



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE  
OURO PRETO  
ESCOLA DE MINAS  
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA**



**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM EVOLUÇÃO CRUSTAL  
E RECURSOS NATURAIS**

---

**Geologia Ambiental e Conservação de Recursos Naturais  
Áreas Degradadas pela Indústria Mínero-Metalúrgica  
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**FITOEXTRAÇÃO DE METAIS DE ESPÉCIES FLORESTAIS  
NATIVAS PLANTADAS SOBRE REJEITO DE MINERAÇÃO  
DE FERRO**

Por

Adriana Pedrosa Diniz

Orientadora: Alessandra Rodrigues Kozovits

Coorientador: Cristiano de Carvalho Lana

Coorientadora: Mariangela Garcia Praça Leite

Ouro Preto – Agosto 2018



**FITOEXTRAÇÃO DE METAIS DE ESPÉCIES FLORESTAIS  
NATIVAS PLANTADAS SOBRE REJEITO DE MINERAÇÃO  
DE FERRO**

---





**FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO**

*Reitora*

Cláudia Aparecida Marliére de Lima

*Vice-Reitor*

Hermínio Arias Nalini Júnior

*Pró-Reitor de Pesquisa e Pós-Graduação*

Sérgio Francisco de Aquino

**ESCOLA DE MINAS**

*Diretor*

Issamu Endo

*Vice-Diretor*

Hernani Mota de Lima

**DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA**

*Chefe*

Luiz Antônio Rosa Seixas





EVOLUÇÃO CRUSTAL E RECURSOS NATURAIS





**CONTRIBUIÇÕES ÀS CIÊNCIAS DA TERRA – VOL 77**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**CURSO (SÉRIE) M, Nº 373**

**FITOEXTRAÇÃO DE METAIS DE ESPÉCIES FLORESTAIS NATIVAS  
PLANTADAS SOBRE REJEITO DE MINERAÇÃO DE FERRO**

**Adriana Pedrosa Diniz**

*Orientadora*

Alessandra Rodrigues Kozovits

*Coorientador*

Cristiano de Carvalho Lana

*Coorientadora*

Mariangela Garcia Praça Leite

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais do Departamento de Geologia da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto como Requisito Parcial para à obtenção do Título de Mestre em Ciências Naturais, Área de Concentração: Geologia Ambiental e Conservação de Recursos Naturais.

**OURO PRETO**

**2018**



Universidade Federal de Ouro Preto – <http://www.ufop.br>  
Escola de Minas - <http://www.em.ufop.br>  
Departamento de Geologia - <http://www.degeo.ufop.br/>  
Programa de Pós-Graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais  
Campus Morro do Cruzeiro s/n - Bauxita  
35.400-000 Ouro Preto, Minas Gerais  
Tel. (31) 3559-1600, Fax: (31) 3559-1606 e-mail: [pgrad@degeo.ufop.br](mailto:pgrad@degeo.ufop.br)

Os direitos de tradução e reprodução reservados.  
Nenhuma parte desta publicação poderá ser gravada, armazenada em sistemas eletrônicos, fotocopiada ou reproduzida por meios mecânicos ou eletrônicos ou utilizada sem a observância das normas de direito autoral.

D585f     Diniz, Adriana Pedrosa.  
          Fitoextração de metais de espécies florestais nativas plantadas sobre rejeito de mineração de ferro [manuscrito] Adriana Pedrosa Diniz. – 2018.  
          76 f.: il., color.; graf.; tabs.

          Orientadora: Profa. Dra. Alessandra Rodrigues Kozovits.  
          Coorientador: Prof. Dr. Cristiano de Carvalho Lana.  
          Coorientador: Profa. Dra. Mariângela Garcia Praça Leite.

          Dissertação (Mestrado)- Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Departamento de Geologia. Programa de Pós-Graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais.

          Área de concentração: Geologia Ambiental e Conservação de Recursos Naturais.

          1. Geologia ambiental. 2. Resíduos industriais – Aspectos ambientais. 3. Mata Atlântica- Conservação. I. Kozovits, Alessandra Rodrigues. II. Lana, Cristiano de Carvalho. III. Leite, Mariângela Garcia Praça. IV. Universidade Federal de Ouro Preto. V. Título.

CDU:504.5

[ficha@sisbin.ufop.br](mailto:ficha@sisbin.ufop.br)



## FICHA DE APROVAÇÃO

### DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**TÍTULO:** "FITOEXTRAÇÃO DE METAIS DE ESPÉCIES FLORESTAIS NATIVAS, PLANTADAS SOBRE REJEITO DE MINERAÇÃO DE FERRO".

**AUTOR:** Adriana Pedrosa Diniz

**ORIENTADOR:** Prof.ª Dr.ª Alessandra Rodrigues Kozovits

**DATA DA DEFESA:** 20 de agosto de 2018

**PRESIDENTE:** Prof.ª Dr.ª Alessandra Rodrigues Kozovits

### BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Robson José de Cássia Franco Afonso (UFOP)

Prof. Dr. Marcel Giovanni Costa França (UFMG)

Prof.ª Dr.ª Alessandra Rodrigues Kozovits (UFOP)

# DEDICATÓRIA

À minha família, que sempre me incentivou e vivenciou comigo a caminhada para a realização dos meus sonhos.



## Agradecimentos

---

Agradeço primeiramente à Deus por me conceder a vida, por mais esse sonho realizado, por ser o meu guia. A Ele toda honra e toda glória!

Agradeço aos meus pais, Geraldo e Márcia, por todo amor, carinho, por serem esses pais maravilhosos que nunca mediram esforços para a realização dos meus sonhos e por sempre me apoiarem! Agradeço também por ter me ajudado nos campos de Barra Longa. Vocês são incríveis, sou eternamente grata por tudo!

A minha irmã Ariane, por sempre me incentivar, apoiar, me escutar e dar sempre os melhores conselhos!

Ao meu marido Rafael por todo amor, paciência, incentivo, por apoiar as minhas escolhas e ser meu parceiro de vida!

A professora Alessandra, por todos os ensinamentos, orientação, por me mostrar como a botânica é fantástica! Por ser meu exemplo de professora e pesquisadora.

Aos professores Mariangela e Cristiano, por todo o ensinamento, orientação e contribuição nessa dissertação.

Ao Maurílio pelos ensinamentos, orientações e pela disposição em ajudar;

A Adriana Tropia pela auxílio e colaboração nessa dissertação;

A toda equipe do laboratório de geoquímica ambiental e geoquímica isotópica pela assistência nas análises;

Ao Zezé pela disponibilização do terreno para o plantio das mudas;

A Mércia pela receptividade e pela disposição em nos ajudar em Barra Longa;

A Carmélia pela ajuda na confecção dos mapas;

A Bruna e ao Luís pela ajuda nos campos;

A todos amigos pela incentivo e estarem sempre presentes;

A UFOP por toda contribuição em minha formação, tanto na graduação quanto na pós;

A CNPq pelo fornecimento da bolsa de mestrado;

A CAPES e FAPEMIG pelo auxílio financeiro na pesquisa.

A todos, meu muito obrigada!





# Sumário

---

<b>CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1. Apresentação .....	1
1.2. Localização da área.....	2
1.3. Objetivos .....	3
1.3.1. Objetivo geral .....	3
1.3.2. Objetivos específicos .....	4
<b>CAPÍTULO 2. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO .....</b>	<b>5</b>
2.1. Clima .....	5
2.2. Hidrologia .....	5
2.3. Geologia .....	6
2.4. Geomorfologia e solos .....	7
2.5. Vegetação .....	8
2.6. Uso e ocupação .....	10
2.7. O desastre do rompimento da barragem do fundão .....	11
<b>CAPÍTULO 3. ESTADO DA ARTE .....</b>	<b>15</b>
3.1. Áreas degradadas por rejeito de mineração: recuperação e impactos na perspectiva da vegetação.....	15
3.1.1. Mata Ciliar .....	15
3.1.2 Restauração: aspectos pedológicos .....	16
3.1.3 Espécies da Mata Atlântica selecionadas para o estudo .....	17
3.2. Análise foliar pela técnica de LA-ICP-MS .....	19
3.2.1. Considerações iniciais .....	19
3.2.2. Limitações do LA-ICP-MS .....	19
3.2.3 Descrição Instrumental .....	20
<b>CAPÍTULO 4: METODOLOGIA .....</b>	<b>23</b>

4.1. Levantamento de dados no campo .....	23
4.2. Plantio de mudas .....	23
4.3. Preparo dos padrões e das folhas para análise no LA-ICP-MS .....	24
4.3.1. Preparo dos padrões de matriz .....	24
4.3.2. Preparo das amostra foliares .....	25
4.4. Coleta e preparo dos substratos para análise no ICP-OES .....	26
4.4.1. Digestão Sequencial .....	26
4.4.2. Digestão Total .....	26
4.5. Calibração LA-ICP-MS .....	27
<b>CAPÍTULO 5: QUANTITATIVE ANALYSIS OF PLANT LEAF ELEMENTS USING THE LA-ICP-MS TECHNIQUE.....</b>	<b>31</b>
5.1. Introduction.....	31
5.2. Materials and methods.....	33
5.2.1. Preparation of matrix standards and plant material samples.....	33
5.2.2. Instrumental parameters.....	33
5.2.3. Accuracy assessment of standards.....	34
5.2.4. Analysis of <i>Eremanthus erythropappus</i> and <i>Copaifera langsdorffii</i> leaf samples.....	35
5.3. Results and discussion.....	35
5.3.1. Accuracy of standards.....	35
5.3.2. Analysis of elements in <i>Eremanthus erythropappus</i> leaf samples.....	38
5.3.3. Concentration of elements in veins and inter-veins.....	40
5.4. Conclusion .....	42
<b>CAPÍTULO 6: CONTAMINAÇÃO POR REJEITO DE MINÉRIO DE FERRO E SEUS EFEITOS SOBRE AS CONCENTRAÇÕES FOLIARES DE ELEMENTOS EM ESPÉCIES ARBÓREAS DE MATA ATLÂNTICA .....</b>	<b>43</b>
6.1. Introdução .....	43
6.2. Materiais e Métodos .....	44

6.2.1. Área de estudo .....	44
6.2.2. Plantio das mudas de espécies arbóreas nativas.....	46
6.2.3. Coleta de sedimento e análise da concentração de elementos.....	46
6.2.4. Concentração dos elementos químicos nas folhas .....	47
6.2.5. Fator de contaminação .....	48
6.2.6. Análise Estatística .....	49
6.3. Resultados .....	49
6.3.1. Caracterização dos substrato coletados .....	49
6.3.2. Concentração foliar dos elementos.....	52
6.4. Discussão .....	54
6.4.1. Caracterização dos substratos .....	54
6.4.2. Análise das mudas de Mata Atlântica .....	56
6.5 Conclusão .....	59
<b>CAPÍTULO 7: CONCLUSÃO .....</b>	<b>61</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>63</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>73</b>



## Lista de Figuras

---

<b>Figura 1.1</b> – Mapa de localização da bacia do rio Gualaxo do Norte e acesso à área de estudo.....	3
<b>Figura 2.1</b> – Mapa hidrográfico da bacia do rio Gualaxo do Norte.....	5
<b>Figura 2.2</b> – Mapa geológico da bacia do Rio Gualaxo do Norte .....	7
<b>Figura 2.3</b> - Mapa hipsométrico da bacia do rio Gualaxo do Norte .....	8
<b>Figura 2.4</b> - Área íngreme nas margens do rio Gualaxo do Norte com a presença de mata nativa.....	10
<b>Figura 2.5</b> - Casa atingida pela lama no povoado de Paracatu de Baixo.....	11
<b>Figura 2.6</b> - Barra Longa, antes de ser atingida pela lama. 2: seis dias após a lama. 3: nove meses após a lama.....	12
<b>Figura 2.7</b> - 1: Área de estudo antes da contaminação da lama. 2: Área de estudo seis dias após contaminação. 3: Área de estudo cinco meses após a contaminação, com a presença de topsoil. 4: Área de estudo nove meses após a contaminação já com as <i>Brachiarias</i> .....	13
<b>Figura 2.8</b> - a: Topsoil depositado sobre a lama. B: <i>Brachiarias</i> que foram semeadas para pastagem sobre o topsoil (esquerda) e contenção da erosão (direita).....	13
<b>Figura 3.1</b> – Esquema do LA-ICP-QMS .....	21
<b>Figura 3.2</b> – Esquema do LA-SF-ICP-MS .....	21
<b>Figura 4.1</b> – Área onde foi realizado o plantio das mudas .....	23
<b>Figura 4.2</b> – Mudanças das espécies nativas da MA para plantio .....	24
<b>Figura 4.3</b> – (A) Plantio das mudas de MA na área de estudo (B) Destaque para a muda da espécie <i>Apuleia leiocarpa</i> .....	24
<b>Figura 4.4</b> – Modelo da pastilha do padrão prensado utilizado no LA-ICP-MS .....	25
<b>Figura 4.5</b> – Folhas das espécies de MA coladas na pastilha para análise no LA-ICP-MS.....	26
<b>Figura 4.6</b> – Laser New Wave UP213 – Nd:YAG acoplado ao ICP-QMS (Agilent 7700X) - Laboratório de geoquímica ambiental DEGEO – UFOP .....	28
<b>Figura 4.7</b> – Laser LSX-213 Nd:YAG 213nm acoplado ao SF-ICP-MS (Thermo Scientific TM ELEMENT 2TM) – Laboratório de geoquímica isotópica – DEGEO – UFOP.....	28
<b>Figura 5.1</b> - Calibration standard pellets - Nist1515 (left) and validation standard - Nist1573 (right).....	33
<b>Figura 5.2</b> - RSD values in the analyses of LA-SF-ICP-MS (20% laser energy) (a), LA-SF-ICP-MS (10% laser energy) and LA-ICP-QMS (c) systems. Values obtained by the ablation of 9 points in each pattern in the different systems.....	36

<b>Figura 5.3</b> - Recovery rate of each element in the different types of LA-ICP-MS analyzers. Dashed line represents the set of elements that are within the limit set for TR%.....	37
<b>Figura 5.4</b> - RSD values in the analysis of LA-SF-ICP-MS (20% laser energy) (a), LA-SF-ICP-MS (10% laser energy) and LA-ICP-QMS (c) systems. Values obtained by ablation of 9 points in each pattern in the different systems.....	38
<b>Figura 5.5</b> - Recovery rate of each element in the different types of LA-ICP-MS analyzers. Green line represents the set of elements that are within the limit set for R%.....	38
<b>Figura 5.6</b> - Pulverized and pressed <i>Eremanthus erythropappus</i> sample seen under microscope (30X).....	40
<b>Figura 5.7</b> - Concentration (ppm) of elements in leaf veins and inter-vein regions of the mesophyll of <i>Copaifera langsdorffii</i> .....	41
<b>Figura 6.1</b> - Área de estudo. A: Localização. B: Indicação da área de plantio (sobre rejeito), com destaque para topsoil e <i>Brachiaria</i> sobre este, acima da área de plantio.....	45
<b>Figura 6.2</b> – Plantio das mudas .....	46
<b>Figura 6.3</b> – Análise textural dos substratos .....	50
<b>Figura 6.4</b> - Fator de contaminação para elementos no rejeito em relação ao solo original.....	51
<b>Figura 6.5</b> - Concentrações dos elementos nas folhas das mudas de MA antes e após um ano de plantio.....	53

## Lista de Tabelas

---

<b>Tabela 4.1</b> – Condição de operação instrumental e analítica LA-ICP-MS .....	29
<b>Tabela 5.1</b> – Instrumental and analytical operation conditions.....	34
<b>Tabela 5.2</b> – Concentrations of elements in <i>E. erythropappus</i> leaves determined by ICP-OES after acid digestion and LA-SF-ICP-MS with 10% and 20% energy.....	39
<b>Tabela 6.1</b> - Condições instrumentais e analíticas do LA-ICP-MS usadas no presente estudo.....	48
<b>Tabela 6.2</b> - Valores médios dos parâmetros de fertilidade do solo original e do rejeito de mineração de Fe depositado (sedimento).....	50
<b>Tabela 6.3</b> - Valores médios e razão (%) de concentrações (mg.kg <sup>-1</sup> ) totais (T) e fitodisponíveis (A) elementos analisados no solo original e no rejeito de mineração de Fe.....	51
<b>Tabela 6.4</b> – Nutrient concentration in leaves of species occurring in Atlantic Forest (mg.kg <sup>-1</sup> ).....	57





## Resumo

---

O Brasil presenciou em novembro de 2015 um dos seus maiores impactos ambientais ocasionado pelo rompimento de uma das barragens de rejeitos de minério de ferro da empresa Samarco. Cerca de 43 milhões de m<sup>3</sup> de rejeito foram depositados na bacia do Rio Doce, exigindo a adoção de medidas para a mitigação da contaminação ambiental e recuperação das áreas afetadas, incluindo esforços de revegetação. Grande parte das formações vegetacionais atingidas é composta por espécies da Mata Atlântica e pouco se sabe sobre o desenvolvimento dessas espécies em rejeitos de minério de ferro. No presente estudo, avaliou-se o estado nutricional de plantas jovens de espécies nativas cultivadas sobre tal rejeito as margens do rio Gualaxo. A análise dos elementos no tecido foliar das plantas antes e após um ano de plantio sobre o rejeito foi realizada por meio da técnica de *Laser Ablation* acoplado a espectrometria de massa (LA-ICP-MS). Além da comparação das concentrações desses elementos no tecido foliar nas espécies antes e após o plantio, o presente estudo visou também comparar a efetividade da metodologia desenvolvida em dois tipos de espectrômetros: quadrupolo (QMS) e campo de setor magnético (SF). Constatou-se que o LA-SF-ICP-MS atende melhor aos quesitos precisão e acurácia; entretanto, a técnica ainda sofre limitações principalmente em relação a falta de um padrão que cubra a extensão de analitos da amostra. Nesse sentido, o uso de folhas pulverizadas e prensadas de candeia foi apresentado como um padrão potencial para ser utilizado no ajuste da metodologia. As concentrações médias de Mg, Ca e Zn nas folhas foram menores um ano após o plantio, o que pode estar relacionado a baixa concentração desses nutrientes no substratos (Mg e Zn) e também a alta concentração de íons de Mn. As espécies mais vulneráveis a contaminação foram: *Eugenia pyriformis*, *Zeyheria tuberculosa*, *Copaifera langsdorfii* e *Apuleia leiocarpa*. Já *Dendropanax cuneatus*, *Cariniana estrellensis*, *Platypodium elegans* e *Lafoensia pacari* apresentam potencial para o uso na restauração dessas áreas por apresentaram o mesmo padrão de concentração de elementos antes e após plantio.

