. Dentre os principais ensaios *in vitro* utilizados, destacam-se:

4.4.2.2.1. *Physiologically Based Extraction Test (PBET)*

O PBET é um método que simula as condições do trato gastrointestinal humano para avaliar a bioacessibilidade de contaminantes no solo. Shentu *et al.* (2023) utilizaram o PBET para

estudar a bioacessibilidade de metais pesados em solos de locais industriais abandonados. Este método é reconhecido por sua capacidade de replicar as condições fisiológicas humanas, fornecendo uma estimativa realista da fração de metais que é efetivamente absorvível pelo organismo humano.

4.4.2.2.2. *In Vitro Gastrointestinal (IVG)*

O método IVG é uma técnica *in vitro* que também simula as condições do trato gastrointestinal humano. Este método é usado para estimar a fração de contaminantes no solo que é solúvel no ambiente gastrointestinal e, portanto, potencialmente disponível para absorção. Zheng *et al.* (2022) mencionam o uso do IVG como um dos métodos comparados em seu estudo sobre a bioacessibilidade de arsênio.

4.4.2.2.3. *Synthetic Biofluids Reactivity Comparison (SBRC)*

O SBRC é um teste que utiliza fluidos bio-sintéticos para simular a solubilidade de contaminantes no trato gastrointestinal. Este método é útil para avaliar a bioacessibilidade de metais em solos, fornecendo informações importantes sobre a fração de contaminantes que podem ser absorvidos pelo organismo humano.

4.4.2.2.4. *Unified BARGE Method (UBM)*

O UBM é um método padronizado desenvolvido pelo *Bioaccessibility Research Group of Europe* (BARGE). Este teste é projetado para avaliar a bioacessibilidade de contaminantes no solo, utilizando um protocolo unificado que simula as condições do trato gastrointestinal humano. O UBM é reconhecido por sua abordagem padronizada, o que facilita a comparação de resultados entre diferentes estudos e locais.

4.4.2.3. Comparação entre os métodos

Apesar de fornecerem dados precisos e relevantes, os ensaios *in vivo* são complexos, caros e levantam questões éticas. Harmsen (2007) ressalta que, embora esses ensaios sejam o padrão-ouro para determinar a biodisponibilidade, eles são desafiadores devido à sua natureza intrusiva e às implicações éticas relacionadas ao uso de animais em pesquisas.

No entanto, apesar dos ensaios *in vitro* serem práticos, econômicos e evitarem questões éticas, eles podem não refletir totalmente a complexidade do metabolismo e da interação dos metais em um organismo vivo.

Ambos os tipos de ensaios apresentam vantagens e desvantagens distintas na avaliação da biodisponibilidade de metais no solo. Conforme proposto por Harmsen (2007), uma abordagem complementar e integrada pode ser altamente eficaz.

Inicialmente, os ensaios *in vitro* podem ser utilizados como uma ferramenta de triagem para avaliar a potencial biodisponibilidade dos metais, fornecendo uma visão inicial da solubilidade e reatividade dos contaminantes no solo. Posteriormente, os ensaios *in vivo* podem ser empregados para estudos mais detalhados, replicando as condições reais de exposição e permitindo uma compreensão mais aprofundada dos riscos.

Além disso, a validação e calibração dos ensaios *in vitro* podem ser realizadas utilizando ensaios *in vivo*, garantindo que os resultados obtidos nos ensaios *in vitro* se aproximem das condições encontradas nos organismos afetados. Essa abordagem não apenas aprimora a precisão das avaliações de risco, mas também minimiza o uso de organismos vivos, promovendo uma pesquisa mais ética e sustentável.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia do presente estudo baseia-se na busca em diferentes bases acadêmicas tais como *Web of Science*, *Scopus* e *Science Direct* por artigos científicos voltados para os temas:

- Biodisponibilidade de metais no solo;
- Métodos para avaliação da contaminação do solo por metais;
- Avaliação de risco à saúde humana em solos contaminados por metais.

As buscas por materiais científicos para a elaboração da revisão bibliográfica se concentraram em resultados publicados a partir do ano de 2015, a fim de compilar o que há de mais atual dentro do tema. Exceto para a conceituação de termos importantes para a construção do trabalho, em que as pesquisas se basearam tanto em artigos mais recentes, quanto nos artigos semanais a respeito do assunto.

As palavras-chaves mais utilizadas nas buscas foram em inglês, sendo elas:

Bioavailability, health risk assessment, risk assessment, soil pollution, soil contamination, bioaccessibility, metals, heavy metals.

Os resultados foram classificados por relevância e, no caso de assuntos mais abrangentes, como o conceito de biodisponibilidade, não foi feita especificação de data para os resultados na busca por se tratar de buscas por referências consolidadas, sendo selecionados títulos mais amplos ou que se relacionassem a obtenção da biodisponibilidade em contaminação no por metais no solo.

A exibição de resultados quando inseridas até quatro palavras-chave na busca do Science Direct, base mais utilizada, foi na casa de milhares de artigos, destes milhares, a primeira triagem realizava-se pelos títulos exibidos na primeira página, sendo selecionados aqueles que apresentassem pelo menos duas das palavras-chave pesquisadas e/ou mais se aproximava do tema pesquisado. Como uma terceira triagem, foram lidos os resumos dos artigos selecionados a fim de entender a dinâmica do trabalho. Deu-se preferência para utilização neste trabalho aquelas referências que apresentavam algum experimento laboratorial.

Ademais, os artigos resultados das buscas apresentam vastas referências bibliográficas no tema de biodisponibilidade/bioacessibilidade de metais, por tanto, alguns autores e títulos citados também foram usados como direcionamento das pesquisas.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta pesquisa destacou um dilema central na definição e obtenção da biodisponibilidade de metais, focando primariamente na matriz ambiental do solo. Contudo, essa problemática se estende a outras matrizes, incluindo sedimentos, águas subterrâneas e superficiais.

Observou-se que, apesar dos esforços contínuos para disseminar o conceito e a relevância da determinação da biodisponibilidade de metais, bem como dos progressos científicos na medição desse parâmetro, prevalecem técnicas que podem superestimar a biodisponibilidade no solo, destacando-se a prática de basear a biodisponibilidade meramente na concentração total do metal na amostra.

Para capturar o estado atual do estudo sobre biodisponibilidade de metais, é essencial examinar as abordagens metodológicas prevalentes na literatura científica recente. A Tabela 1 reúne uma síntese dos estudos e artigos revisados, enfatizando aspectos-chave na avaliação da biodisponibilidade, seguindo alguns requisitos:

- Priorização de estudos publicados nos últimos dez anos, garantindo uma visão atualizada das pesquisas mais recentes na área;
- Utilização das mesmas palavras-chave empregadas no levantamento bibliográfico inicial, assegurando consistência e comparabilidade na seleção dos estudos;
- Inclusão de investigações que abrangem tanto o solo quanto o sedimento como matrizes de estudo, dada a similaridade dessas matrizes sólidas e a aplicabilidade dos métodos de análise da biodisponibilidade entre ambas.

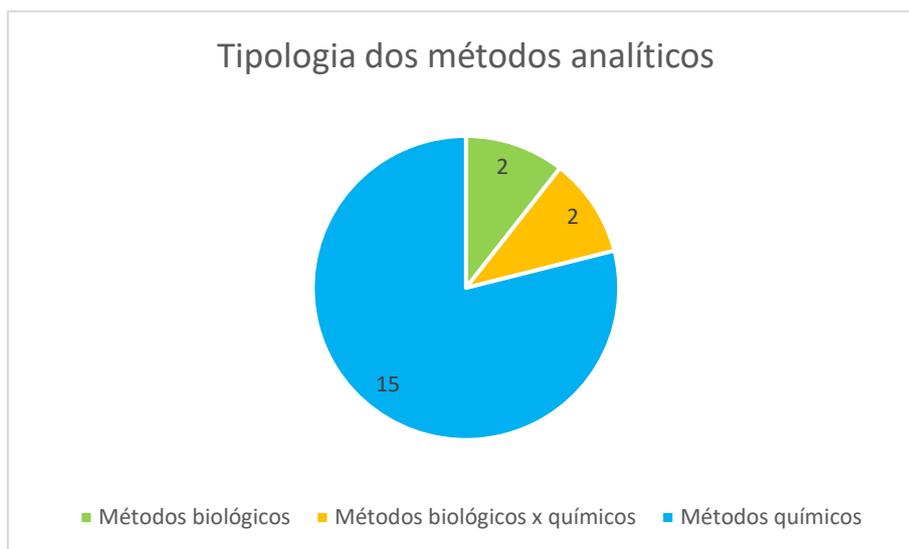
Tabela 1 – Resumo das principais referências utilizadas