Palavras-chaves: Restauração Ambiental; Espécies Mata Atlântica, Fitoextração de Metais, Rejeito Mineração de Ferro, LA-ICP-MS



## Abstract

---

Brazil witnessed in November 2015 one of its greatest environmental impacts caused by the rupture of an iron ore tailings dams that belongs to Samarco. About 43 million m<sup>3</sup> of tailings were deposited in the Rio Doce basin, requiring measures to be taken to mitigate environmental contamination and recovery in the affected areas, including revegetation efforts. Much of the affected vegetation is composed of Atlantic Forest species and little is known about the development of these species in iron ore tailings. In the present study, the nutritional status of native young plant species cultivated on this tailing, on the banks of the Gualaxo River, was evaluated. The analysis of the elements in the foliar tissue of the species before and after one year of planting on the tailing was carried out using the technique of Laser Ablation coupled to mass spectrometry (LA-ICP-MS). In addition to comparing the concentrations of these elements in leaf tissue in pre and post planting, the present study also aimed to compare the effectiveness of the methodology developed in two types of spectrometers: quadrupole (QMS) and magnetic sector field (SF). It was found that the LA-SF-ICP-MS better meets the precision and accuracy requirements; however, the technique still suffers limitations mainly in relation to the lack of a standard that covers the extension of analytes of the sample. In this sense, the use of powdered and pressed leaves of *candeia* was presented as a potential standard to be used in adjusting the methodology. The Mg, Ca and Zn concentrations were lower in the leaves a year after planting, which may be related to the low concentration of these nutrients in the substrates (Mg and Zn) and also to the high concentration of Mn. The species most vulnerable to contamination were: *Eugenia pyriformis*, *Zeyheria tuberculosa*, *Copaifera langsdorfii* e *Apuleia leiocarpa*. Conversely, *Dendropanax cuneatus*, *Cariniana estrellensis*, *Platygodium elegans* e *Lafoensia pacari*, showed potential for use in the restoration of these areas because they presented the same elements concentration patterns before and after planting.

Key words: Environmental Restoration; Atlantic Forest Species, Metallic Phytoextraction, Iron Ore Tailing, LA-ICP-MS



# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

---

### 1.1- APRESENTAÇÃO

A mineração é definida como a extração de minerais ou rochas com valor econômico, os chamados minérios (CNI, 2012). Essa atividade fornece a matéria prima necessária para a produção de inúmeros produtos que utilizamos no nosso dia-a-dia, gera empregos e é responsável por cerca de 5% do PIB industrial do Brasil (IBRAM, 2017). Só para se ter uma ideia, no ano de 2016, o Brasil atingiu um volume de 394 milhões de toneladas de bens minerais exportados, o que representou US\$21,6 bilhões (IBRAM, 2017), sendo 62% destes, minério de ferro. Apesar dos benefícios deste setor para a economia do país, ele tem enfrentado grandes desafios tecnológicos e ambientais, dentre eles, a destinação segura dos seus rejeitos, que na maioria das vezes são acumulados em barragens (Das & Choudhury, 2013; Kossoff *et al.*, 2014). Tratam-se de enormes estruturas com a função de conter e sedimentar rejeitos, minimizando seu potencial poluidor. Construídas muitas vezes em áreas íngremes e utilizando rejeitos ciclados, para redução de custos, estas obras de engenharia são, sem dúvida, os maiores desafios encontrados no manejo de resíduos sólidos oriundos da mineração (Azam & Li, 2010).

Apesar de sua importância, estas estruturas apresentam grande vulnerabilidade, podendo romper, causando a contaminação do ambiente por metais oriundos do processamento do minério, além de inúmeros impactos sociais (Xin *et al.*, 2011; Kossoff *et al.*, 2014). Azam & Li (2010) estimam uma taxa de rompimento de 1,2%, cem vezes maior do que a de barragens convencionais para a retenção de água. Dentre as principais causas estão a utilização de materiais ciclados, sucessivos alteamentos, alto custo de manutenção (Rico *et al.*, 2008) e a falta de regulamentação específica e fiscalização adequada, estas duas últimas, em especial, nos países em desenvolvimento (Azam & Li, 2010). Muitos incidentes foram relatados no mundo nas últimas três décadas, dentre eles destacam-se: Merriespruit (África do Sul), 1994; Omai (Guiana), 1994; Marinduque (Filipinas), 1996; Los Frailes (Andaluzia, Espanha), 1998; Baia Mare (Romênia), 2000; Aitik (Suécia), 2000.

O Brasil presenciou em novembro de 2015 o maior desastre socioambiental de sua história - o rompimento da barragem de Fundão, com rejeitos derivados da extração de minério de ferro da mina de Alegria, pertencente à empresa Samarco, controlada pelas empresas Vale e BHP Billiton (Modena & Heller, 2016). Um total de 43 milhões de m<sup>3</sup> de rejeitos foram lançados sobre a bacia hidrográfica do rio Doce, poluindo mais de 660 km até chegar ao oceano Atlântico, passando pelos rios Gualaxo do

Norte e Carmo (Carmo *et al.*, 2017). O desastre provocou sérios problemas de ordem social, econômica e ambiental, ocasionando dentre outros impactos, o assoreamento de cursos d'água, a perda de áreas agriculturáveis e matas ciliares, a mortandade da biodiversidade aquática e terrestre, dentre outros impactos (IBAMA, 2015; Fernandes *et al.*, 2016; Modena & Heller, 2016; Lacaz *et al.*, 2017).

No caso da restauração de matas ciliares, o uso de espécies nativas é fundamental, pois facilitaria a devolução dos serviços ecossistêmicos à área degradada (Martins, 2014; Martins, 2015), além de atender de forma mais eficaz a atual legislação. Todavia, pouco se sabe sobre a tolerância a metais e sobrevivência das espécies da Mata Atlântica nesse tipo de substrato e sobre os teores médios de nutrientes em sua fitomassa. Essa informação nutricional da planta permite diagnosticar os efeitos da contaminação, o que possibilitaria prever a sobrevivência das plantas e, se for o caso, escolher medidas corretivas para o substrato.

Para a determinação de nutrientes em tecidos vegetais, a digestão em ácidos para a sua detecção em espectrometria de emissão óptica ou de massa por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES/ICP-MS) é uma das técnicas mais utilizadas (Haque *et al.*, 2009; Haque *et al.*, 2008; Tabasi *et al.*, 2017; Pugh *et al.*, 2002, Ashraf *et al.*, 2011). Entretanto, como as amostras precisam ser pulverizadas e solubilizadas, necessita-se de um número considerável de reagentes para solubilização, não se tem a informação sobre a concentração espacial dos elementos, além do risco de contaminação e perda de elementos voláteis (Matusiewicz, 2003; Oliveira, 2003; Twyman, 2005; Galiová *et al.*, 2007). Já a técnica de *laser ablation* acoplado ao ICP-MS (LA-ICP-MS) é uma técnica alternativa, que vem chamando a atenção de muitos pesquisadores, pois acrescenta uma maior precisão analítica para estudos de fitoextração, apresenta alta resolução espacial, menores limites de detecção, permite a localização de metais em plantas pela possibilidade de análises *in situ*, necessitando de pouco tempo para o preparo amostral. (Pozebon *et al.*, 2014; Debeljak *et al.*, 2013; Moradi *et al.*, 2010; Becker *et al.*, 2008).

No presente trabalho, os substratos rejeito e solo nativo da área de estudo foram analisados quanto à concentração de elementos químicos, além da calibração do LA-ICP-MS para análise química do tecido foliar de espécies arbóreas da Mata Atlântica plantadas sobre o rejeito. Os resultados foram organizados em dois artigos de forma a discutir sobre a estratégia de calibração do LA-ICP-MS utilizado para as análises químicas foliares, bem como sobre a possível migração de metais dos substratos para o tecido foliar das espécies em estudo.

## **1.2 - LOCALIZAÇÃO DA ÁREA**

O trabalho foi desenvolvido na fazenda de propriedade do Sr. José Maria Coelho Xavier, em uma área atingida pela lama de rejeitos de minério de ferro localizada no município de Barra Longa, MG,

nas margens do Rio Gualaxo do Norte, pertencente a bacia do Rio Doce, de coordenadas: 20°15'48.6"S 43°06'47.8"W (Fig. 1.1).

O rio Gualaxo do Norte tem sua cabeceira entre o município de Ouro Preto e o município de Mariana, nas proximidade de Antônio Pereira e Bento Rodrigues, percorrendo os distritos de Paracatu de Baixo e Gesteira até desaguar no Rio do Carmo, no município de Barra Longa.



FONTES: IBGE, 2005; DNPM, 2010; CPRM, 2010; SEMAD, 2017.

**Figura 1.1-** Mapa de localização da bacia do rio Gualaxo do Norte e acesso à área de estudo. Destaque para a localização do sistema de barragens de rejeito da Samarco.

### 1.3 - OBJETIVOS:

#### 1.3.1 - Objetivo Geral:

Pretende-se, com essa pesquisa, fornecer dados iniciais sobre a acumulação de elementos químicos em espécies nativas da Mata Atlântica plantadas sobre os rejeitos derivados da ruptura da barragem de Fundão, depositados nas margens do rio Gualaxo do Norte; relacionando-se, para tal, os parâmetros químicos desses substratos com análises químicas das folhas das plantas. Sendo assim, o presente estudo teve como base as seguintes questões norteadoras: 1) Os metais presentes na lama estão afetando o estado nutricional das espécies em estudo? 2) Caso positivo, esses metais apresentam risco tóxico às plantas?

### **1.3.2 Objetivos Específicos:**

- Determinar a concentração de metais na lama de rejeito da barragem de Fundão depositada sobre as margens do Rio Gualaxo do Norte nos quais foram plantadas mudas de árvores da Mata Atlântica;
- Determinar a concentração de metais no solo natural (sn);
- Avaliar a concentração de elementos nas folhas de mudas de dez espécies arbóreas nativas da Mata Atlântica plantadas sobre a lama nas margens do Rio Gualaxo do Norte;
- Ajustar metodologia para análise química foliar utilizando a técnica de LA-ICP-MS;
- Comparar a metodologia desenvolvida em dois tipos de LA-ICP-MS: LA-ICP-QMS (quadropolo) e LA-SF-ICP-MS (campo de setor magnético).



## CAPÍTULO 2

### CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

Geograficamente, a área de estudo está localizada na Zona da Mata de Minas Gerais, mais precisamente na microrregião de Ponte Nova.

#### 2.1. CLIMA

O clima da região de Barra Longa é classificado como clima tropical e de acordo com a classificação de Köppen-Geiger é categorizado como Aw. O verão apresenta maior umidade do que o inverno, com pluviosidade média anual de 1136 mm. O mês de maior precipitação é novembro (218mm) e de maior seca em agosto (9mm). A temperatura média anual é 25.4° (climate-data.org, 2018).

#### 2.2. HIDROLOGIA

A região estudada pertence à bacia do rio Gualaxo do Norte, em seu baixo curso (Fig.2.1). O rio Gualaxo do Norte tem sua cabeceira locada na região SE do Quadrilátero Ferrífero, na divisa dos municípios de Ouro Preto e Mariana. É formado pelos córregos Manso, Água Suja e Santarém, sendo o Santarém a primeira drenagem atingida pelo rompimento da barragem do Fundão. A partir do município de Barra Longa, os rios Gualaxo do Norte e Gualaxo do Sul se unem para formar o rio do Carmo, que por sua vez, se une ao rio Piranga para formar o rio Doce. Trata-se de um rio meandrante, com largas planícies de inundação e depósitos arenosos em barras em pontal.

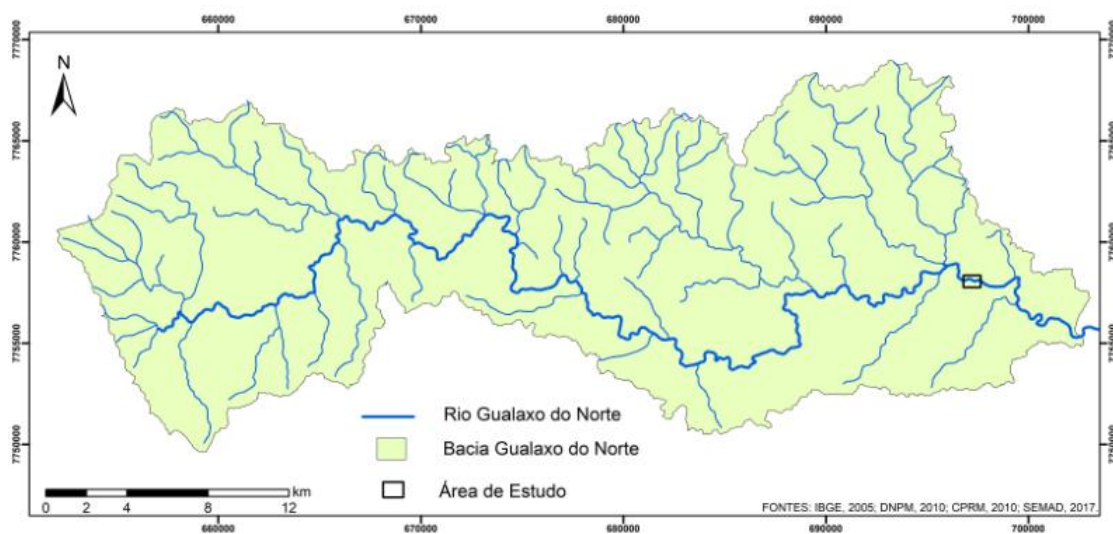


Figura 2.1: Mapa hidrográfico da bacia do rio Gualaxo do Norte.

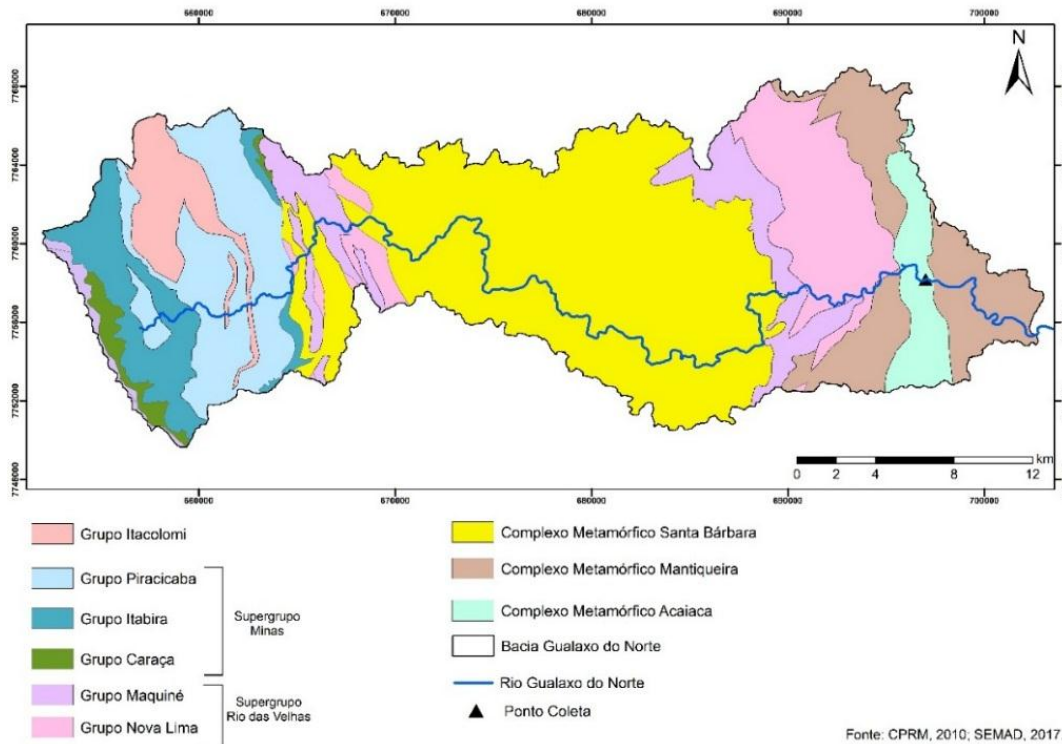
Costa (2001), Rodrigues (2012) e Rodrigues *et al.* (2015) estudaram os sedimentos da bacia do rio Gualaxo do Norte antes do desastre e encontraram menores concentrações de Fe, As, Mn e Ba em seus afluentes em comparação com rio, o que indica que esses elementos apresentam concentrações elevadas na bacia devido a atividades antrópicas como a mineração de ferro e o garimpo. Já o Zn apresentou concentração no curso do rio próxima ao valor de background, indicando que a sua concentração na bacia é influenciada pela geologia local. O Ni, apresentou concentrações maiores nos afluentes do que no rio devido às anomalias na geologia local. Além disso, observou-se que as concentrações de Al, Mn, Ba, Sr, Mg e K também apresentam fonte litogênica. As altas concentrações de As, Fe, Na, Ba, Be, Co e Mn no alto curso da bacia foram justificadas pela ocorrência mineração de ferro e garimpo.

Após o desastre, Hatje *et al.* (2017) estudando amostras da bacia do Rio Doce e de seus tributários, verificaram que as concentrações de Mn mostraram acima dos padrões brasileiros recomendados. A maior concentração de mercúrio foi encontrada no alto curso da bacia. Picos de Cd e Fe foram encontrados no médio curso do rio. Os metais: Co, Mn, Pb, Ba, Cu, Zn, Ni, Cr, Al, Cd, Fe apresentaram, respectivamente, ordem decrescente de biodisponibilidade ao longo da bacia do Rio Doce, entretanto a maior disponibilidade dos elementos foi nos locais de controle, não afetados pelo rejeito. Segura *et al.* (2016), analisou sedimentos no Rio Gualaxo após desastre e constatou que Fe e Mn são os elementos de maior concentração no rejeito e no solo natural e que Cr, Ba e Al apresentam concentrações menores no rejeito em comparação com o solo natural. Observa-se que os padrões dos elementos encontrados nos sedimentos da bacia do rio Gualaxo do Norte após o rompimento da barragem apresenta as mesmas características de antes da contaminação, porém, agora, em maior proporção e dimensão.

### 2.3. GEOLOGIA

Em suas cabeceiras, o rio Gualaxo drena rochas dos Supergrupos Minas e Rio das Velhas, com destaque para os itabiritos da Formação Cauê, explorados pela SAMARCO em suas minas de Alegria. O minério extraído na mina passava por processos de beneficiamento e pelotização na própria Unidade de Germano, e os rejeitos eram estocados em barragens de rejeito: Germano, Santarém e Fundão (Fig. 1.1). Os rejeitos são caracterizados pelo alto teor de ferro e também pela presença de Al, Mn P, Ca, Mg, Ti, Cr e Si (Wolff, 2009; Pires *et al.*, 2003). Segundo Wolff (2009), o fósforo nas minas de Alegria está associado aos óxidos de ferro. Já o alumínio no rejeito está associado aos minerais gibbsita, moscovita e caulinita. Além desses minerais nas análises por difração de raio-X conduzidas por Wolff, foram detectados também hematita, goethita e quartzo no rejeito das minas de Alegria. Silva *et al.* (2006), discutiu que o elevado pH do rejeito (7,5) na mina de Alegria pode ser devido ao uso de soda cáustica na separação do minério. Além disso, o rejeito, segundo Silva *et al.*, (2006), foi caracterizado como pobre em  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{K}^+$ , P, Mn, Fe, Zn, Cu e Pb.

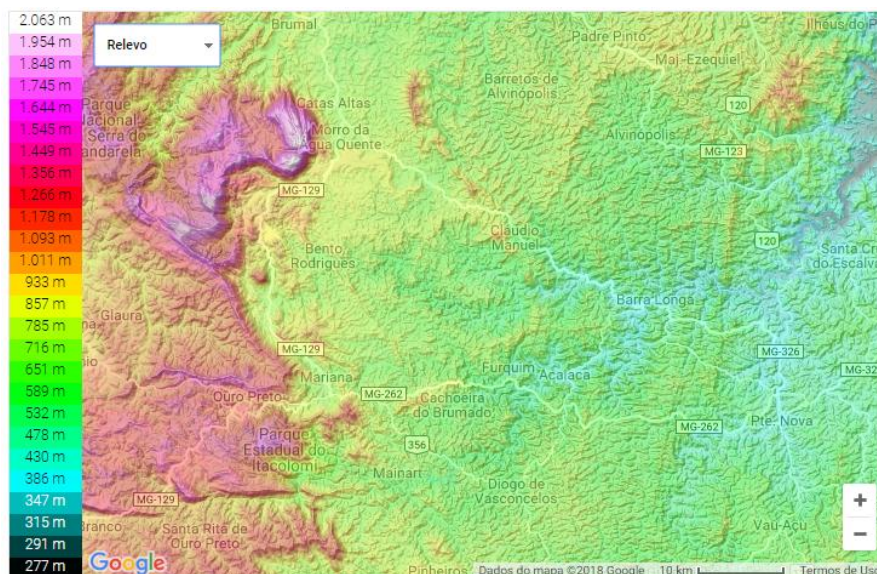
Já a área de estudo está situada sobre o chamado “Complexo Metamórfico Acaiaca”, que em termos geológicos, é caracterizado pela presença de rochas arqueanas, da fácies granulito, com alto grau metamórfico (Junior & Evangelista, 2010) (Figura 2.2). Segundo estes autores, são encontrados litotipos como biotita granulitos, charnockitos, olivina-piroxênio e granada-sillimanita  $\pm$  cordierita granulitos e granada-ordierita-cianita.



**Figura 2.2-** Mapa geológico da bacia do Rio Gualaxo do Norte.

## 2.4. GEOMORFOLOGIA E SOLOS

A bacia do rio Gualaxo do Norte perpassa duas unidades geomorfológicas distintas (CPRM, 1993). Enquanto sua cabeceira que está inserida no Quadrilátero Ferrífero, o médio e baixo curso do rio estão inseridos na unidade dos Planaltos Dissecados do centro-sul e leste de Minas. Os planaltos dissecados do centro-sul e leste de Minas são constituídos por colinas e cristas com vales de fundo chato e encaixados sobre rochas granito-gnáissicas do embasamento cristalino, com altitudes variando de 1000-1200m nas cristas e 500-800m nos vales (CBH DOCE, 2010) e com declives na faixa de 20 a 40% (Souza *et al.*, 2005) (Fig. 2.3).



**Figura 2.3** – Mapa hipsométrico da bacia do rio Gualaxo do Norte (disponível em: <http://pt-br.topographic-map.com/places/Rio-Gualaxo-do-Norte-9232005/>)

O solo é classificado como PV Ae22, que é caracterizado pela presença de Argissolos Vermelho-Eutrófico, Plintossolo Argilúvicos Distróficos e Neossolos Litólicos Distróficos (FEAM, 2010). Solos classificados como argissolos vermelho-eutróficos, são solos que apresentam mobilização da argila de sua região superficial, acumulando-a nas regiões mais profundas; apresentam baixa fertilidade natural e acidez elevada e, nos casos dos solos eutróficos, são naturalmente mais ricos em elementos (bases) essenciais às plantas como cálcio, magnésio e potássio. Segundo Santos *et al.* [20-?], solos do tipo plintossolo argilúvico são solos com acumulação de argila abaixo do horizonte A superficial, com drenagem variável, podendo ter excesso de água temporário ou até mesmo prolongado durante a estação chuvosa. Já os neossolos litólicos, são solos rasos (< de 50cm de espessura) associados, geralmente, a relevos mais íngremes; sua fertilidade está condicionada à soma de bases, à presença de alumínio e aos baixos teores de fósforo.

## 2.5. VEGETAÇÃO

A Zona da Mata, região geográfica da área de estudo, recebeu esse nome pela fisionomia da vegetação presente nessa mesorregião (Valverde, 1958). Segundo Valverde, a região naquela época era caracterizada pela presença de mata nas áreas de encosta e nos topos, nas regiões de relevo ondulado, já nas áreas de campo, as florestas se localizavam nos vales, formando matas ciliares e capões nas nascentes. Desde essa época, já se encontrava vestígios da interferência antrópica nessa região, onde os trechos de mata foram sendo substituídos por áreas de pastagem.

A vegetação da área de estudo é composta por espécies florestais da Mata Atlântica, porém, a atividade antrópica, como mencionado anteriormente, tem ocasionado desde o século XIX, o desmatamento da vegetação nativa para o plantio de espécies forrageiras como gramíneas e leguminosas para a criação de áreas de pastagens e agricultura, e, como consequência, surgiram também as capoeiras

(CPRM, 1993; Valverde, 1958). Embora o desmatamento da Mata Atlântica tenha modificado significativamente a paisagem, há ainda remanescentes de floresta estacional semidecidual (Scolforo & Carvalho, 2006).

Gonçalves (2009) estudou a composição florística e sua relação com fatores edáficos em um trecho da bacia do rio Gualaxo do Norte. O levantamento da flora identificou a presença de 32 famílias, sendo as mais representativas: Fabaceae, Rubiaceae, Lauraceae, Myrtaceae, Euphorbiaceae, Annonaceae e Flacourtiaceae. A autora verificou relação entre parâmetros de solo (fertilidade, acidez) e altitude e a distribuição florística. Espécies como *Schinus terebinthifolius*, *Casearia sylvestris*, *Ocotea pulchella*, *Rollinia longifolia*, *Dendropanax cuneatus*, *Tibouchina granulosa*, *Machaerium stiptatum*, *Ocotea odorifera*, *Vernonia piptocarphoides*, *Dalbergia villosa*, *Vismia sp.* e *Machaerium aculeatum*, entre outras, foram associadas a solos de pH menos ácido, férteis e próximas ao rio. Essas espécies foram indicadas pela autora como potenciais para a restauração de matas ciliares. Embora essas espécies tenham sido correlacionadas a pH menos ácido, 85% das amostras de solo coletadas na margem do rio apresentaram acidez elevada. As espécies: *Albizia hassleri*, *Bathysa meridionalis*, *Cariniana estrelensis*, *Casearia gossypiosperma*, *Casearia Sp.*, *Cecropia hololeuca*, *Himatanthus lancifolius*, *Luehea grandiflora*, *Piramina sp.*, *Platypodium elegans*, *Pseudopiptadenia contorta*, *Tibouchina candoleana* e *Virola oleidera*, foram encontradas em áreas mais distantes do rio, onde o solo apresenta pH mais ácido e baixa fertilidade. Em geral, os solos de área de mata ciliar do rio Gualaxo do Norte, no estudo de Gonçalves, foram classificados como álicos e distróficos; entretanto, a distribuição da vegetação varia ao longo do gradiente topográfico, devido às alterações nos parâmetros edáficos.

Na bacia do rio Gualaxo do Norte, em trechos onde a declividade do rio é menor, como no distrito de Paracatu de Baixo, encontra-se maior ocupação urbana, pastagem e áreas agrícolas. Já nos trechos mais declivosos, ocorre cobertura florestal densa (IBAMA, 2015) (Figura 2.4).



**Figura 2.4** - Área íngreme nas margens do rio Gualaxo do Norte com a presença de mata nativa. Fonte: A autora

## **2.6. USO E OCUPAÇÃO**

A região da cabeceira do rio, chama atenção pela sua riqueza mineral desde o século XVII, quando ocorreu a chegada dos Bandeirantes para a exploração aurífera (Amade & Lima, 2009), a qual se estende até os dias atuais (Rhodes, 2010). Com a redução contínua do ouro, foi-se descobrindo outros minérios de interesse comercial, como o de ferro (Dias, 2015). Assim, as empresas mineradoras de ferro passam então a iniciar suas atividades na região em 1970. A partir daí vilarejos próximo a essas empresas foram sendo estabelecidos e observa-se hoje que as cidades localizadas próximas à essas mineradoras, na região do alto curso do Rio Gualaxo do Norte são, em sua maioria, dependentes dessas empresas para a geração de emprego e de renda (Dias, 2015).

O garimpo de ouro ocasiona sérios impactos ao longo da bacia do Gualaxo do Norte como o assoreamento do rio, aumento da turbidez, liberação de mercúrio do processo de amalgamação e degradação da mata ciliar (Amade & Lima, 2009). Já a mineração de ferro, provoca a remoção da vegetação, rebaixamento do lençol freático, além do risco de rompimento das barragens de contenção de rejeitos oriundos do beneficiamento do minério (Pereira Junior *et al.*, 2016), como o ocorrido com a barragem de Fundão, ocasionando a contaminação de grande parte do Rio Gualaxo do Norte e a devastação do seu entorno.

É observado no médio e baixo curso do rio a presença de pequenas e médias propriedades rurais. A bacia do Rio Gualaxo do Norte, nesses trechos, encontra-se fortemente impactada pela criação de pastagem e áreas agrícolas em seu entorno, apresentando pouca presença da mata ciliar. Hoje essa

situação se agrava ainda mais devido a contaminação do solo pelo rejeito nas poucas áreas com cobertura vegetal nativa remanescentes (IBAMA, 2015).

As principais atividades econômica na cidade de Barra Longa, cidade na qual se localiza a área de estudo, são: agropecuária, voltada para a agricultura de subsistência e venda do excedente, pequenos comércios e serviços (Decreto nº 46.892/2015).

## 2.7 O DESASTRE DO ROMPIMENTO DA BARRAGEM DO FUNDÃO

O rompimento da barragem de Fundão foi considerado o maior desastre socioambiental ocorrido no Brasil e um dos maiores desastres ocasionados pela mineração no mundo (Modena & Heller, 2016). O rejeito que estava armazenado na barragem percorreu cerca de 660 km, de Bento Rodrigues, distrito de Mariana – MG, até alcançar o oceano Atlântico no vilarejo de Regência - ES. O rompimento da barragem ocasionou a morte de 19 pessoas, a destruição de casas, a devastação dos vilarejos Bento Rodrigues e Paracatu de Baixo. Outras localidades como Gesteira, Barra Longa e outros cinco povoados em Camargo foram fortemente impactados, com casas invadidas pela lama, comprometimento na infraestrutura e perda de áreas de pastagem, de plantio e de matas nativas (Mansur *et al.*, 2016; Carmo *et al.*, 2017) (Figura 2.5).



**Figura 2.5-** Casa atingida pela lama no povoado de Paracatu de Baixo. Fonte: A autora.

O município de Barra Longa está inserido no Programa de Recuperação das Comunidades e Infraestruturas Impactadas conduzido pela Fundação Renova. Segundo a Fundação Renova (2017), já foram fornecidos ao município casas, quintais, comércios e propriedade rurais reformadas e 2200 m de estradas pavimentadas e recuperadas. Segundo SAMARCO (2016), as obras urbanas de Barra Longa foram finalizadas. Cerca de 90% das obras de reparação e reconstrução foram entregues pela empresa, 157 mil m<sup>3</sup> de rejeitos foram removidos do município e 20 afluentes foram recuperados. De acordo com a empresa, gramíneas e leguminosas foram plantadas para o controle da erosão e o próximo passo é a revegetação definitiva.

A figura 2.6 apresenta fotos de Barra Longa antes, 6 dias após o desastre e 9 meses após. Embora a última imagem fornecida pelo *Google Earth* esteja desatualizada, observa-se que parte da área de pastagem vem sendo restaurada, nos quintais das casas foram adicionados topsoil e que as estradas da cidade foram limpas.

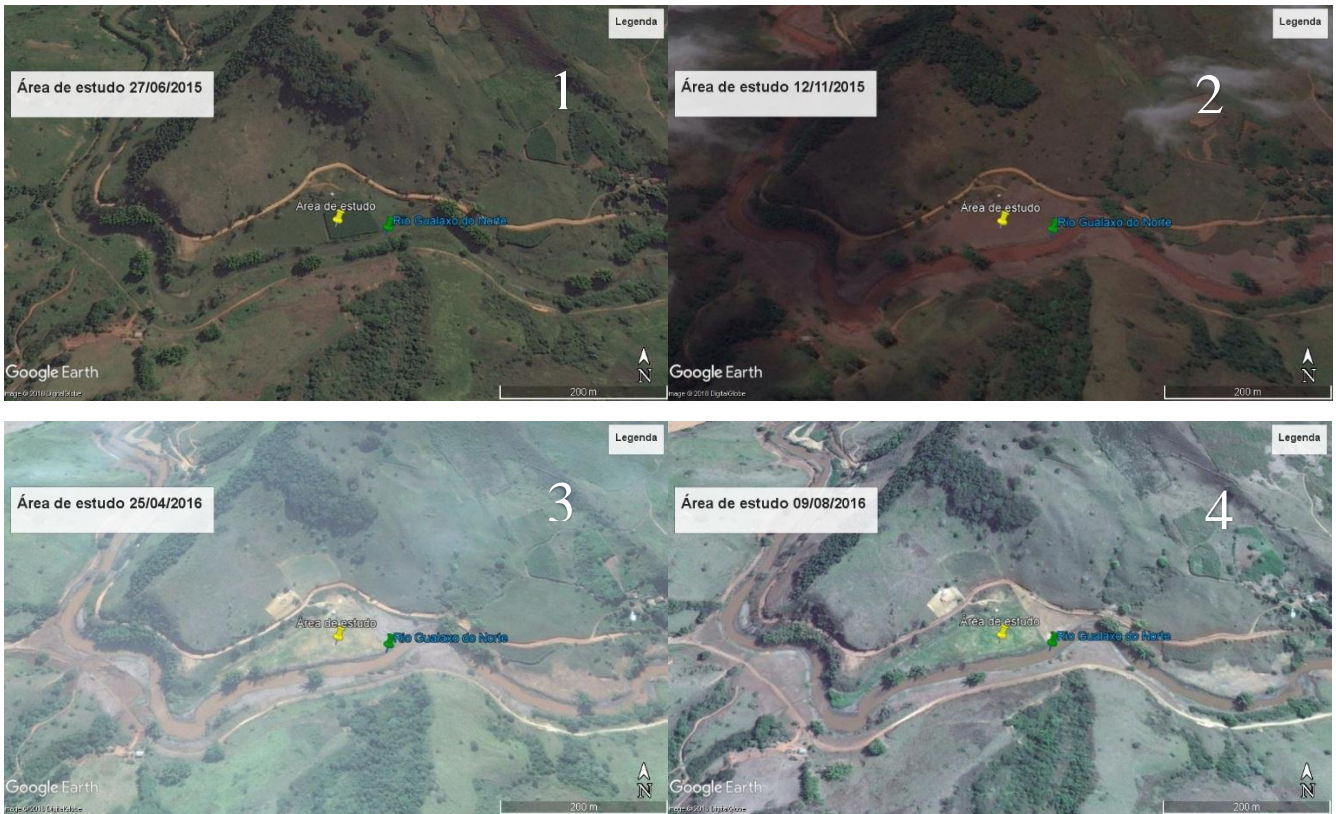


**Figura 2.6-** 1: Barra Longa, antes de ser atingida pela lama. 2: seis dias após a lama. 3: nove meses após a lama. Fonte: *Google Earth*, 2018.

A propriedade do Sr. José Maria Coelho Xavier, na qual o presente estudo foi conduzido, localizada na cidade de Barra Longa, teve a área de pastagem atingida pela lama. A Fundação Renova, empresa que está trabalhando com a restauração das áreas atingidas, depositou em fevereiro de 2016, uma camada de *topsoil* de espessura superior a 30 cm para o plantio das espécies de *Brachiaria* e retorno da atividade pastoril, porém, nessa fazenda, a empresa não depositou o *topsoil* nas margens do rio (cerca de 2m da margem) (Figura 2.7). Esse procedimento é observado também nas demais áreas de pastagem atingidas na margem do Rio Gualaxo do Norte. Além disso, nas áreas do rio propensas à erosão, foram adicionados blocos de contenção (Figura 2.8).

A Fundação Renova (2017) divulgou que árvores nativas pioneiras, já estão sendo plantadas/semeadas no rio Gualaxo do Norte em regiões de Áreas de Preservação Permanente (APP). A plantação das mudas teve início nas localidades: Paracatu de baixo e Pedras. Está sendo realizado correção do solo e em algumas áreas está sendo aplicado fertilizantes.