Autor	Ano	Matriz	Impactado por	Área de estudo	Método	Contaminantes
PEREIRA <i>et al.</i>	2023	Sedimento	Estuário	Karnataka, Índia	Extração sequencial de acordo com Tessier	Co, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn
LIU <i>et al.</i>	2023	Solo aluvial	Atividade industrial	Shaanxi, China	Extração sequencial	As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn
WIJAYAWARDE NA <i>et al.</i>	2023	Solo	Amostra experimental	China	Modelos de camundongos	As e Pb
MA <i>et al.</i>	2023	Solo	Escória pirometalúrgica	Sudoeste da China	Extração sequencial de acordo com Tessier	As e Cr
YANG <i>et al.</i>	2022	Solo	Atividade industrial	Changchun, China	Extração sequencial	As, Cd, Hg, Pb
MA P. <i>et al.</i>	2022	Solo	Mineração	Maoming, China	Extração sequencial de acordo com Tessier	As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn
SOVA BARIK <i>et al.</i>	2022	Sedimento de lagoa	Descarga de rio	Costa leste da Índia	Extração sequencial BCR	Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn
XU <i>et al.</i>	2023	Sistema solo - gengibre	Agricultura	Shandong, China	Extração com ácido dietilenotriaminopentaacético (DTPA) e ácido nítrico (HNO ₃)	As, Cr, Cd e Pb
ALY-ELDEEN <i>et al.</i>	2023	Sedimento	Drenagem doméstica, industrial e agrícola	Lago El-Burullus, Egito	Extração sequencial de acordo com Tessier	Fe, Cd, Cu, Cr,
LIU <i>et al.</i>	2021	Sedimento	Drenagem doméstica, industrial e agrícola	Rio Hangbu – Fengle, China	Uso combinado do gradiente difusivo em filmes finos (DGT), extração sequencial (BCR), e teste de extração de base fisiológica (PBET).	Cr, Cu, Cd, Pb e Zn
ZHENG <i>et al.</i>	2022	Sistema solo - vegetais	Agricultura	Guangxi, China	<i>In vitro</i> pelo método PBET e <i>in vivo</i> pelo modelo do camundongo	As

Autor	Ano	Matriz	Impactado por	Área de estudo	Método	Contaminantes
QIANA <i>et al.</i>	2024	Solo	Atividades industriais	Fujian e Hebei, China	Simulação gastro-intestinal utilizando PBET	Cr
XU e FU	2022	Solo	Fundições de Pb/Zn	Hunan, China	Teste com 7 extratores químicos diferentes (sais neutros, ácidos fortes e extratores orgânicos)	Cd, Cu, Mn, Pb e Zn
ZHANG <i>et al.</i>	2018	Solo	Agricultura	Sihui e Shunde, China	Extração sequencial	As, Cu, Hg, Mn, Ni e Pb
VÁZQUEZ; PÉREZ; SEGADE	2016	Sistema solo-videira	Agricultura (vínica)	Ourense, Espanha	Extração etapa única e extração sequencial (BCR)	Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Zn e Pb
MA <i>et al.</i>	2022	Solo	Amostra experimental	Liaoning, China	Extração etapa única, extração sequencial, gradientes difusivos em filmes finos (DGT) e métodos bioindicadores	Cd
LI <i>et al.</i>	2024	Sedimento	Agricultura e indústria	China	Extração sequencial (BCR modificado)	Cu, Cr, Ni, Pb e Zn
LIANG <i>et al.</i>	2023	Sedimento	Drenagem doméstica, industrial e agrícola	Rio Yangtze, China	Extração sequencial (BCR modificado) e DGT	Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn
RODRIGUEZ <i>et al.</i>	2016	Solo	Mineração	Almaden, Espanha	Teste com 3 extratores diferentes (sais neutros e extratores orgânicos)	Hg

A análise da tabela resumida, que destaca os principais estudos sobre a biodisponibilidade de metais, revela uma tendência predominante no uso de métodos químicos, conforme ilustrado na Figura 2. Dos 19 estudos examinados, 15 empregam técnicas químicas, enquanto apenas dois recorrem a métodos biológicos, e outros dois comparam abordagens químicas e biológicas.

Figura 2 – Tipologia dos métodos analíticos empregados na análise da biodisponibilidade



A avaliação detalhada sobre as técnicas específicas empregadas (Figura 3), mostra que a extração sequencial é a mais recorrente, aplicada em 13 estudos. Segue-se a extração química em etapa única, mencionada em quatro ocasiões. Métodos biológicos, como modelos *in vivo* em camundongos, DGT e PBET, são utilizados menos frequentemente, cada um em duas citações, e o bioindicador é citado uma única vez. Nota-se que a soma dos métodos excede o número total de artigos consultados devido a alguns estudos empregarem múltiplas técnicas de forma comparativa.

Figura 3 – Tipologia dos métodos analíticos empregados na análise da biodisponibilidade



* Somatória maior que o número de artigos consultados devido a utilização de múltiplas metodologias

Embora os artigos selecionados representem as contribuições mais atuais, majoritariamente publicados entre 2022 e 2024, a extração sequencial destaca-se como a técnica mais adotada para determinar a biodisponibilidade. Esta abordagem, especialmente quando baseada na metodologia de Tessier, considera biodisponíveis as somas das frações F1, F2 e F3 (LIU *et al.*, 2023).

Contudo, como discutido previamente, métodos de extração química podem não replicar adequadamente as condições enfrentadas pelos organismos em contato com solos contaminados, possivelmente levando a uma superestimação da concentração biodisponível dos metais. Ademais, a complexidade inerente aos sistemas de solo, influenciada por variáveis como pH, potencial redox e conteúdo orgânico, pode impactar significativamente a mobilidade e a biodisponibilidade dos metais, aspectos que podem não ser plenamente capturados pela extração sequencial.