**Figura 2.7-** 1: Área de estudo antes da contaminação da lama. 2: Área de estudo seis dias após contaminação. 3: Área de estudo cinco meses após a contaminação, com a presença de topsoil. 4: Área de estudo nove meses após a contaminação já com as Brachiarias. Fonte: Google Earth, 2018.



**Figura 2.8-** a: Topsoil depositado sobre a lama. B: Brachiarias que foram semeadas para pastagem sobre o topsoil (esquerda) e contenção da erosão (direita). Fonte: A autora.



### 3.1. ÁREAS DEGRADADAS POR REJEITO DE MINERAÇÃO: RECUPERAÇÃO E IMPACTOS NA PERSPECTIVA DA VEGETAÇÃO

#### 3.1.1 Mata Ciliar

A lama de rejeitos do beneficiamento do minério de ferro da barragem de Fundão ocasionou o aumento na concentração de elementos no solo e em rios e a elevação da turbidez da água, que chegou a 12000 vezes maior que o permitido para consumo, causando a mortandade de vários seres vivos (Neves *et al.*, 2016). Além disso, a lama devastou grande parte da vegetação por onde passou, cerca de 324ha de mata atlântica foram removidos, diminuindo ainda mais a área de matas ciliares (SOS MATA ATLÂNTICA, 2015).

A mata nativa é de grande importância para o equilíbrio dos ecossistemas, pois, entre outras coisas, ela absorve a água remanescente da chuva que escoar pela superfície do solo e, por meio da transpiração foliar, devolve a água à atmosfera, reiniciando o ciclo (Lorenzi, 2008). A presença da mata ciliar em regiões agrícolas, especialmente, é de extrema importância na preservação da qualidade de água de seus mananciais, pois ela absorve e filtra a água contaminada pelos produtos agrícolas e dessa forma evita ou reduz a contaminação das nascentes e dos aquíferos subterrâneos. A existência de árvores próximas a mananciais ajuda na redução da velocidade da água de enxurradas e impede o assoreamento de seu leito (Lorenzi, 2008). No caso da área atingida pela lama de rejeitos, a presença da mata ciliar poderia, hipoteticamente, minimizar uma série de problemas gerados pelo acidente.

Segundo o Artigo 3 do Novo Código Florestal, Lei Federal nº 12.651/2012, a área de preservação permanente (APP) é definida por: “área protegida, coberta ou não por vegetação nativa, com a função ambiental de preservar os recursos hídricos, a paisagem, a estabilidade geológica e a biodiversidade, facilitar o fluxo gênico de fauna e flora, proteger o solo e assegurar o bem-estar das populações humanas” (Brasil, 2012). Sendo assim, a existência de matas nativas é imprescindível para o equilíbrio ecológico, deslocamento de animais, estabilidade de solos e cursos de água, além de servirem como abrigo para a fauna.

A degradação das matas pode ocorrer por diversos motivos, dentre eles, o uso da área para a agricultura, pastagem, construção civil, atividade mineradora, entre outros. Desta forma, o impacto causado pode se dar em diferentes níveis dependendo da atividade realizada. Pode ocorrer tanto a

remoção de algumas espécies quanto a destruição de um fragmento inteiro, ocasionando a perda de horizontes superficiais do solo devido a erosão (Reis et al., 1999).

Embora algumas espécies de plantas sejam adaptadas às condições de estresse como a elevada concentração de determinados metais, existem áreas degradadas que se encontram desprovidas de vegetação, nesse caso, as plantas podem ainda não ser tolerante suficiente às altas concentrações de metais, ou mesmo a presença de outros fatores externos como a baixa fertilidade ou a baixa capacidade de retenção de água podem inviabilizar o seu estabelecimento (Ernst, 1988).

Segundo Reis *et al.* (1999), para a recuperação de uma área degradada é essencial selecionar corretamente as espécies. Fatores como adaptação ao tipo de solo, interação biótica, clima, entre outros deverão ser levantados para a escolha das espécies para a revegetação. Além disso, Brancalion *et al.* (2015) sugerem o uso de espécies funcionais para a restauração florestal, com base nas funções ecológicas que se deseja restaurar na área ao invés do uso apenas de grupos sucessionais. Segundo os mesmos, o uso, por exemplo, de maior número de espécies pioneiras na restauração de áreas degradadas, pode não permitir o alcance da sustentabilidade devido a senescência precoce e o fato que nem todas as pioneiras possam sombrear bem o solo, não permitindo assim, a regeneração de espécies não pioneiras antes destas entrarem em senescência. Assim, o uso de espécies funcionais, que apresentam características como sombreamento, recobrimento, dispersão, fitorremediação, tolerância, entre outros, permitirá trabalhar melhor as necessidades de determinada área e favorecer a reconstrução da fisionomia florestal.

### **3.1.2. Restauração - Aspectos Pedológicos**

O solo exerce um papel fundamental para o crescimento e estabelecimento da vegetação. Além de servir como substrato de fixação, nele os nutrientes são disponibilizados as plantas. A sua formação está influenciada por fatores como relevo, clima, organismos, tempo e material de origem (Silva *et al.*, 2009). O intemperismo faz com que o material de origem (rocha) sofra alterações físicas (desagregação), químicas e biológicas (decomposição), sendo formado ao longo do tempo os horizontes do solo (Silva *et al.*, 2009; Schaetzl & Anderson, 2005).

Segundo Brancalion *et al.* (2015), os ecossistemas vegetais são fortemente influenciados pelas condições do solo. Já Martins (2009) afirma que o solo é uma fonte importante na interpretação das comunidades vegetais. Parâmetros físicos e químicos do solo como teor e disponibilidade de nutrientes, granulometria e retenção de água são fatores que contribuem para a presença de determinado tipo de vegetação. Em um estudo realizado por Rossi e colaboradores (2005), observou-se que no que diz respeito às condições edáficas, as formações florestais estão associadas à presença de grandes quantidades de matéria orgânica, disponibilidade de nutrientes na superfície, presença de argilominerais e umidade retida em baixos potenciais hídricos no solo. Sendo assim, na restauração de uma área, deve-

se pensar nos atributos químicos e físicos do solo na qual a vegetação nativa se desenvolveu, trabalhando primeiramente com a restauração desses atributos, para então favorecer a estabilização e o crescimento de espécies nativas e não a substituição destas por espécies exóticas e invasoras.

Quando ocorre a contaminação do solo, as suas propriedades podem ser pouco ou drasticamente alteradas, dependendo do tipo de poluente e do grau de contaminação. Rejeitos de mineração de ferro apresentam condições físicas e químicas peculiares como baixo teor de nutrientes essenciais, baixa capacidade de retenção de água e de condutividade hidráulica (Silva *et al.*, 2006). Todos esses fatores podem afetar tanto a resiliência local quanto a sobrevivência das espécies sobre este, uma vez que estas se adaptaram às condições edáficas específicas.

Várias são as técnicas para a mitigação de um substrato contaminado com metais, afim de permitir que a vegetação possa se estabelecer, tais como adubação, calagem, adição de solo superficial (*topsoil*), dentre outros. Encontra-se hoje, em parte do local atingido, uma camada de *topsoil* sobre a lama. O *topsoil* é uma camada de solo fértil que impede o contato direto da vegetação com o substrato contaminado, fornecendo nutrientes necessários ao metabolismo da planta. Entretanto, com o passar do tempo, metais podem migrar do substrato contaminado para o *topsoil* devido a evapotranspiração e serem bioacumulados nos tecidos vegetais, como mostra um estudo realizado por Gomez-Ros & Penas (2013).

Segundo Martins (2014) e Brancalion *et al.* (2015) os distúrbios ocasionados pelo homem podem comprometer a sucessão secundária do ecossistema atingido, nesse caso, intervenções antrópicas são necessárias para impulsionar o processo sucessional. De acordo com Brancalion *et al.* (2015), espécies nativas devem ser priorizadas para a restauração de uma área em virtude de serem adaptadas às condições locais e de terem evoluído com as espécies do entorno. Assim, o conhecimento de espécies nativas que tenham o potencial para revegetar e/ou biorremediar essas áreas, contribui para o restabelecimento dos processos ecológicos, conservação da biodiversidade e conexão com a paisagem (Martins, 2015).

### **3.1.3. Espécies de Mata Atlântica Seleccionadas Para o Estudo**

Dez espécies nativas da Mata Atlântica foram seleccionadas para o presente estudo. Algumas delas têm sido indicadas para plantio em áreas contaminadas com metais pesados, entretanto, a sobrevivência e o desenvolvimento de nenhuma delas foram testados sobre lama de rejeitos da mineração de ferro.

*Dendropanax cuneatus* (DC.) Decne. & Planch., conhecida popularmente como pau-de-tamanco, ocorre nas regiões Norte, Centro-Oeste, Sudeste e Sul. É uma planta pereniófila, seletiva higrófila, ou seja, se adapta bem em regiões úmidas como em matas ciliares de florestas pluviais e de sucessão secundária. Floresce várias vezes ao ano sendo a maturação dos frutos predominante de julho

a setembro. Sua altura varia de 6 a 14m (Lorenzi, 2008). Estudos revelam que *D. cuneatus* tem potencial para ser utilizada na revegetação de nascentes (Pinto *et al.*, 2005).

*Zeyheria tuberculosa* (Vell.) Bureau, conhecida como ipê-tabaco, ocorre nos estados de Espírito Santo e Minas Gerais até o Paraná. É uma planta semidecídua, pioneira, presente em solos de fertilidade média a alta. Apresenta formação de frutos e sua altura varia de 15 a 23m (Lorenzi, 2008). Braga *et al.*, (2007) mostram que *Z. tuberculosa* tem potencial para ser usada em revegetação de áreas degradadas com enriquecimento do solo orgânico com serapilheira.

*Platypodium elegans* (Vogel), conhecida como amendoim-do-campo, é uma planta semidecídua, secundária, característica do cerrado encontrado em áreas drenadas e também encontrada em terrenos altos da mata pluvial atlântica. Pode chegar a 8m de altura e apresentam frutos nos meses de setembro a outubro (Lorenzi, 2008). *P. elegans* tem sido utilizado na restauração ecológica de matas ciliares (Gonçalves *et al.*, 2005)

*Lafoensia pacari* A.St.-Hil, conhecida como dedaleiro, ocorre em Minas Gerais, São Paulo, Mato Grosso do Sul até Santa Catarina. É uma árvore frutífera, decídua, secundária e alcança uma altura de 5 a 18m (Lorenzi, 2008). Estudos mostram que *L. pacari* apresenta tolerância em áreas contaminadas por cobre e está sendo utilizado na recuperação de matas ciliares (Silva *et al.* 2012; Gonçalves *et al.*, 2005).

*Eugenia pyriformis* Cambess., conhecida como uvaia, ocorre na encosta atlântica, floresta de araucária e ombrófila mista do Planalto Meridional. É uma planta frutífera, semidecídua, higrófito, secundária, podendo alcançar de 6 a 15m de altura (Lorenzi, 2008). *E. pyriformis* tem sido estudada como espécie promissora para a recuperação e área de floresta estacional semidecidual com exploração de minério de ferro (Meira Junior *et al.*, 2015).

*Calophyllum brasiliensis* Cambess., conhecida como guanandi, ocorre na região amazônica até o norte de Santa Catarina. É uma árvore frutífera, perenifólia, característica de florestas pluviais de solos úmidos e brejosos. Encontrada em floresta primária densa ou em estágios da sucessão secundária. Sua altura varia de 20 a 30m (Lorenzi, 2008). Vilela *et al.* (1993), descreveu *C. brasiliensis* como uma das espécies de mata ciliar com potencial para ser usada em revegetação.

*Bowdichia virgilioides* Kunth, conhecida como sucupira-preta, é uma árvore frutífera com ocorrência na vegetação do cerrado. Se caracteriza ecologicamente por ser decídua, com sucessão primária ou secundária e sua altura varia de 8 a 16m (Lorenzi, 2008) e tem potencial para reabilitação do solo da Mata Atlântica (Montagnini *et al.*, 1995).

*Copaifera langsdorfii* Desf., conhecida como copaíba, é uma árvore frutífera que ocorre em Minas Gerais, Goiás, Mato Grosso do Sul, São Paulo e Paraná. Se caracteriza por ser uma planta semidecídua, comum na mata primária densa e nas formações secundárias (Lorenzi, 2008). *C.*

*langsдорffii* apresenta uma boa sobrevivência em solos contaminados com metais pesados (Marques *et al.*, 2000), sendo, portanto, uma espécie promissora para revegetação de áreas degradadas por rejeitos de mineração de ferro.

*Apuleia leiocarpa* (Vogel) J.F. Macbr, conhecida como grápia, ocorre do Pará até o Rio Grande de Sul e do Sul da Bahia até o Espírito Santo. É uma árvore frutífera, decídua e da floresta clímax (Lorenzi, 2008). *A. Leiocarpa* é uma espécie potencial para ser usada em áreas degradadas e consegue sobreviver a várias condições de solo (KEW, 2016)

*Cariniana estrellensis* (Raddi) Kuntze, conhecida como jequitibá branco, ocorre no Sul da Bahia até o Rio Grande do Sul. É um planta frutífera, semidecídua no inverno, comum em florestas clímax; tem preferência por solos úmidos e profundos. Sua altura varia de 35 – 45m (Lorenzi, 2008), tendo sido indicada para projetos de recuperação de matas ciliares (Chaves, 2007).

## **3.2. ANÁLISE FOLIAR PELA TÉCNICA DE LA-ICP-MS**

### **3.2.1. Considerações Iniciais:**

Um dos grandes desafios na ciência das plantas que acumulam metais tóxicos (acumuladoras ou hiperacumuladoras) é a falta de informação sobre como os íons são transportados e onde eles são armazenados nos tecidos vegetais (Galiová *et al.*, 2007). Técnicas de espectrometria de emissão atômica e de massa por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES/ICP-MS) são as mais comumente usadas para a determinação de elementos. Nessa técnica as amostras precisam ser digeridas seja pela secagem à seco por meia da incineração ou pela digestão húmida com o uso de ácidos (Husted *et al.*, 2011). Porém essa técnica apresenta algumas limitações como a perda de elementos voláteis, tempo de preparo amostral - que pode levar à contaminação da amostra, além da perda da informação espacial (Husted *et al.*, 2011, Pisonero *et al.*, 2009).

Uma alternativa às técnicas de digestão, é a técnica de *laser ablation* acoplado ao ICP-MS (LA-ICP-MS). Segundo Russo *et al.* (2002) a técnica de LA-ICP-MS apresenta como vantagens: análise de qualquer tipo de material sólido, a não necessidade do preparo amostral, menor quantidade do material para análise (<microgramas no laser, enquanto que na solução precisa de miligramas) e a possibilidade de análise espacial.

### **3.2.2. Limitações do LA-ICP-MS**

Um dos problemas encontrados na técnica de LA-ICP-MS está na calibração, que consiste na avaliação da função (equação) que correlaciona o sinal da concentração do analito na amostra (Miliszkiewicz *et al.*, 2015). A calibração normalmente requer padrões de correspondência de matriz que podem ser difíceis de se obter. Sem a calibração de correspondência matriz, o fracionamento elementar (efeito não estequiométrico) se torna um problema durante a análise, pois ele limita uma

análise química precisa, uma vez que a composição da massa excisada não é a mesma da amostra real (Russo *et al.*, 2002).

Materiais de referência usados para preparar esses padrões são caros e normalmente não cobrem a extensão de concentração de analitos na amostra. Alguns laboratórios preparam seus próprios padrões de correspondência através da mistura de amostras ou material similar com padrões elementares para ajustar adequadamente a gama de concentrações dos analitos no padrão preparado. Porém, esses padrões tem uma homogeneidade desconhecida, a qual reduz a precisão da análise, e requerem um tempo demasiado de preparo (Miliszkiewicz *et al.*, 2015).

A combinação da calibração por um material de referência certificado com a correção dos efeitos de matriz por meio da padronização interna, utilizando um isótopo de concentração conhecida tanto na amostra quanto no padrão, mostra ser eficaz para compensar a flutuação do sinal propiciada pela ablação da amostra (Jackson *et al.*, 2015; Hanc *et al.*, 2009).

Miliszkiewicz e seus colaboradores (2015) mencionam que além da correção do efeito de matriz utilizando a padronização interna, o fracionamento pode ser minimizado pela criação de crateras bem definidas, ajustamento correto do fluxo de gás, evitando o acúmulo de partículas na superfície amostral e aplicação de um pulso de laser rápido.

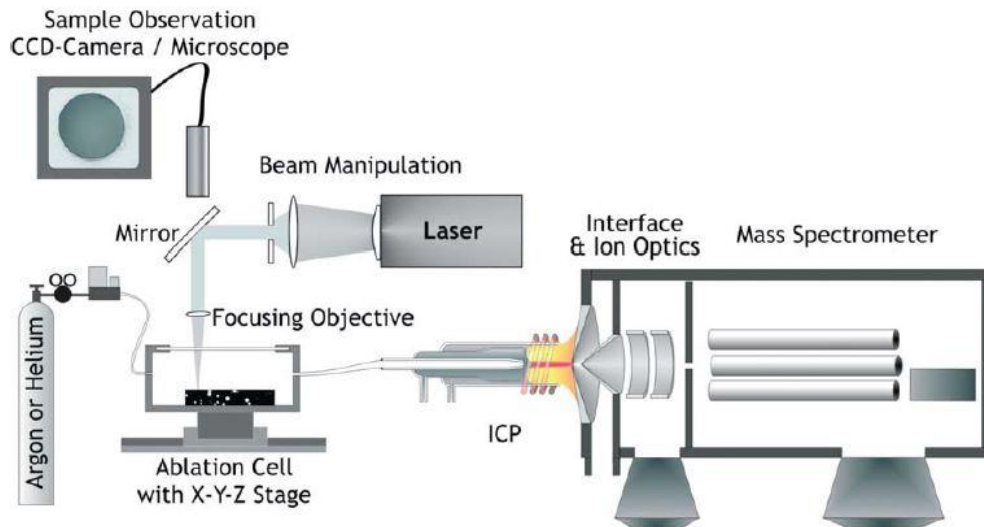
### **3.2.3. Descrição Instrumental**

Russo *et al.* (2002), descrevem que um *laser ablation stage*, consiste de uma lente, uma câmara de ablação e uma plataforma ajustável. As lentes podem ser incorporadas em um microscópio óptico de modo que a focalização ótica e visual coincidam. Frequentemente a superfície da amostra pode ser visualizada remotamente através de uma câmera CCD. A amostra é localizada dentro de uma câmara de ablação que tem uma janela de sílica fundida. A plataforma ajustável, usualmente debaixo do controle de computador, permite o posicionamento da amostra nas direções X, Y e Z.