Portanto, apesar de a extração sequencial oferecer *insights* valiosos sobre as formas químicas dos metais presentes no solo, suas limitações em simular as condições reais de exposição dos organismos aos solos contaminados questionam sua adequação e precisão como método de determinação da biodisponibilidade.

A comparação das metodologias, como detalhado na Tabela 2, fornece uma visão abrangente das características principais de cada técnica e sua eficácia na obtenção da biodisponibilidade, destacando a diversidade de abordagens disponíveis e identificando aquelas que oferecem resultados mais robustos e realistas.

Tabela 2 – Resumo das principais metodologias utilizadas na obtenção da biodisponibilidade

Método	Princípio básico	Tipo de análise	Sensibilidade e precisão	Custo Operacional	Aplicabilidade	Limitações	Vantagens	Relevância para o estudo da biodisponibilidade
Extração em etapa única	Consiste em uma única etapa de extração química, podendo-se utilizar diversos extratores visando solubilizar os metais presentes no solo	<i>In vitro</i>	Moderada a alta	Baixo a moderado	Análise quantitativa e qualitativa de metais	A falta de separação de fases e o uso de diferentes extratores podem dificultar a interpretação dos resultados e a quantificação precisa dos metais	Procedimento mais rápido e simplificado	Importante para análise quantitativa e qualitativa, mas limitado para biodisponibilidade
Extração Sequencial	Utiliza diferentes reagentes para extrair metais em fases específicas do solo.	<i>In vitro</i>	Alta	Moderado	Amostras de solo variadas	Pode alterar formas dos metais e não capturar todas as suas formas. Determina as frações potencialmente disponíveis com base nas condições físico-químicas do meio	Detalhado, separa metais por fases	Entendimento da mobilidade dos metais
DGT	Consiste em um dispositivo que possui uma membrana de difusão, um gel de ligação e um coletor de metal. Os íons metálicos presentes no solo difundem-se através da membrana e são retidos no gel.	<i>In situ</i>	Alta	Moderado	Estudos de impacto ambiental e toxicológico	Pode subestimar a biodisponibilidade de metais em solos altamente complexos ou com características particulares, como pH extremo, e requer calibração específica para cada tipo de solo e metal de interesse.	Fornecer uma medida direta e <i>in situ</i> da concentração de metais disponíveis no solo.	Importante na avaliação dos impactos ecológicos devido a sua capacidade de simular a absorção de metais pelas plantas e outros organismos
Ensaio <i>In Vivo</i>	Testes em organismos vivos para avaliar absorção, metabolismo e toxicidade.	<i>In vivo</i>	Variável	Alto	Estudos de impacto ambiental e toxicológico	O uso de animais levanta preocupações éticas e regulamentações de bem-estar, complexidade e potencial imprecisão na extrapolação de resultados para humanos ou outros organismos alvo	Reflete a biodisponibilidade real	Avaliação de riscos à saúde

Método	Princípio básico	Tipo de análise	Sensibilidade e precisão	Custo Operacional	Aplicabilidade	Limitações	Vantagens	Relevância para o estudo da biodisponibilidade
PBET	Simula condições gastrointestinais para estimar biodisponibilidade a partir da ingestão de solo.	<i>In vitro</i>	Moderada	Baixo a moderado	Avaliação de riscos à saúde humana	Limitado às condições do trato gastrointestinal simulado	Simula exposição humana	Entendimento da biodisponibilidade via ingestão
IVG	Simula o trato gastrointestinal (GI) para avaliar biodisponibilidade.	<i>In vitro</i>	Moderada a alta	Baixo a moderado	Avaliação de riscos à saúde humana	Não abrange todos os cenários de exposição	Fornecer dados sobre biodisponibilidade no trato GI	Avaliação da exposição humana via ingestão
SBRC	Usa água sintética para lixiviar metais do solo.	<i>In vitro</i>	Moderada	Baixo	Estudos de lixiviação e mobilidade	Não simula completamente condições naturais	Simples e rápido	Avaliação do potencial de mobilidade dos metais
UBM	Método padronizado para avaliar biodisponibilidade em solos.	<i>In vitro</i>	Alta	Moderado	Avaliação de riscos à saúde humana	Pode não ser aplicável a todos os tipos de solo	Padronizado e abrangente	Avaliações de risco e políticas de remediação

Durante o levantamento bibliográfico, foi possível observar a diversidade de métodos para determinar a biodisponibilidade, sendo que a maioria permite a utilização conjugada com outros, como é o caso dos ensaios biológicos que demandam um ensaio químico para a detecção das concentrações do metal analisado.

Adicionalmente, entre os ensaios *in vivo* e *in vitro*, é viável utilizar um ensaio *in vivo* para validar e calibrar um ensaio *in vitro*. Essa relação bem estabelecida pode ser empregada para a determinação do metal de interesse, mantendo a efetividade e coerência dos resultados sem a necessidade de realizar um número maior de ensaios *in vivo*, que possuem custos elevados e questões éticas envolvidas devido ao uso de animais.

Estudos como o de Li *et al.* (2019), que utilizaram ensaios *in vivo* com modelos de ratos e suínos para a validação de ensaios *in vitro* como SBRC, UBM, IVG, DIN e PBET na determinação de As, Pb e Cd, obtiveram boas correlações *in-vivo/in-vitro* (IVV-IVT), especialmente para o As. Este fato é corroborado pelo estudo de Juhasz *et al.* (2007), que também obteve uma relação IVV-IVT favorável a partir da utilização do teste em suínos comparado ao teste *in vitro* PBET.

É inegável que os ensaios *in vitro* emergem como os mais promissores para a determinação da biodisponibilidade de metais no solo, ganhando notoriedade no estudo do tema. Contudo, a realização de mais pesquisas científicas é imperativa para obter as relações IVV-IVT para uma gama mais ampla de metais que são contaminantes comuns no solo.

Além disso, é crucial avançar os estudos para estabelecer a relação IVV-IVT em amostras contaminadas por múltiplos metais. Atualmente, essa análise tende a ser frágil, geralmente limitando-se à avaliação de metais de forma isolada, o que impede uma visão holística da amostra, frequentemente contaminada por vários metais. Isso aumenta a complexidade na obtenção de respostas, exigindo ensaios separados para avaliar cada metal, e desconsiderando a dinâmica da ação conjunta dos contaminantes no organismo afetado.

Ademais, é necessário um investimento por parte dos órgãos de autoridade ambiental, no aprimoramento/ criação de normas ambientais que se dedicam aos procedimentos e requisitos para avaliação de risco à saúde humana, incentivando a utilização de métodos mais fidedignos a realidade das reações de absorção de metais.

Harmsen (2007), cita a ISO/DIS 17402 (ISO/DIS, 2006) como um exemplo de diretriz a ser utilizada como um primeiro passo para a padronização da obtenção da biodisponibilidade, nessa norma são fornecidas orientações para selecionar métodos para avaliar a biodisponibilidade para diferentes espécies-alvo no que diz respeito a diversas classes de contaminantes.

Embora o processo de padronização não defina um método único como correto para o estudo da biodisponibilidade — dada a dependência de variáveis como o contaminante, o alvo e as propriedades do solo —, ele traz diretrizes importantes para a escolha do método e os requisitos mínimos necessários para uma estimativa adequadamente fundamentada da biodisponibilidade em avaliações de risco (HARMSSEN, 2007 e ISO/DIS, 2006).

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A presente monografia abordou a biodisponibilidade de metais no solo, destacando a complexidade e relevância do tema no gerenciamento de áreas contaminadas (GAC). Através de uma revisão da literatura com foco nas metodologias de análise, foi possível identificar os principais desafios e abordagens na análise de riscos ambientais associados à presença de metais no solo.

Os resultados obtidos reforçam a importância de considerar a biodisponibilidade dos metais nas avaliações de risco, uma vez que esta influencia diretamente a exposição humana e ecológica. Demonstrou-se que a aplicação de modelos precisos, seguros e democráticos para a obtenção da biodisponibilidade é uma ferramenta essencial para uma compreensão mais acurada dos riscos associados, permitindo uma gestão mais eficaz e sustentável das áreas impactadas.

Adicionalmente, este trabalho contribuiu para a discussão sobre a necessidade de desenvolver e padronizar metodologias aplicáveis de maneira consistente em diferentes contextos geográficos e tipos de solo, visando aprimorar as políticas públicas e as práticas de gestão ambiental. A integração entre conhecimento científico, tecnológico e práticas de gestão emerge como um caminho promissor para o enfrentamento dos desafios identificados.

Por fim, ressalta-se a importância de estudos futuros que explorem ainda mais as interações entre metais no solo e os fatores que influenciam sua biodisponibilidade, bem como o desenvolvimento de novas técnicas que democratizem o conceito e a utilização da biodisponibilidade como um parâmetro essencial nos estudos de GAC. Espera-se que as reflexões apresentadas neste trabalho possam servir de base para futuras pesquisas, constituindo um panorama atual do estado da arte nesta temática.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADRIANO, D. C.; WENZEL, W. W.; VANGRONSVELD, J.; BOLAN, N. S. Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. *Geoderma*, 122: 121-142, 2004.

ALVARENGA, P.; ARAÚJO, F.; SILVA, J. As plantas, os solos, os metais e a vida – Jogos Múltiplos. *Soquímica*, 71:13-14, 1998.

ALVARENGA, P. Utilização de Resíduos Orgânicos Biodegradáveis na Remediação de Solos Degradados por Atividades Mineiras. Tese de Doutorado em Engenharia do Ambiente, Instituto Superior de Agronomia - Universidade Técnica de Lisboa, 2009.