A técnica de LA-ICP-MS consiste de um feixe de laser de alta potência que é focalizado sobre a superfície amostral convertendo um volume finito da ablação da amostra em partículas de vapor (Russo *et al.*, 2002). Esse vapor pode ser transportado ao ICP por intermédio de gases carreadores como hélio e argônio. No ICP os átomos serão convertidos em íons e separados pelo espectrômetro de massa pela razão massa-carga (Nunes, 2015). Dentre os analisadores de espectrômetro de massa podem-se destacar o quadrupolo (ICP-QMS) e o campo de setor magnético (SF-ICP-MS).

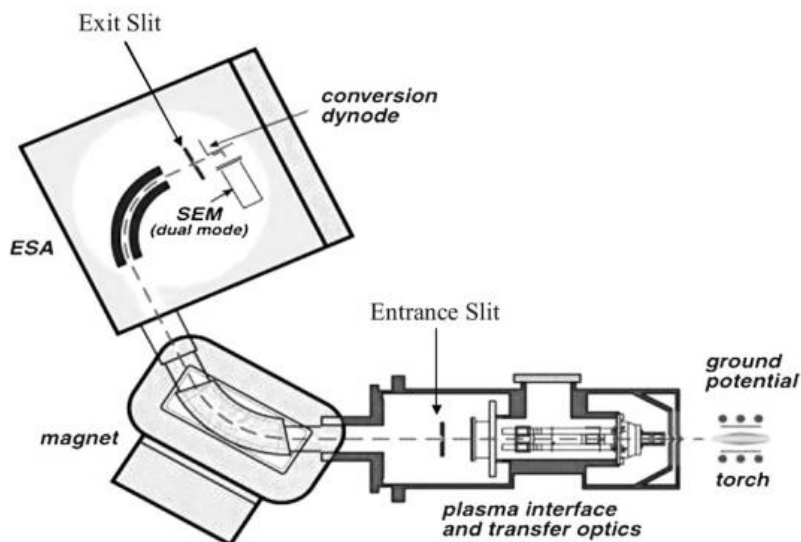
No ICP MS quadrupolo (ICP-QMS), quatro bastões são dispostos, alternando-se as tensões de CA e CC. Essas tensões são trocadas rapidamente e o filtro eletrostático estabelecido faz com que apenas íons de determinadas massas passem dos bastões para o detector, permitindo, assim, análises multi-elementares e isotópicas (Wolf, 2005). Um das limitações encontradas nessa técnica são as interferências espectrais que podem surgir (Thomas, 2001) (Fig.3.1).





**Figura 3.1-** Esquema do LA-ICP-QMS. Fonte: Gunther & Hattendorf, 2005

O ICP MS de setor magnético (SF-ICP-MS) é uma técnica de alta resolução, detecção e sensibilidade. Nessa técnica as amostras são separadas em íons no plasma e acelerados na região óptica iônica. Esses íons entram no setor magnético que vai dispersar esses íons de acordo com a energia e massa. Nesse espectrômetro, os íons com ângulos divergentes de movimento serão focalizados a partir da fenda da entrada. No analisador eletrostático (ESA) os íons são dispersos de acordo com sua energia e focalizados na fenda de saída (Thomas, 2001) (fig. 3.2). A vantagem desse método é que os efeitos de interferência de massa oriundos do plasma e da amostra são reduzidos (Wolf, 2005; Brenner, 2007). Além disso, o alto poder de resolução dessa técnica, permite a melhor detecção de elementos como Fe, K, As, V e Cr (Thomas, 2001).



**Figura 3.2:** Esquema do LA-SF-ICP-MS. Fonte: Jakubowski, 2008



## CAPÍTULO 4:

### METODOLOGIA

---

#### 4.1. LEVANTAMENTO DE DADOS NO CAMPO

A escolha da área de plantio das mudas de espécies nativas da Mata Atlântica foi realizada em reunião com a associação de moradores de Barra Longa e após visita ao local. A fazenda, de propriedade do Sr. José Maria Coelho Xavier, fica entre Barra Longa e Gesteira (20°15'48.6"S 43°06'47.8"W). No local, observa-se que a empresa Samarco depositou, em fevereiro de 2016, *topsoil* sobre a lama de rejeitos em algumas partes do terreno e encontram-se no local diferentes situações de substrato: em alguns pontos tem-se o *topsoil* ( $\cong 30\text{cm}$  de altura) sobre a lama (ts), em outros, a lama está exposta (sem o *topsoil*, l) e em outros pontos tem-se o solo natural que não foi atingido pela lama (sn).

O plantio das mudas foi feito nas margens do Rio Gualaxo do Norte em uma área de aproximadamente 3m de largura e 150m de comprimento (Fig. 4.1) na qual a lama encontra-se exposta, sem interferência do *topsoil*.



**Figura 4.1-** Área onde foi realizado o plantio das mudas. Fonte: O autor

#### 4.2. PLANTIO DE MUDAS

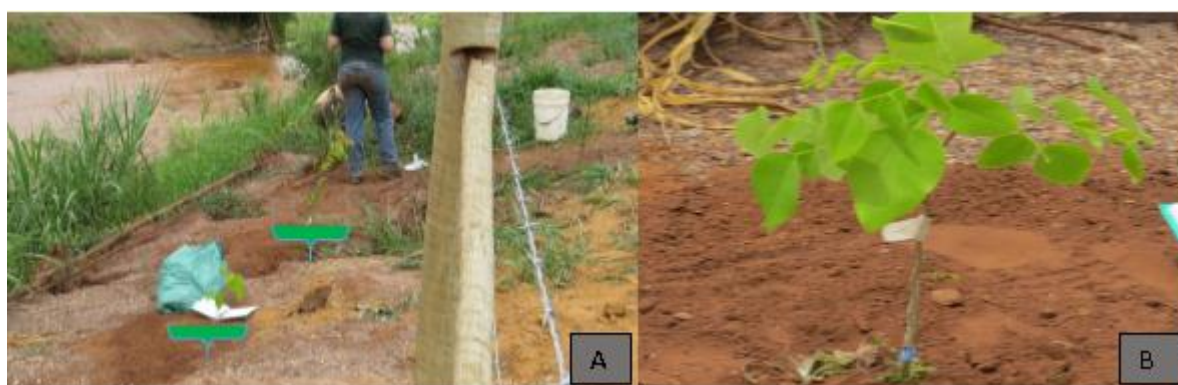
Na área escolhida, diretamente sobre a lama de rejeito, dez indivíduos de dez espécies nativas da Mata Atlântica foram plantados. (Fig.4.2). As espécies foram: *Dendropanax cuneatus*, *Zeyheria*

*tuberculosa*, *Apuleia leiocarpa*, *Copaifera langsdorfii*, *Calophyllum brasiliense*, *Eugenia pyriformis*, *Cariniana estrellensis*, *Platypodium elegans*, *Lafoensia pacari* e *Bowdichia virgiloides*. As mudas foram obtidas do viveiro “Árvores gerais” e mantidas em estufa com irrigação controlada por 150 dias na Universidade Federal de Ouro Preto.



**Figura 4.2-** Mudanças de espécies nativas da MA para plantio. Fonte: O autor

As mudas foram plantadas em covas de  $\cong 30\text{cm}$  de profundidade, seguindo um espaçamento de  $2 \times 2$  sobre a lama de rejeitos na margem do rio Gualaxo do Norte em outubro de 2016, no início da estação chuvosa. (Fig. 4.3). As espécies plantadas foram irrigadas imediatamente após o plantio e pelo menos uma vez na semana, a depender do regime de chuvas. Segundo Martins (2014) uma vez que as chuvas se tornam frequentes, a irrigação pode ser desnecessária. Além disso, a vegetação herbácea do local foi eliminada com o auxílio de roçadeira. Não foi aplicado nenhum tipo de fertilizante.



**Figura 4.3-** A: Plantio das mudas de MA na área de estudo. B: Destaque para muda da espécie *Apuleia leiocarpa*. Fonte: O autor

### 4.3. PREPARO DOS PADRÕES E DAS FOLHAS PARA ANÁLISE NO LA-ICP-MS

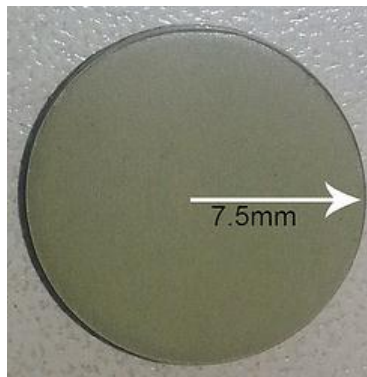
#### 4.3.1. Preparo dos Padrões de Matriz

Para a calibração da metodologia do LA-ICP-MS e para as análises das folhas das mudas plantadas sobre a lama foram utilizados como padrões de matriz os materiais de referência certificados NIST1515 (*apple leaves*), como padrão primário, e NIST1573 (*tomato leaves*), como padrão secundário.

Para testar a efetividade da metodologia desenvolvida em amostras, folhas de *Eremanthus erythropappus* (candeia) pulverizadas e prensadas foram analisadas em dois tipos de LA-ICP-MS: LA-ICP-QMS e LA-SF-ICP-MS.

As folhas de candeia, coletadas na Serra da Brígida, Ouro Preto – MG, foram lavadas em água deionizada, secadas a 50°C na estufa por 72 horas e moídas. Pesou-se 0,3125g da amostra pulverizada para a digestão em 0,0875mL de HNO<sub>3</sub> 2mol/L e 0,0125mL de peróxido de hidrogênio com auxílio do micro-ondas, conforme metodologia descrita por Gonzalez *et al.* (2009) para leitura no ICP-OES. Posteriormente, folhas de candeia *in vivo* dos mesmos indivíduos utilizados na digestão, foram lavadas em água desionizada, secadas a 50° C por 72h, moídas e peneiradas em peneiras de 230# para a confecção da pastilha a ser disposta no LA-ICP-MS.

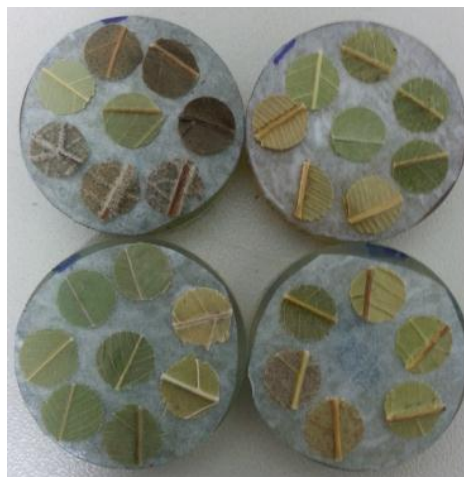
Pastilhas de aproximadamente 15 mm de diâmetro do material de referência primário (NIST1515), do material de referência secundário (NIST1573) e de folhas de *Eremanthus erythropappus* pulverizadas foram preparadas em prensa (Spex modelo 3624B X-Press) transferindo-se 0,25 g do material para uma matriz de aço inoxidável, aplicando-se 8,0 ton cm<sup>-2</sup>, por 3 min (fig. 4.4). O material foi prensado no laboratório de Química Analítica – CENA – USP.



**Figura 4.4-** Modelo da pastilha do padrão prensado utilizado no LA-ICP-MS. Fonte: O autor

#### **4.3.2. Preparo das Amostras Foliares**

Folhas das espécies da MA plantadas sobre a lama, coletadas na área de estudo, foram lavadas em água destilada e desionizada, secadas a 50° por 48 horas, cortadas com o auxílio de um perfurador de folhas e colocadas sobre uma resina com o auxílio de uma fita de dupla face para disposição no LA-ICP-MS (fig. 4.5).



**Figura 4.5-** Folhas das espécies de MA coladas na pastilha para análise no LA-ICP-MS. Fonte: O autor

#### **4.4. COLETA E PREPARO DOS SUBSTRATOS PARA ANÁLISE NO ICP-OES**

Foram coletadas 5 amostras do substrato lama na área de plantio das mudas e 3 amostras do solo natural da região próximo a área de estudo.

Todos as amostras de substratos foram secadas à 40°C na estufa, pesadas até 1kg para análise textural. Esta análise foi feita pela agitação das amostras em peneiras de 18#, 35#, 60#, 120#, 230# em agitador durante 20 minutos. Em seguida foi pesada cada fração retida nas peneiras para classificação em argila, silte e areia de acordo com o sistema Embrapa simplificado. As amostras passantes na peneira de 230# foram separadas para a análise da concentração dos elementos disponíveis (digestão sequencial – 1ª etapa) e da concentração total dos elementos nos substratos (digestão total).

##### **4.4.1. Digestão Sequencial**

Na primeira etapa da digestão sequencial, são detectados os elementos fracamente adsorvidos e associados a carbonatos (Rodrigues, 2012) que estão disponíveis à vegetação. Para análise dos elementos fitodisponíveis, a fração passante na peneira de 230# foi seca a 100°C e posteriormente, pesou-se 0.5g dessa fração, para adição de 20ml de ácido acético (0,11 mol/L). As amostras foram agitadas durante 16 horas no agitador, centrifugadas durante 20min e filtradas para análise na espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICPOES – Agilent 725). A análise foi acompanhada por um branco para a verificação da ausência de contaminação e para a certificação da qualidade dos reagentes. O material de referência certificado BCR 701 foi utilizado para a certificação da reprodutibilidade da metodologia.

##### **4.4.2. Digestão Total**

Na digestão total, todos os elementos presentes no substrato são solubilizados, obtendo-se a informação sobre a concentração total de elementos. Para análise dos elementos fitodisponíveis, a fração

passante na peneira de 230# foi secada 100°C e posteriormente, pesou-se 0.25g dessa fração para adição de ácidos conforme o seguinte protocolo:

- 1) Adicionar 1mL de HNO<sub>3</sub> 10mol/L seguido de 3mL de HCL 10mol/L. Deixar os frascos abertos, levando até a secura sobre a placa aquecedora a cerca de 110°C;
- 2) Adicionar 2mL de HF concentrado, deixar os frascos abertos e levar à secura sobre a placa aquecedora, à +/- 110°C;
- 3) Adicionar 2mL de HF concentrado, fechar os frascos e deixar cerca de 30horas na placa aquecedora a cerca de 110°C;
- 4) Retirar os frascos da placa, deixar esfriar e abrir. Com os frascos abertos, levar à secura na placa aquecedora a cerca de 110°C;
- 5) Adicionar 2mL de HNO<sub>3</sub> 10mol/L, deixar os frascos abertos, levar à secura na placa aquecedora à cerca de 110°C;
- 6) Adicionar 2mL de HNO<sub>3</sub> 10mol/L, deixar os frascos abertos, levar a secura na placa aquecedora à cerca de 110°C;
- 7) Adicionar 2mL de HCl 10mol/L, deixar os frascos abertos, levar a secura na placa aquecedora à cerca de 110°C;
- 8) Retirar os frascos da placa aquecedora e coloca-los no porta-frasco;
- 9) Adicionar 25mL de HCl 2mol/L fechar os frascos, agitar e deixar 2 horas sobre a placa aquecedora a cerca de 110°C
- 10) Retirar os frascos da placa aquecedora, deixar resfriar ainda fechados;

Após a adição de 25mL de HCl 2mol/L, a solução obtida foi analisada no ICP-OES para a determinação dos elementos.

A análise foi acompanhada por um branco para a verificação da ausência de contaminação e para a certificação da qualidade dos reagentes. O material de referência certificado GBW 07406 foi utilizado para a certificação da reprodutibilidade da metodologia.

#### **4.5. CALIBRAÇÃO LA-ICP-MS**

A metodologia foi ajustada em dois sistemas de LA-ICP-MS: Laser Ablation (Laser New Wave UP 213 e Laser LSX-213 – Nd:YAG) acoplado ao ICP-QMS (Agilent 7700X) e acoplado ao SF-ICP-MS (Thermo Scientific™ ELEMENT 2™). O software *Glitter* foi utilizado para a redução dos dados (Fig.4.6 e 4.7).

Para a quantificação dos elementos presentes nas folhas das mudas de Mata Atlântica plantadas sobre a lama de rejeitos, utilizou-se a técnica de LA-SF-ICP-MS.



**Figura 4.6-** Laser New Wave UP 213 – Nd:YAG) acoplado ao ICP-QMS (Agilent 7700X) – Laboratório de Geoquímica Ambiental – DEGEO – UFOP.



**Figura 4.7-** Laser LSX-213 Nd:YAG 213 nm acoplado ao SF-ICP-MS (Thermo Scientific™ ELEMENT 2™) – Laboratório de Geoquímica Isotópica – DEGEO – UFOP

A calibração do LA-ICP-MS foi realizada utilizando o material de referência NIST SRM 1515 (*apple leaves*), que é o padrão primário. As concentrações certificadas dos elementos C, Mg, Al, P, S, K, Ca, V, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Sr e Ba foram adicionadas ao ICP-MS para calibrar o equipamento. O sinal obtido da análise do padrão no LA-ICP-MS é vinculado às concentrações certificadas adicionadas que servirá como base para as análises amostrais através de respostas lineares (Bulska & Wagner, 2016; Pozebon *et al.*, 2014).

O material de referência NIST SRM 1573 (*tomato leaves*) foi utilizado como padrão de validação (padrão secundário) para as análises das folhas das mudas de Mata Atlântica no LA-SF-ICP-MS. As concentrações certificadas dos elementos: C, Mg, Al, P, S, K, Ca, V, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Sr, Ba do padrão secundário foi comparada com as concentrações obtidas do LA-SF-ICP-MS para checar a acurácia da metodologia.



Já para a comparação da metodologia aplicada no LA-ICP-QMS e LA-SF-ICP-MS nas amostras, foi utilizado folhas de *Eremanthus erythropappus* previamente pulverizadas. As concentrações dos elementos Mg, Al, P, S, K, Ca, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba obtidas desses dois tipos de analisadores, foram comparadas com as concentrações obtidas pelo método da digestão em micro-ondas para checar a acurácia da metodologia.