ALY-ELDEEN, M. A.; SHREADAH, M. A.; ABDEL GHANI, S. A. Distribution, bioavailability, and ecological risk assessment of potentially toxic heavy metals in El-Burullus Lake sediments, Egypt. *Marine Pollution Bulletin*, v. 191, 2023.

BALTAS, H.; SIRIN, M.; GÖKBAYRAK, E.; OZCELIK, A. E. A case study on pollution and a human health risk assessment of heavy metals in agricultural soils around Sinop province, Turkey. *Chemosphere*, v. 24, 2020.

BASTA, N. T.; RYAN, J. A.; CHANEY, R. L. Trace element chemistry in residual-treated soil: Key concepts and metal bioavailability. *Journal of Environmental Quality*, 34(1), 2005.

BHUIYAN, M. A.; PARVEZ, L.; ISLAM, M. A.; DAMPARE, S. B.; SUZUKI, S. Heavy metal pollution of coal mine-affected agricultural soils in the northern part of Bangladesh. *Journal of Hazardous Materials*, v. 173, n. 1-3, 2010.

CHANG, Q.; JI, W.; LU, Q.; XUE, J.; HUA, R.; WU, X. Bioavailability and toxicity of imazethapyr in maize plant estimated by four chemical extraction techniques in different soils. *Science of The Total Environment*, v. 801, 2021.

CHEN, H. Y.; TIAN, Y. X.; CAI, Y. X.; LIU, Q. Y.; MA, J.; WEI, Y.; YANG, A. F. A 50-year systemic review of bioavailability application in Soil environmental criteria and risk assessment. *Environmental Pollution*, v. 335, 2023.

DELGADO, J. F.; LIMA, L. S.; VIEIRA, K.; BAPTISTA NETO, J. A.; FONSECA, E. M. Extração sequencial BCR para frações geoquímicas e avaliação de Zn, Ni, Cd, Cu e Pb nos sedimentos costeiros no complexo portuário de Santos, sudeste do Brasil. *S&G*, v. 18, 2023.

EMBRAPA. Artigo: Por que o solo é tão importante quanto a água e o ar? 2000. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/57867457/artigo-por-que-o-solo-e-tao-importante-quanto-a-agua-e-o-ar#:~:text=A1%C3%A9m>. Acesso em: 10/10/2023.

FENG, M.; SHAN, X.; ZHANG, S.; WEN, B. A comparison of the rhizosphere-based method with DTPA, EDTA, CaCl₂, and NaNO₃ extraction methods for prediction of bioavailability of metals in soil to barley. *Environmental Pollution*, v. 137, n. 2, 2005.

FU, J.; ZHAO, C.; LUO, Y.; LIU, C.; KYZAS, G.; LUO, Y.; ZHAO, D.; AN, S.; ZHU, H. Heavy metals in surface sediments of the Jialu River, China: Their relations to environmental factors. *Journal Of Hazardous Materials*, v. 270, 2014.

GUERRA, M. B. B.; OLIVEIRA, C. DE; CARVALHO, M. R. DE; SILVA, A. O.; ALVARENGA, I. F. S.; BARBOSA, M. V.; FEITOSA, M. M.; PENIDO, E. S.; SANTOS, J. V. DOS; CARNEIRO, M. A. C.; BUNDSCHUH, J.; GUILHERME, L. R. G. Increased mobilization of geogenic arsenic by anthropogenic activities: The Brazilian experience in mining and agricultural areas. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, v. 33, 2023.

HARMSSEN, J. Measuring Bioavailability: From a Scientific Approach to Standard Methods. *Journal of Environmental Quality*, v. 36, 2007.

ISO/DIS 17402. Soil quality. Guidance for the selection and application of methods for the assessment of bioavailability of contaminants in soil and soil materials. ISO, Geneva, Switzerland, 2006.

JUHASZ, A. L.; SMITH, E.; WEBER, J.; REES, M.; ROFE, A.; KUCHEL, T.; SANSOM, L.; NAIDU, R. Comparison of in vivo and in vitro methodologies for the assessment of arsenic bioavailability in contaminated soils. *Environmental Pollution*, v. 153, n. 2, 2007.

KUMARI, M.; BHATTACHARYA, T. A review on bioaccessibility and the associated health risks due to heavy metal pollution in coal mines: Content and trend analysis. v. 46, 2023.

LANEIRO, C. Avaliação da biodisponibilidade de metais em Solos contaminados por atividades mineiras: Métodos químicos, bioquímicos e Ecotoxicológicos. Tese (Mestrado em Engenharia do Ambiente) - Instituto Politécnico de Beja, Escola Superior Agrária, Beja, 2012.

LI, HONG-BO; LI, MENG-YA; ZHAO, DI; LI, JIE; LI, SHI-WEI; XIANG, PING; JUHASZ, ALBERT L.; MA, LENA Q. Bioaccessibility of arsenic, lead, and cadmium in contaminated soils: Measurements and validations. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2019.

LI, ZHI; JIAO, WEI; LI, RUIPING; YU, ZIHAN; SONG, NINGNING; LIU, JUN; ZONG, HAIYING; WANG, FANGLI. Source apportionment and source-specific risk assessment of bioavailable metals in river sediments of an anthropogenically influenced watershed in China. *Science of The Total Environment*, v. 912, 2024.

LIANG, YUHAO; WANG, RUI; SHENG, G. DANIEL; PAN, LINHONG; LIAN, ERGANG; SU, NI; TANG, XILIANG; YANG, SHOUYE; YIN, DAQIANG. Geochemical controls on the distribution and bioavailability of heavy metals in sediments from Yangtze River to the East China Sea: Assessed by sequential extraction versus diffusive gradients in thin-films (DGT) technique. *Journal of Hazardous Materials*, v. 452, 131253, 2023.

LIU, B.; LUO, J.; JIANG, S.; WANG, Y.; LI, Y.; ZHANG, X.; ZHOU, S. Geochemical fractionation, bioavailability, and potential risk of heavy metals in sediments of the largest influent river into Chaohu Lake, China. *Environmental Pollution*, v. 290, 2021.

LIU, F.; WANG, X.; DAI, S.; ZHOU, J.; LIU, D.; HU, Q.; BAI, J.; ZHAO, L.; NAZIR, N. Impact of different industrial activities on heavy metals in floodplain soil and ecological risk assessment based on bioavailability: A case study from the Middle Yellow River Basin, northern China. *Environmental Research*, v. 235, 2023.

MA, PAN; TIAN, TIAN; DAI, ZHAOYI; SHAO, TINGYU; ZHANG, WEI; LIU, MINGDA. Assessment of Cd bioavailability using chemical extraction methods, DGT, and biological indicators in soils with different aging times. *Chemosphere*, 2022.

MA, T.; LUO, H.; HUANG, K.; TAO, X.; SUN, J.; LU, G. Hierarchical health risk assessment and influence factors of an ecological post-restoration oil shale mining area based on metal bioavailability. *Science of The Total Environment*, v. 821, 2022.

MA, YAOQIANG; LI, CHENCHEN; YAN, JIN; YU, HANJING; KAN, HUIYING; YU, WANQUAN; ZHOU, XINYU; MENG, QI; DONG, PENG. The release analysis of As and Cr metals in lead-zinc smelting slag: Mineralogical analysis, bioavailability and leachability analysis. *Environmental Research*, 2023.

MOULATLET, G. M.; YACELGA, N.; RICO, A.; MORA, A.; HAUSER-DAVIS, R. A.; CABRERA, M.; CAPPARELLI, M. V. A systematic review on metal contamination due to mining activities in the Amazon basin and associated environmental hazards. *Chemosphere*, v. 339, 2023.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL (NRC). *Bioavailability of Contaminants in Soils and Sediments: Processes, Tools and Applications*. National Academies Press: Washington, DC, 2002.

PARK, R.; BENA, J.; STAYNER, L.; SMITH, R.; GIBB, H.; LEES, P. Hexavalent Chromium and Lung Cancer in the Chromate Industry: A Quantitative Risk Assessment. *Risk analysis: an official publication of the Society for Risk Analysis*, 24, 2004.

PEREIRA, A.; LIMA, E.; SANTOS, A.; SOBRINHO, N. *Análise e monitoramento de metais pesados no solo*. 2015.

PEREIRA, J. G.; RAIKAR, S. S.; BHATTI, A. G.; FATARPEKAR, P. G.; NASNODKAR, M. R. Metal bioavailability, bioaccumulation, and toxicity assessment through sediment and edible biota from intertidal regions of the Aghanashini Estuary, India. *Marine Environmental Research*, v. 191, 2023.

RIMONDI, V.; COSTAGLIOLA, P.; LATTANZI, P.; CATELANI, T.; FORNASARO, S.; MEDAS, D.; ...; PAOLIERI, M. Bioaccessible arsenic in soil of thermal areas of Viterbo, central Italy: implications for human health risk. *Environmental Geochemistry and Health*, 44(2), 465-485, 2021.

RODRÍGUEZ, L.; ALONSO-AZCÁRATE, J.; GÓMEZ, R.; RODRÍGUEZ-CASTELLANOS, L. Comparison of extractants used for the assessment of mercury availability in a soil from the Almadén mining district (Spain). *Environmental Science and Pollution Research*, v. 24, n. 14, 2017.

SEMPLE, K.; DOICK, K.; JONES, K.; BURAUUEL, P.; CRAVEN, A.; HARMS, H. Peer Reviewed: Defining Bioavailability and Bioaccessibility of Contaminated Soil and Sediment is Complicated. *Environmental science & technology*, 38, 2004.