Isótopo de Carbono-13 foi usado com elemento de padrão interno, para a normalização do sinal. O plasma foi otimizado de forma a obter menos que 2% de formação de óxido, monitorado pela razão  $^{55}\text{Mn}^{16}\text{O}/^{55}\text{Mn}$  (LA-ICP-QMS) e  $^{232}\text{Th}^{16}\text{O}/^{232}\text{Th}$  (LA-SF-ICP-MS). As condições instrumentais e analíticas dos dois tipos de *Laser Ablation* encontram-se na tabela 4.1.

	LA-ICP-QMS	LA-SF-ICP-MS	ICP-QMS Agilent 7700X	SF-ICP-MS ELEMENT 2™
<b>Wavelength:</b>	213nm	213nm	<b>Carrier gas (He):</b> 1.8 L/min	<b>Carrier gas (He):</b> 0.3 L/min
<b>Operating mode:</b>	Continuous firing	Burst count (280 shots)	<b>Optional gas (Ar):</b> 2 mL/min	<b>Sample:</b> 1.2 L/min
<b>Frequency:</b>	10Hz	10Hz e 20Hz	<b>Makeup gas:</b> 0.5 L/min	<b>Auxiliary (Ar):</b> 0.8L/min
<b>Fluency:</b>	13.85 J cm <sup>-2</sup>	2.04 J/cm <sup>2</sup> e 4.08J/cm <sup>2</sup>		<b>Cool gas (Ar)</b> 16 L/min
<b>Spot size:</b>	100 μm	150 μm		
<b>Energy:</b>	80%	10% and 20%		

Para ambos os tipos de LA-ICP-MS, a precisão foi avaliada pelo cálculo do desvio padrão relativo (RSD) nos padrões primários e secundários e a acurácia foi avaliada pelo cálculo da taxa de recuperação (*recovery*), o qual compara os valores obtidos na análise dos padrões secundários no LA-ICP-MS com os valores dos mesmos no certificado (NIST1573).



# QUANTITATIVE ANALYSIS OF PLANT LEAF ELEMENTS USING THE LA-ICP-MS TECHNIQUE<sup>1</sup>

---

### ABSTRACT

The use of Laser Ablation coupled to Mass Spectrometry is a promising technique for analysis of plant tissue elements because it has advantages over conventional digestion techniques such as reduced levels of contamination and sample preparation time, possibility of spatial distribution analysis of elements, high number of repetitions, among others. However, this technique still has some limitations, especially with regard to calibration, which may result in imprecise chemical analyses. The present study aims to analyze two types of analyzers (quadrupole and magnetic sector field) regarding precision and accuracy. It was observed that the magnetic sector field analyzer presented better results. An elemental composition pattern similar to that of samples is also a relevant factor for the adjustment of the method to obtain higher number of detectable analytes.

**Keywords:** LA-ICP-MS; Quadrupole; Magnetic Sector Field; Calibration; Plant Tissue Analysis.

### 5.1. INTRODUCTION

The use of plants with phytoremediation potential is a recent technique that has attracted attention in the restoration of contaminated areas, as it has advantages over chemical and physical restoration techniques regarding cost, labor, interference in soil and microflora (Ali *et al.*, 2013). In the phytoremediation technique, soil-associated plants and microorganisms are used to reduce the concentration and / or toxic effects of contaminants either by extraction or by immobilization (Greipsson, 2011). This technique can bring benefits such as: phytostabilization, phytoextraction of metals of commercial interest and improvement of soil quality and fertility (Vangronsveld *et al.*, 2009). However, the use of this technique is limited by the lack of knowledge about the mechanisms involved in absorption, translocation, accumulation, localization and tolerance to pollutants Nečemer *et al.* (2008). Thus, the use of technologies that allow the analysis of these elements in plant tissues in a fast and accurate way, with good reproducibility and accuracy Nečemer *et al.* (2008) and that allow the mapping of the distribution of elements in plant tissues is necessary.

---

<sup>1</sup> Artigo submetido a revista “International Journal of Mass Spectrometry” com o título “Quantitative analysis of plant leaf elements using the LA-ICP-MS technique” e aceito com major revision em 1 de agosto de 2018.

Among the techniques used for analysis of chemical elements in plants, the digestion of samples pulverized on acids is one of the most common. For the determination of element concentrations, samples need to be washed, crushed and solubilized for analysis. This implies the acquisition of a minimum amount of biological material, which is sometimes only achieved by composite sampling in more than one individual, in too long sample preparation time and loss of information on the spatial distribution of the element.

An alternative to direct analysis of solids in plant tissues is laser ablation coupled to ICP-MS (LA-ICP-MS). The main advantages are: the possibility of a detailed spatial analysis of the distribution of elements in the sample, since it is not necessary to crush the sample and the ablation spot diameter is small (x to y range) enough to analyze different leaf tissues, lower risk of contamination, smaller size and sample preparation time, greater sensitivity and rapidity of analyses (Hoffmann *et al.*, 2000; Becker *et al.*, 2008; Kaiser *et al.*, 2009). These aspects make this technique more advantageous for studies aimed at the determination of the concentration of elements in different plant tissues, that require high number of repetitions, and those that intend to elucidate physiological responses of plants in terms of absorption, translocation and storage or accumulation of ions (Galiová *et al.*, 2007) in response to different environmental conditions, including treatments for recovery of areas degraded by mining.

Hoffmann *et al.* (1994) report the scarce number of studies on the use of LA-ICP-MS for analysis of plant samples at that time. According to the authors, analyses using LA-ICP-MS are limited due to the complexity of the calibration and difficulty in the accuracy of the mechanism. This reality still persists, especially when it comes to the measurement of a high range of elements in the same sample. Most studies found in literature using the LA-ICP-MS technique in plant materials concentrate on analyses of a limited number of elements due to the lack of certified reference materials covering the full range of analytes in the sample (Fernández, 2012; Miliszkiewicz *et al.*, 2015; Galiová *et al.*, 2007; Gunther & Hattendorf (2005).

One of the factors that may interfere with the accuracy and reproducibility of the technique is the type of mass spectrometer analyzer. The analyzer that is most used in the analysis of plant nutrients is the quadrupole; however, another type with greater sensitivity that has been widely used in the geological and biomedical areas is the magnetic sector field analyzer (SF-ICP-MS) (Axelsson & Rodushkin, 2001; Jochum *et al.*, 2005; Gonçalves *et al.*, 2016; Becker *et al.*, 2004; Becker *et al.*, 2007; Konz *et al.*, 2013). However, there are few studies that use this type of analyzer in analyses of plant samples. While Q ICP-MS presents resolution of about 300, in SF-ICP-MS, resolution is about 10,000, enabling better detection of elements and reduce polyatomic interferences (Thomas, 2001; Brenner, 2007).

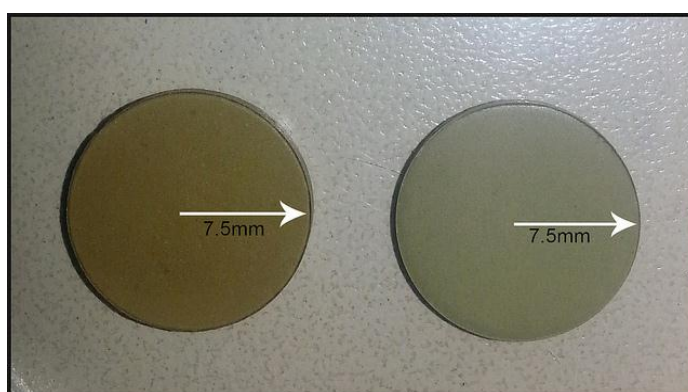
The present study aims at: (1) adjusting the method for the quantitative analysis of a wide range of elements in leaf tissue using the LA-ICP-MS technique and (2) comparing the effectiveness of the

method in accuracy parameters and elements detectable in two types of LA-ICP-MS: LA-ICP-QMS and LA-SF-ICP-MS.

## 5.2. MATERIALS AND METHODS:

### 5.2.1. Preparation of matrix standards and plant material samples

NIST SRM 1515 reference material was used as the calibration standard (primary standard) and NIST SRM 1573 as the validation standard (secondary standard). About 0.25 g of standards were pressed into pellets of approximately 15 mm in diameter with the aid of a press (Spex model 3624B X-Press) applying  $8.0 \text{ ton cm}^{-2}$  for 3 min (Figure 5.1).



**Figure 5.1** - Calibration standard pellets - Nist1515 (left) and validation standard - Nist1573 (right).

Ripe *Eremanthus erythropappus* (DC.) Macleish leaves (tree species with wide occurrence in South America, especially in Minas Gerais, Brazil, where it is used for the recovery of areas degraded by Fe and Al mining) were washed in deionized water, dried at  $50^\circ \text{C}$  for 72 hours, pulverized in a mill and sieved (230 mesh sieves). Samples of the pulverized material were then digested in acids in microwaves and analyzed by ICP-OES, according to method described by Gonzalez *et al.* (2009). Another part of pulverized samples was pressed to make 15mm diameter pellets in the same manner as performed with standards. These pellets were analyzed in two types of LA-ICP-MS analyzers in order to compare the results of their digestion with LA-ICP-MS analyses.

*Copaifera langsdorffii* leaves (another species with wide occurrence in South America, from Argentina to Venezuela) were washed in distilled and deionized water, dried at  $50^\circ \text{C}$  for 72 hours. Subsequently, leaf samples were cut with the aid of a puncher and fixed with double-face tape on resin for analysis in LA-ICP-MS in order to test the LA-SF-ICP-MS method in *in vivo* samples.

### 5.2.2 Instrumental parameters

Analyses were performed in two LA-ICP-MS systems: Laser Ablation (Laser New Wave UP 213 - Nd: YAG) coupled to ICP-QMS (Agilent 7700X) and coupled to SF-ICP-MS (Thermo Scientific™ ELEMENT 2™). Glitter software was used for data reduction.

The concentration of C, Mg, Al, P, S, K, Ca, V, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Sr, Ba, elements obtained from the primary matrix standard, were applied to ICP-MS to calibrate the equipment. <sup>13</sup>C isotope was chosen as internal standard element for being the most homogeneous element in leaves.

The instrumental and analytical conditions of LA-ICP-MS are presented in table 5.1.

**Table 5.1-** Instrumental and analytical operation conditions

	<b>LA-ICP-QMS</b>	<b>LA-SF-ICP-MS</b>
<b>Wavelength:</b>	213nm	213nm
<b>Operating mode:</b>	Continuous firing	Burst count
<b>Frequency:</b>	10Hz	10Hz, 20Hz
<b>Fluency:</b>	13.85 J cm <sup>-2</sup>	2.04 J/cm <sup>2</sup> e 4.08J/cm <sup>2</sup>
<b>Spot size:</b>	100 µm	150 µm
<b>Energy:</b>	80%	10%, 20%
	<b>ICP-QMS Agilent 7700X</b>	<b>SF-ICP-MS ELEMENT 2TM</b>
<b>Carrier gas (He)</b>	1.8L/min	0.3 L/min
<b>Optinional gas (Ar)</b>	2mL/min	-
<b>Makeup gas (Ar)</b>	0.5L/min	-
<b>Auxiliarly gas</b>	-	0.8 L/min
<b>Sample gas</b>	-	1.2L/min
<b>Cool gas</b>	-	16L/min

### 5.2.3. Accuracy assessment of standards

Accuracy was estimated by calculating the relative standard deviation (RSD) of values obtained in standards. The accuracy of the method was determined by performing the recovery rate test in order to compare the means obtained from the validation standard with certified values.

The recovery test was performed according to the Eq.1:

$$R\%: X_e * 100 / C \quad (1)$$

where,

R%: Recovery rate of the element;

Xe: Mean of all points of the element in each pattern;

C: Certified value of the element in Nist1515 (primary pattern) or Nist1573 (secondary pattern).

Elements that obtained TR% between 80% and 120% were considered as reliable recovery rate.

NIST1515 and NIST1573 standards have been switched as calibration and validation standards to verify that the method can be applied to other types of standards.

#### **5.2.4. Analysis of *Eremanthus erythropappus* and *Copaifera langsdorffii* leaf samples**

Concentrations of elements obtained from analyses of *Eremanthus erythropappus* leaves digested and analyzed by ICP-OES were compared to those found in pellets of the same species obtained by LA-ICP-MS using the two types of mass spectrometer analyzers. Analyses at 60 points of the sample in each type of analyzer were performed.

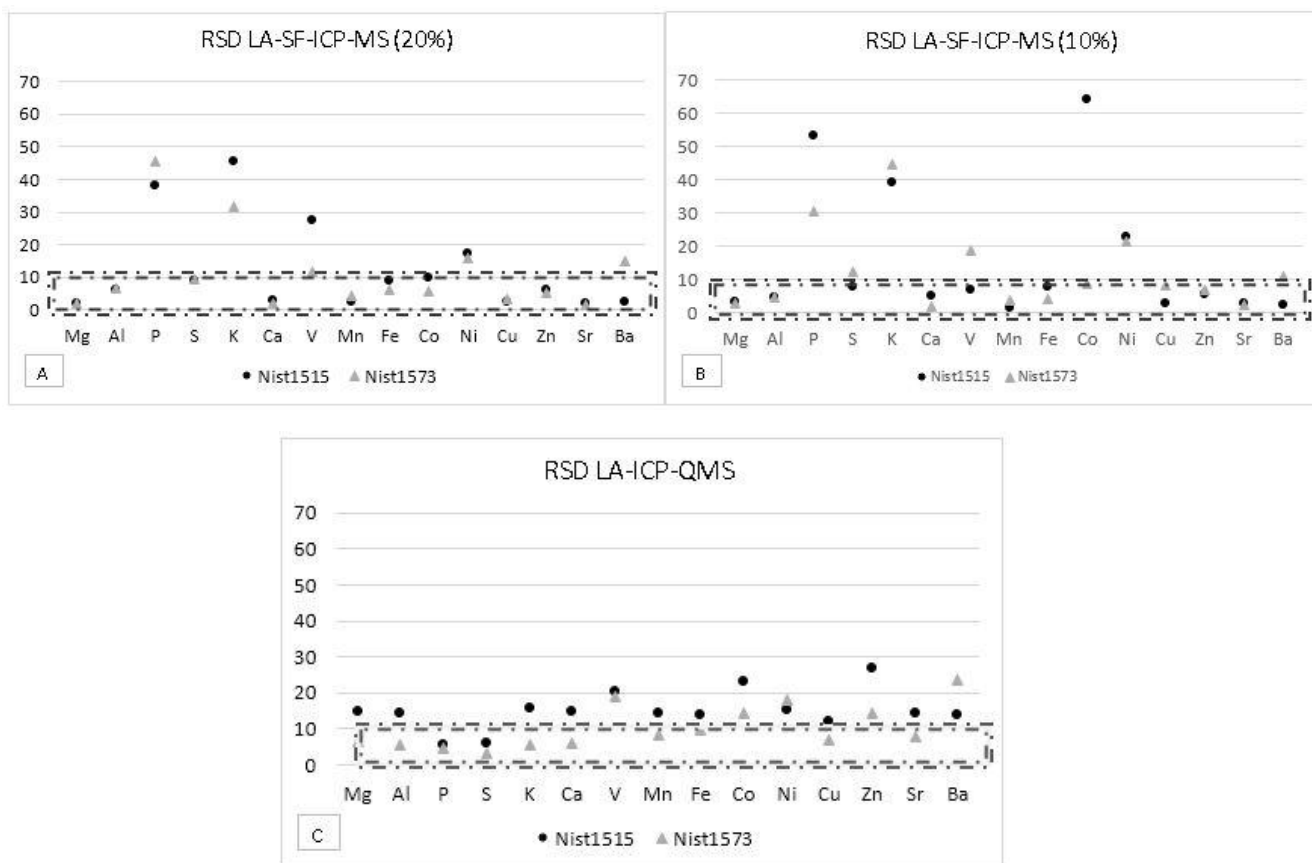
*In vivo* *Copaifera langsdorffii* leaves were fixed on resin for analysis of the concentration of elements in ribs and in the mesophyll in order to test the method developed in *in vivo* samples and obtain more accurate mean values, since elements are distributed heterogeneously along the leaf. Analyses were performed at 15 points on the ribs and 15 points on the mesophyll in three leaves from three different individuals using the LA-SF-ICP-MS system with 10% laser energy.

To compare the values found in veins and inter-veins, the paired t-test with 95% confidence was performed using the Minitab 16 software.

### **5.3. RESULTS AND DISCUSSION**

#### **5.3.1. Accuracy of standards**

Figure 5.2 shows the RSD values of the concentration of elements in the calibration and validation standards measured by LA-ICP-QMS and LA-SF-ICP-MS; the latter with two different laser energy conditions: 10% (2.04 J / cm<sup>2</sup> of fluence) and 20% (4.08J / cm<sup>2</sup> of fluence).

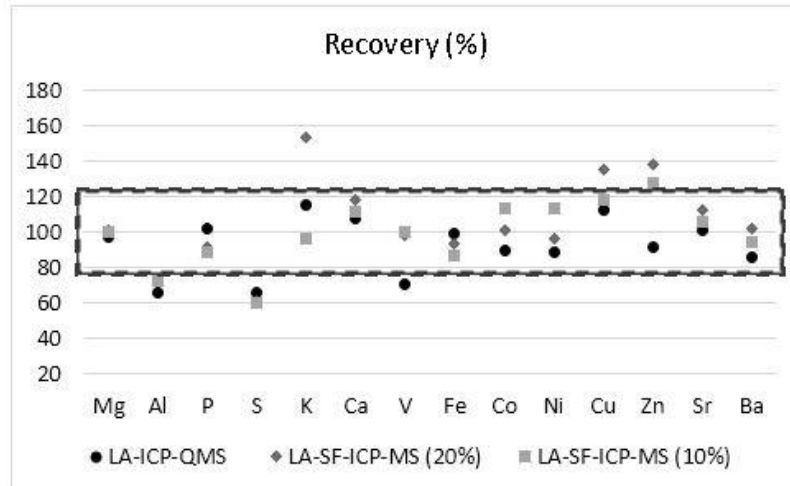


**Figure 5.2-** RSD values in the analyses of LA-SF-ICP-MS (20% laser energy) (a), LA-SF-ICP-MS (10% laser energy) and LA-ICP-QMS (c) systems. Values obtained by the ablation of 9 points in each pattern in the different systems. Dashed line represents elements with RSD values <10%.

Analyses of the magnetic sector system were more accurate compared to those of the quadrupole. The magnetic sector with 10% and 20% energy generated data with high accuracy (> 90%) for 11 and 10 elements, respectively, of the 15 evaluated. Low RSD values were also obtained in both methods for the following elements: Mg, Al, S, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn and Sr. Satisfactory RSD values were also found for V and Ba with the magnetic sector of 10% and for Co with the magnetic sector of 20%. The quadrupole obtained greater precision for the analysis of macronutrients P, S, K in relation to the magnetic sector.

Of the 14 elements analyzed in the validation standard (Nist1573), 71% obtained recovery rate within the limit in LA-ICP-QMS, 64% in LA-SF-ICP-MS with 20% energy and 78% in the magnetic sector with 10% energy (Figure 5.3).



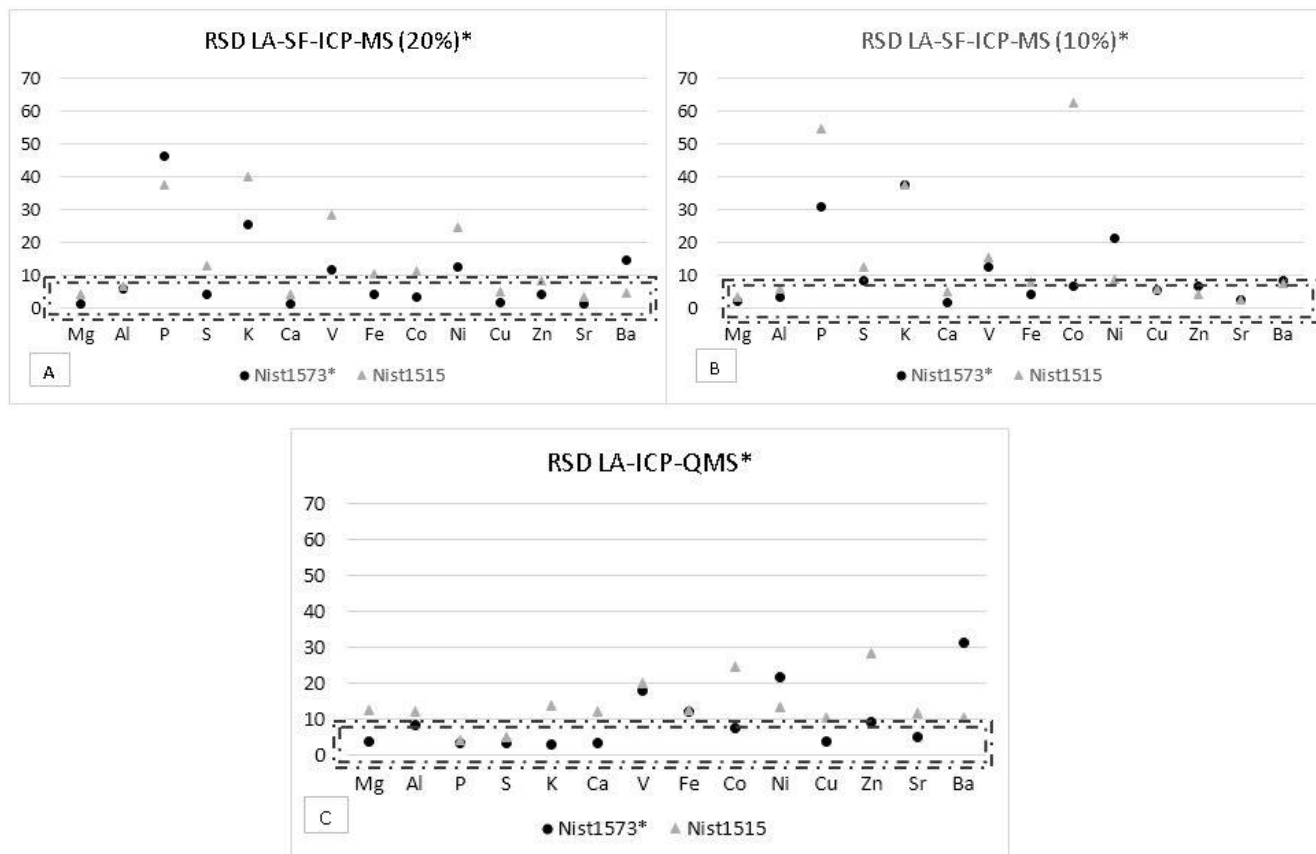


**Figure 5.3-** Recovery rate of each element in the different types of LA-ICP-MS analyzers. Dashed line represents the set of elements that are within the limit set for TR%.

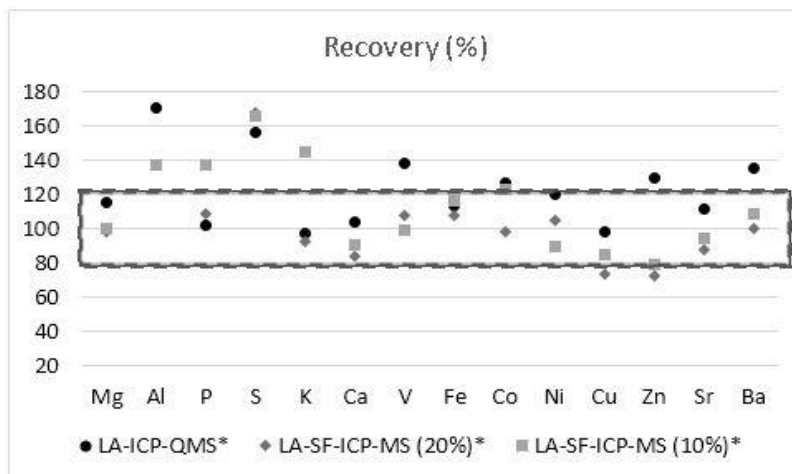
Sulfur and aluminum obtained low R% in the validation standard in all systems and for such elements, the analysis should be considered semi-quantitative. On the other hand, analyses using LA-ICP-MS can be considered quantitative when the results generate combinations of RSD (up to 10%) and R% values (between 80 and 120%), which was obtained in the following conditions: magnetic sector with 10% energy for Mg, Ca, Fe, Cu, Sr, Ba, magnetic sector with 20% energy for Mg, Ca, Fe, Co, Sr, Ba, and LA-ICP- QMS for P.

It is noteworthy that for the other elements, analyses can be done semi-quantitatively in all techniques, except for those that obtained extreme RSD and TR values. In this case, we opt for the exclusion of the element in the analysis, for example K, which obtained RSD values between 32-47% in matrix standards and R% of approximately 157%.

Accuracy and precision test analyses using different calibration standards show that these methods can be applied to different types of standards because for most elements, the RSD and recovery rate values obtained using Nist1515 or Nist1573 as the primary standard do not differ (Figures 5.2, 5.3, 5.4 and 5.5).



**Figure 5.4-** RSD values in the analysis of LA-SF-ICP-MS (20% laser energy) (a), LA-SF-ICP-MS (10% laser energy) and LA-ICP-QMS (c) systems. Values obtained by ablation of 9 points in each pattern in the different systems. Green line represents elements with RSD values <10%. \* means that for this analysis, NIST1573 was the primary standard and NIST1515, the secondary standard.



**Figure 5.5-** Recovery rate of each element in the different types of LA-ICP-MS analyzers. Green line represents the set of elements that are within the limit set for R%. \* means that for this analysis, NIST1573 was the primary standard and NIST1515, the secondary standard.

The method applied to the LA-SF-ICP-MS system proved to be the technique with better precision and accuracy for quantitative analysis, but the choice of the technique to be used may vary according to the element of interest to be analyzed.

### 5.3.2. Analysis of elements in *Eremanthus erythropappus* leaf samples

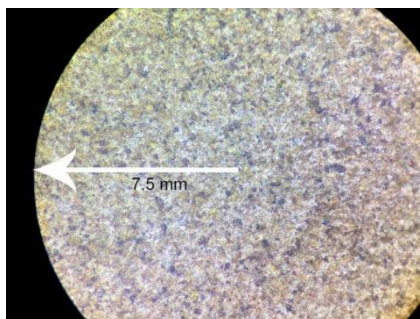
Table 5.2 shows the mean values of the concentration of elements measured in *E. erythropappus* leaves solubilized and determined by ICP-OES and analyzed in 60 points in pellets by LA-SF-ICP-MS (10% energy) and LA-ICP -QMS.

**Table 5.2:** Concentrations of elements in *E. erythropappus* leaves determined by ICP-OES after acid digestion and LA-SF-ICP-MS with 10% energy and LA-ICP-QMS.

Element	LA-SF-ICP-MS (20%)				LA-ICP-QMS		
	Average	Average	R%	RSD	Average	R%	RSD
<b>Mg</b>	1908,26	1426,98	75	8	1905,08	100	37
<b>Al</b>	575,46	296,47	52	48	355,65	62	60
<b>P</b>	623,62	1244,19	199	55	572,32	92	15
<b>S</b>	1532,14	1303,79	85	24	1195,48	78	17
<b>K</b>	2683,78	18259,07	680	39	2967,02	111	37
<b>Ca</b>	8857,51	7125,75	80	11	9075,60	102	37
<b>V</b>	1,59	1,00	63	30	1,53	96	63
<b>Mn</b>	1691,51	1510,79	89	12	2035,12	120	42
<b>Fe</b>	641,24	664,44	104	17	676,34	106	90
<b>Ni</b>	8,67	5,92	68	12	8,24	95	60
<b>Cu</b>	20,13	9,56	47	20	16,64	83	42
<b>Zn</b>	85,91	72,58	84	31	90,39	105	36
<b>Sr</b>	20,67	18,48	88	13	22,62	108	38
<b>Ba</b>	42,12	33,65	80	58	36,00	85	40

It was observed that for the analysis of samples, the quadrupole system presented better recovery rate results than the sector field; however, the sector field showed better RSD values. Becker *et al.* (2008) & Zhang *et al.* (2010) [22] demonstrated that the distribution of elements varies along the leaf profile and that due to the heterogeneity and roughness of their surfaces, higher RSD values are acceptable in plant samples. Literature shows RSD values in analyses of plant samples performed by different types of laser ranging up to 62% (Zhang *et al.*, 2010; Cizdziel *et al.*, 2012).

In fact, even though being pulverized and sieved in a 230 # mesh, pressed *Eremanthus erythropappus* leaf sample had a visually heterogeneous surface (Fig. 5.6), which may have generated greater variability in results between points.



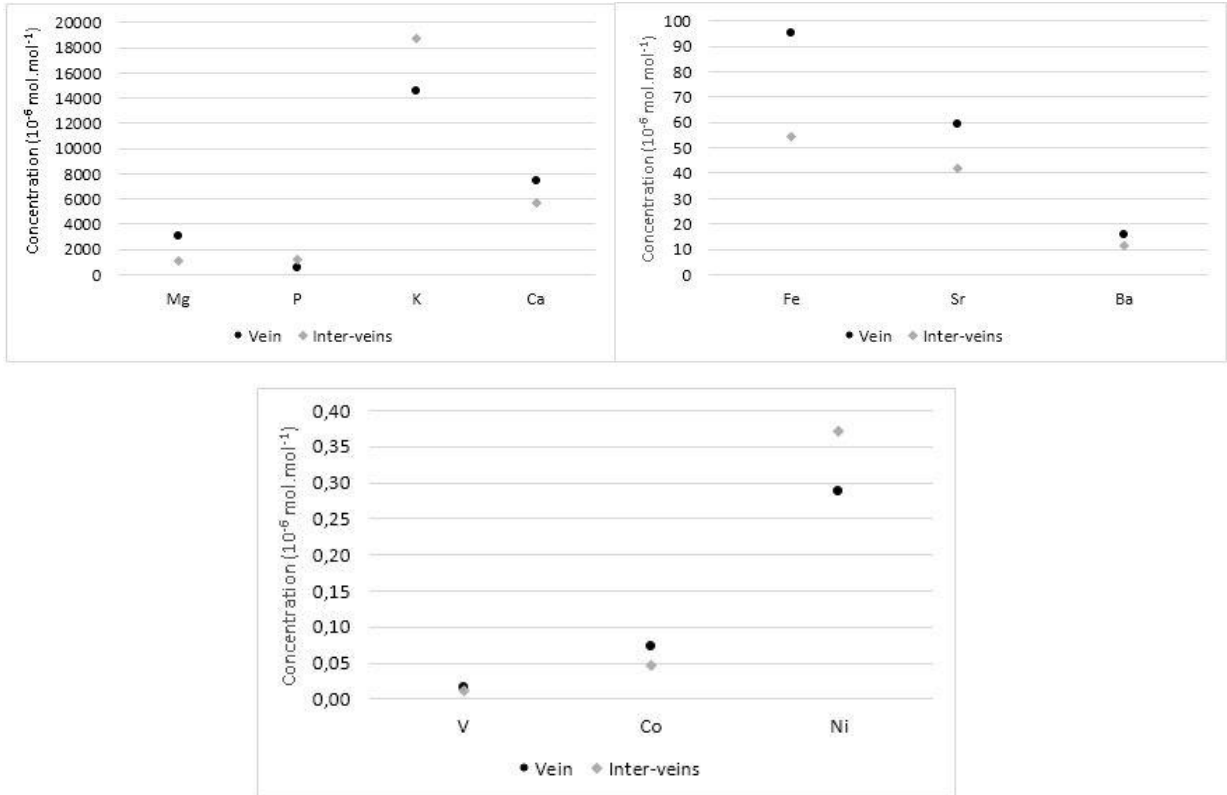
**Figure 5.6-** Pulverized and pressed *Eremanthus erythropappus* sample seen under microscope (30X)

Both standards and *E. erythropappus* samples analyzed in LA-SF-ICP-MS obtained similar accuracy and precision responses, validating the method for the quantitative analysis of Mg, S, Ca, Mn, Fe, Sr and Ba. Only P and S presented recovery rate and RSD within limits established in LA-ICP-QMS in the analysis of *E. erythropappus*; however, as it deals with the analysis of the sample and not of standards and higher RSD values are acceptable for plant samples, the LA-ICP-QMS system obtained a larger range of reproduced analytes when compared to values obtained by the digestion method.

Since to guarantee the reproducibility of the method, it is essential to obtain the accuracy of the matrix standards, LA-SF-ICP-MS proved to be the technique that best meets validation prerequisites (RSD and R%). However, this method presents one of the problems that is still inherent in LA-ICP-MS analyses, which is the lack of matrix standards covering the full extent of analytes in the sample, due to differences in analyte concentration ranges (Miliszkievicz *et al.*, 2015). Since the concentration values of *Eremanthus erythropappus* leaf samples prepared in this study reproduced well in both tested analyzers, this material can be used as a third type of validation standard and adjustment of the method to better meet the analyte range of interest.

### **5.3.3. Concentration of elements in veins and inter-veins**

The results of the concentration of elements in veins and mesophyll of *Copaifera langsdorffii* are shown in figure 5.7. The results were divided into three groups according to the order of magnitude of concentrations.



**Figure 5.7-** Concentration (ppm) of elements in leaf veins and inter-vein regions of the mesophyll of *Copaifera langsdorffii*.

In general, there was no significant difference between the mean concentration of elements in veins and inter-vein regions, with the exception of Mg, which presented statistically higher concentration in veins. However, some metal accumulation patterns in the vein and mesophyll compartments are observed. Mg, Ca, V, Co, Ba, Fe and Sr presented higher concentration in veins P, K and Ni in the mesophyll.

Cells that perform physiological processes important for the growth and survival of the plant are found in the mesophyll of leaves. Some nutrients present higher concentrations in this region because they are involved in metabolic processes. Phosphorus, for example, is a constituent of molecules such as nucleic acid, biomembranes and energy-storage molecules (ADP and ATP); while potassium is the most abundant element in the cytoplasm of cells, playing a key role in osmotic potential (Marschner, 1986)

Plant veins are vascular bundles composed of xylem that transports water and mineral salts to leaves and phloem that transports photoassimilated compounds from bundle sheath cells to the sieve elements, which are carried to various plant compartments (Haritatos *et al.*, 2000). The vein is an important structure for transporting nutrients, serving as a hallway for mineral salts and metabolites that will be distributed throughout the plant.

Thus, it could be inferred that for the analysis of total mass in *in vivo* leaf samples using the LA-ICP-MS technique, it is important to perform ablation of the same number of points in both vein

and mesophyll, so that the mean is not overestimated or underestimated by the accumulation of the element in a particular leaf region.

#### **5.4. CONCLUSION**

The present study compared for the first time the effectiveness of two LA-ICP-MS systems (quadrupole and sector field) in the analysis of elements in leaf tissues. The LA-SF-ICP-MS system proved to be a promising technique for quantitative analysis in plant tissue, since it is a fast, low cost and low contamination technique, and it is possible to measure a high range of analytes with good precision and accuracy. The pulverized *Eremanthus erythropappus* sample proved to be a good alternative for use as a matrix standard. Although the RSD rate was relatively high, good reproducibility was obtained when compared to values measured by the solubilization method.

It was also observed that for the *in vivo* analysis of the total concentration of leaf elements in the LA-ICP-MS system, it is necessary to obtain the equivalent amount of points in vein and mesophyll in order not to overestimate or underestimate the value. An alternative to *in vivo* leaf analysis is the analysis of the pulverized and pressed leaf, in which case, information on the spatial distribution of elements is lost, but the total mass analysis can be obtained. Elementary analysis in high-resolution equipment combined with the analysis of the method to be used allows the accuracy of measurements in the LA-ICP-MS system.