SENILA, M.; LEVEI, E. A.; SENILA, L. Evaluation of metal bioavailability to vegetables under field conditions using DGT, single extractions, and multivariate statistics. *Central European Journal of Chemistry*, 6(1), 2012.

SHENTU, J.; FANG, Y.; WANG, Y.; CUI, Y.; ZHU, M. Bioaccessibility and reliable human health risk assessment of heavy metals in typical abandoned industrial sites of southeastern China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 256, 2023.

SILVA, L.; OLIVEIRA, A.; SOUZA, J.; NETO, S.; COUTINHO, A. Poluição do solo por metais pesados: uma revisão de Literatura. *Congresso Internacional de Meio Ambiente e Sociedade*, 2019.

SOVA BARIK, S.; SINGH, R. K.; TRIPATHY, S.; FAROOQ, S. H.; PRUSTY, P. Bioavailability of metals in coastal lagoon sediments and their influence on benthic foraminifera. *Science of The Total Environment*, v. 825, 2022.

TANDY, S.; MUNDUS, S.; YNGVESSON, J.; BANG, T. C. D.; LOMBI, E.; SCHJØERRING, J. K.; ...; HUSTED, S. The use of DGT for prediction of plant available copper, zinc, and phosphorus in agricultural soils. *Plant and Soil*, 346(1-2), 167-180, 2011.

TANG, W.; SUN, L.; SHAN, B. Progresso da pesquisa sobre biodisponibilidade e biodisponibilidade de metais pesados no solo/sedimentos. *Journal of Environmental Engineering*, v. 13, n. 8, 2019.

TELHADO, M. C. S. C. L.; LEITE, S. G. F.; RIZZO, A. C. DE L.; REICHWALD, D.; CUNHA, C. D. DA. Avaliação da biodisponibilidade de contaminantes orgânicos em solo contaminado. *Série Tecnologia Ambiental, STA - 56. CETEM/MCT*, 2010.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, v. 51, n. 7, 1979.

VÁZQUEZ, FRANCISCO A.; PÉREZ CID, BENITA; RÍO SEGADE, SUSANA. Assessment of metal bioavailability in the vineyard soil-grapevine system using different extraction methods. *Food Chemistry*, v. 208, 2016.

XU, X.; WANG, J.; WU, H.; LU, R.; CUI, J. Bioaccessibility and bioavailability evaluation of heavy metal(loid)s in ginger in vitro: Relevance to human health risk assessment. *Science of The Total Environment*, v. 857, Part 2, 2023.

WANG, JUN-XIAN; XU, DA-MAO; FU, RONG-BING; CHEN, JIA-PENG. Bioavailability Assessment of Heavy Metals Using Various Multi-Element Extractants in an Indigenous Zinc Smelting Contaminated Site, Southwestern China. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, v. 18, n. 16, 8560, 2021.

WARIS, M.; KAZI, T. G.; BAIG, J. A. Evaluation and speciation of cobalt, copper, and zinc in saline soil by microwave-assisted single extraction. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 40(4), 2021.

WIJAYAWARDENA, M. A. A.; YAN, K.; LIU, Y.; NAIDU, R. Can the mouse model successfully predict mixed metal(loid)s bioavailability in humans from contaminated soils? *Chemosphere*, v. 311, 2023.

WILLIAMS, P. N.; SANTNER, J.; LARSEN, M.; LEHTO, N. J.; OBUGER, E.; WENZEL, W. W.; ...; ZHANG, H. Localized flux maxima of arsenic, lead, and iron around root apices in flooded lowland rice. *Environmental Science & Technology*, 48(15), 8498-8506, 2014.

YANG, Q.; ZHANG, L.; WANG, H.; DELGADO MARTÍN, J. Bioavailability and health risk of toxic heavy metals (As, Hg, Pb and Cd) in urban soils: A Monte Carlo simulation approach. *Environmental Research*, v. 214, Part 1, 2022.

ZHANG, H.; DAVISON, W.; KNIGHT, B.; MCGRATH, S. P. In situ measurements of solution concentrations and fluxes of trace metals in soils using DGT. *Environmental Science & Technology*, 32(5), 704-710, 1998.

ZHANG, JINGRU; LI, HUIZHEN; ZHOU, YONGZHANG; DOU, LEI; CAI, LIMEI; MO, LIPING; YOU, JING. Bioavailability and soil-to-crop transfer of heavy metals in farmland soils: A case study in the Pearl River Delta, South China. *Environmental Pollution*, v. 235, 2018.

ZHENG, X.; ZHANG, Z.; CHEN, J.; LIANG, H.; CHEN, X.; QIN, Y.; SHOHAG, M. J. I.; WEI, Y.; GU, M. Comparative Evaluation of In Vivo Relative Bioavailability and In Vitro Bioaccessibility of Arsenic in Leafy Vegetables and Its Implication in Human Exposure Assessment. *Journal of Hazardous Materials*, 423, 2022.