## CAPÍTULO 6

# CONTAMINAÇÃO POR REJEITO DE MINÉRIO DE FERRO E SEUS EFEITOS SOBRE AS CONCENTRAÇÕES FOLIARES DE ELEMENTOS EM ESPÉCIES ARBÓREAS DE MATA ATLÂNTICA

---

### ABSTRACT

O Brasil enfrentou em novembro de 2015 um dos seus maiores desastres ambientais ocasionado pelo rompimento da barragem de Fundão da empresa Samarco. A lama de rejeito proveniente da mesma alcançou centenas de quilômetros, provocando, dentre outros impactos, a perda de matas ciliares nas áreas atingidas. Respostas ecofisiológicas das espécies nativas à nova condição edáfica ainda são desconhecidas, o que dificulta o planejamento dos empreendimentos de revegetação ou restauração ecossistêmica. O presente estudo teve como objetivo verificar a concentração de elementos químicos em folhas de indivíduos jovens de 10 espécies arbóreas nativas da Mata Atlântica plantadas sobre o rejeito em condições de campo. Alterações foliares podem ser forte indicadores de estresse e de plasticidade fisiológica. Constatou-se que a concentração média de Mg, Ca e Zn foi reduzida nas folhas um ano após plantio sobre o rejeito, o que pode estar relacionado a elevada concentração de Mn. As espécies *Eugenia pyriformis*, *Zeyheria tuberculosa*, *Copaifera langsdorfii* e *Apuleia leiocarpa*, mostraram-se mais sensíveis a contaminação. Já *Dendropanax cuneatus*, *Cariniana estrellensis*, *Platypodium elegans* e *Lafoensia pacari* apresentaram o mesmo padrão de concentração dos elementos antes e após plantio.

### 6.1. INTRODUÇÃO

A exploração de recursos minerais contribui com cerca de 5% do PIB industrial brasileiro (Ibram, 2015). O estado de Minas Gerais concentra o maior número de jazidas de minério de Fe do Brasil, sendo que cerca de 63% das reservas nacionais de minério de ferro estão localizadas nesse estado, em especial na região do quadrilátero ferrífero (Quaresma, 2009). Paralelamente à significativa contribuição da indústria mineral para a economia nacional, a exploração desses recursos pode ocasionar sérios problemas ambientais (Wanderley, 2008). Em novembro de 2015, por exemplo, o Brasil vivenciou o maior desastre socioambiental ocorrido no país (Modena & Heller, 2016) com o rompimento da barragem de Fundão, uma barragem de rejeitos oriundos do beneficiamento do minério de ferro.

Cerca de 34 milhões de metros cúbicos do rejeito liberado percorreram mais de 660Km do interior de Minas Gerais até o Oceano Atlântico. Aproximadamente 1.469 hectares foram atingidos,

acarretando, dentre vários outros impactos, a perda de Matas ciliares, da Mata Atlântica e de áreas agriculturáveis (IBAMA, 2015).

Mortalidade de árvores nativas às margens dos rios afetadas pela deposição do rejeito tem sido observada desde os primeiros meses após o acidente, embora a natureza das causas (químicas ou físicas), ainda não tenham sido identificadas. Sabe-se que o rejeito é caracterizado por condições contrastantes àquelas encontradas nos solos típicos da região, exemplificadas pela dominância de argilas, pH tendendo ao neutro e pela presença de altas concentrações de elementos como: Fe, Al, Si, Na, Mn, Ca, Mg, Ti e P (Wolff, 2009; Silva *et al.*, 2006; Segura *et al.*, 2016).

A alteração nos parâmetros de fertilidade na superfície do solo, assim como verificado em outros estudos (Alvarenga & Davide, 1999; Marrs, 1985, Critchley *et al.*, 2002), pode alterar a dinâmica das populações de espécies vegetais, provocando redução de diversidade da flora e a perda de serviços ecossistêmicos (Marrs, 1993, Valença *et al.*, 2017, Guillaume *et al.*, 2016). Os efeitos podem ser especialmente danosos sobre o recrutamento de novos indivíduos, uma vez que raízes das plântulas estarão expostas diretamente ao rejeito durante a fase crítica do estabelecimento, enquanto indivíduos adultos podem apresentar maior resistência ao distúrbio por possuírem extensos sistemas radiculares ocupando camadas de solo não afetadas imediatamente pelo rejeito. Por outro lado, a deposição de serapilheira promovida pelas árvores adultas pode afetar de alguma maneira a camada de rejeito e promover alterações secundárias e provavelmente à longo prazo nas condições edáficas superficiais. Por tratar-se de um acontecimento singular no mundo, pouco se sabe sobre as respostas dos processos ecossistêmicos e especial da espécies nativas à presença desse novo tipo de substrato. Que espécies seriam mais ou menos sensíveis e mais adequadas à revegetação ou restauração das áreas afetadas?

O presente estudo tem como objetivo avaliar em campo (1) a concentração total e disponível de elementos no rejeito da barragem de Fundão depositada sobre margens do Rio Gualaxo e no solo original da região dois anos após o acidente (2), e variação da concentração de elementos em folhas de mudas de dez espécies arbóreas nativas da Mata Atlântica (MA) plantadas sobre o rejeito, oferecendo base de dados sobre respostas de espécies nativas e seus potenciais iniciais para a revegetação de áreas afetadas pela deposição de rejeito de minério de Fe.

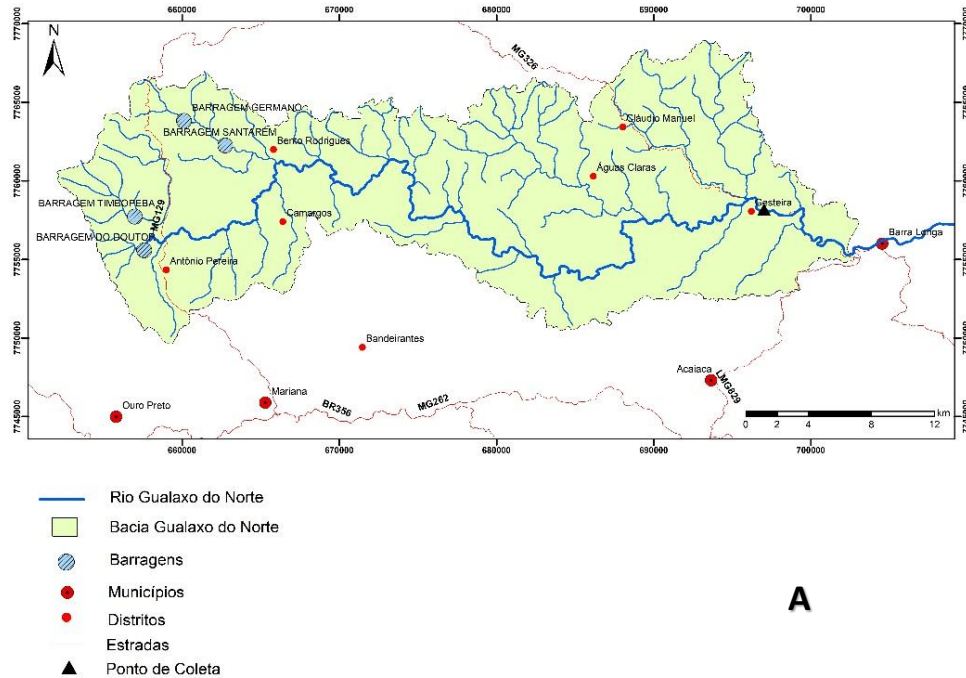
## **6.2. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **6.2.1. Área de estudo**

O trabalho foi realizado em propriedade particular localizada à margem esquerda do rio Gualaxo do Norte no município de Barra Longa, MG (20°15'48.6"S e 43°06'47.8"W) à cerca de 35km de distância da barragem de Fundão (Google Maps, 2018) (Fig.6.1A). O fluxo de rejeito de minério de ferro derivado do rompimento da barragem atingiu a propriedade em 5 de novembro de 2015, depositando sobre o solo uma camada de espessura média superior a 40cm (Fig. 6.1B). Nenhum



tratamento de remoção ou descontaminação do rejeito ou adição de solo ou fertilizantes sobre a área utilizada neste estudo foi conduzido desde então.



**Figura 6.1:** Área de estudo. A: Localização. B: Indicação da área de plantio (sobre rejeito), com destaque para topsoil e Brachiaria sobre este, acima da área de plantio.

Como a maior parte das demais propriedades rurais da margem esquerda do rio na região, a área era usada para plantio de pastagem, em geral, com capim Brachiaria, para criação de gado leiteiro. O cultivo tradicionalmente estendia-se até à margem do rio, desrespeitando-se a legislação nacional vigente que determina a preservação de faixas de vegetação nativa ciliar (neste caso, Mata Atlântica) nas margens de rios (Lei Federal nº 12.651/2012) (Brasil, 2012). Muitos dos proprietários rurais na região, entretanto, mostraram-se desejosos do reestabelecimento de faixa de mata Atlântica nas margens do rio em suas propriedades, não sabendo, entretanto, se isso seria viável após a deposição da lama. Na

área em estudo, dois anos após o desastre, o cultivo de capim foi reiniciado nas partes altas da propriedade após a adição de camada de solo sobre o rejeito e seguindo-se o manejo tradicional da cultura. A faixa de  $\cong 2$  metros à margem do rio (Fig. 6.1B), entretanto, não recebeu adição de solo e nenhum tipo de tratamento.

### 6.2.2. Plantio das mudas de espécies arbóreas nativas

Em outubro de 2016, início da estação chuvosa, dez indivíduos jovens (mudas) de dez espécies arbóreas nativas da Mata Atlântica foram distribuídas equitativamente em uma área de aproximadamente 3m de largura e 150m de comprimento localizada na margem do rio. As mudas foram plantadas em covas de 30cm de profundidade e distantes pelo menos 2m entre si (Fig.6. 2). Tal densidade de indivíduos (cerca de 2200/ha) é recomendada para recuperação de florestas atlânticas. A densidade de mudas em áreas de restauração varia entre 1.600 plantas/ha e 2.500 plantas/ha, a depender do espaçamento utilizado (Embrapa, [200-?], Moraes *et al*, 2013). Embora os estudos sugiram o plantio de pelo menos 80 espécies vegetais (Brancalion *et al.*, 2013; São Paulo, 2007), a pequena área disponível para esse estudo na propriedade (450 m<sup>2</sup>) limitou o plantio a apenas 10 espécies com dez repetições.



**Figura 6.2-** Plantio das mudas

As espécies utilizadas no presente estudo foram: *Dendropanax cuneatus* (DC.) Decne. & Planch., *Zeyheria tuberculosa* (Vell.) Bureau, *Platypodium elegans* (Vogel), *Lafoensia pacari* A.St.-Hil, *Eugenia pyriformis* Cambess., *Calophyllum brasiliensis* Cambess, *Bowdichia virgilioides* Kunth, *Copaifera langsdorfii* Desf., *Apuleia leiocarpa* (Vogel) J.F. Macbr., *Cariniana estrellensis* (Raddi) Kuntze.

### 6.2.3. Coleta de sedimento e análise da concentração de elementos

Cinco amostras compostas (0-35 cm de profundidade) de rejeito foram coletadas a cada 30m na área de maneira a representar toda a extensão da faixa de plantio das mudas. Amostras compostas de solo original (solo típico da região não impactado pela deposição do rejeito) foram coletadas em três pontos sorteados na mesma propriedade.

Todas as amostras foram secas a 40° durante 72h e peneiradas em peneiras de malhas de 5, 10, 18, 35, 60, 120 e 230 *mesh* para análise textural. A fração do substrato <230 *mesh* foi separada para análise das concentrações dos elementos.

Subamostras foram enviadas para o Laboratório de Análises de Solo, Tecido Vegetal e Fertilizante da Universidade Federal de Viçosa para análise de fertilidade (pH em água, P, K, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, H+Al, soma de bases trocáveis (SB), capacidade de troca catiônica efetiva (t), capacidade de troca catiônica a pH 7,0 (T), índice de saturação por bases (V), índice de saturação por alumínio (m) e fósforo remanescente (P-rem)).

As análises dos elementos fitodisponíveis e dos elementos totais dos substratos foram realizadas de acordo com a metodologia descrita por Rauret *et al.* (2001) e Moutte (2009) no laboratório de Geoquímica Ambiental da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), sendo os elementos determinados por meio da espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICPOES – Agilent 725). Em ambos os procedimentos, utilizou-se um branco para a certificação da ausência de contaminação e da qualidade dos reagentes. Na digestão total, foi utilizado o material de referência certificado GBW 07406 e na extração sequencial o BCR701.

#### **6.2.4. Concentração dos elementos químicos nas folhas**

Folhas maduras das espécies arbóreas foram coletadas nos indivíduos jovens antes e um ano após o plantio. Em cada momento, três folhas maduras e não senescentes de três indivíduos diferentes escolhidos aleatoriamente foram coletadas. As folhas foram lavadas em água destilada e deionizada, secas em estufa por 48h. Posteriormente amostras das folhas foram dispostas em uma pastilha para análise da concentração de Mg, Al, Ca, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr e Ba via ablação de 10 pontos em cada amostra, totalizando 30 pontos por espécie. O método de análise dos elementos por meio da utilização do *Laser Ablation* acoplado ao espectrômetro de massa de setor magnético (LA-SF-ICP-MS - ELEMENT 2<sup>TM</sup>/LSX-213) foi considerado quantitativo e acurado segundo Diniz *et al.* (submetido, capítulo 5 desta dissertação). O NIST SRM 1515 foi utilizado como padrão primário e o NIST SRM 1573, como padrão secundário. Carbono 13 foi escolhido como elemento de padrão interno. As condições instrumentais e analíticas encontram-se na Tabela 6.1.

**Tabela 6.1-** Condições instrumentais e analíticas do LA-ICP-MS usadas no presente estudo.

	LA-ICP-MS	SF-ICP-MS
WAVELENGTH:	213nm	<b>Carrier gas (He):</b> 0.3 L/min
OPERATING MODE:	Burst count (280 shots)	<b>Sample:</b> 1.2 L/min
FREQUENCY:	10Hz	<b>Auxiliary (Ar):</b> 0.8L/min
FLUENCY:	2.04 J/cm <sup>2</sup>	<b>Cool gas (Ar):</b> 16 L/min
SPOT SIZE:	150 µm	
ENERGY:	10%	
MAXIMUM OXIDE PRODUCTION	<sup>232</sup> Th <sup>16</sup> O/ <sup>232</sup> Th:<2%	
RECOVERY:	80 - 120%	

### 6.2.5. Fator de contaminação

O fator de contaminação (Hakanson, 1980) foi calculado para classificar o grau de contaminação dos elementos do rejeito utilizando a seguinte fórmula:

$$CF = \frac{C_{(0-1)}}{C_n}$$

Onde,

CF: Fator de contaminação – valores em ppm

C 0-1: Média de concentração do elemento de interesse em todos os pontos analisados

Cn: Concentração do metal no local de controle (solo original)

CF<1: baixo valor de contaminação;

1 ≤ CF<3: fator de contaminação moderado;

3 ≤ CF<6: fator de contaminação considerável;

CF ≥ 6: fator de contaminação muito alto;

Nesse estudo, esse índice avalia o grau da contaminação do rejeito (contaminante), pela relação das concentrações dos elementos presentes no mesmo com as concentrações dos elementos no solo nativo. A combinação da avaliação da magnitude da contaminação do solo combinada com a análise das concentrações dos elementos no tecido vegetal informam se o contaminante apresenta, ou não, um risco ecológico, uma vez que os elementos presentes no rejeito podem, apresentar fator de contaminação elevado (acima da média encontrada na região) e também estar fora da média esperada para as espécies da Mata Atlântica, sendo um indicio que o elemento está provocando alterações no ecossistema local. O índice de fator de contaminação, é um dos índices que tem sido utilizado em diversas pesquisas para avaliar a possibilidade de risco ecológico, como nos estudos de Islam *et al.* (2015), Ribeiro *et al.* (2018), Pekey *et al.*, (2004).

#### **6.2.6. Análise estatística**

A distribuição dos dados foi testada quanto à sua normalidade de acordo com o teste de Kolmogorov–Smirnov. Teste t pareado foi realizado para a comparação dos elementos no tecido foliar das espécies de Mata Atlântica antes e após um ano de plantio (p value: 0.05) e teste t para 2 amostras foi utilizado para comparar as concentrações dos elementos nos substratos solo nativo e rejeito (p value: 0.1), utilizando o software *Minitab* 18.

### **6.3.RESULTADOS**

#### **6.3.1. Caracterização dos substratos coletados.**

Os dados de fertilidade dos substratos solo original e rejeito estão representados na Tabela 6.2.

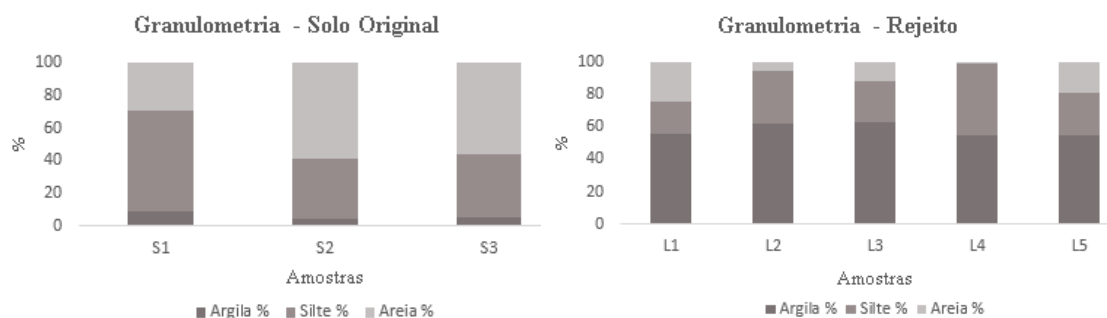
**Tabela 6.2-** Valores médios dos parâmetros de fertilidade do solo original e do rejeito de mineração de fe depositado (sedimento).

SB: soma de bases trocáveis; t: capacidade de troca catiônica efetiva; T: capacidade de troca catiônica a pH 7,0; V: índice de saturação por bases; m: índice de saturação por alumínio; p-rem: fósforo remanescente, H + AL (acidez potencial).

	Solo original	Rejeito (sedimento)
pH H <sub>2</sub> O	4,52	6,70
P <sub>-rem</sub> (mg/dm <sup>3</sup> )	1,63	7,36
K (mg/dm <sup>3</sup> )	58,33	34,07
Ca <sup>2+</sup> (cmolc/dm <sup>3</sup> )	0,82	1,34
Mg <sup>2+</sup> (cmolc/dm <sup>3</sup> )	0,37	0,19
Al <sup>3+</sup> (cmolc/dm <sup>3</sup> )	0,36	0,06
H + Al (cmolc/dm <sup>3</sup> )	2,97	0,63
SB (cmolc/dm <sup>3</sup> )	1,34	1,62
t (cmolc/dm <sup>3</sup> )	1,70	1,68
T (cmolc/dm <sup>3</sup> )	4,31	2,26
V %	30,60	81,53
m %	22,97	3,43

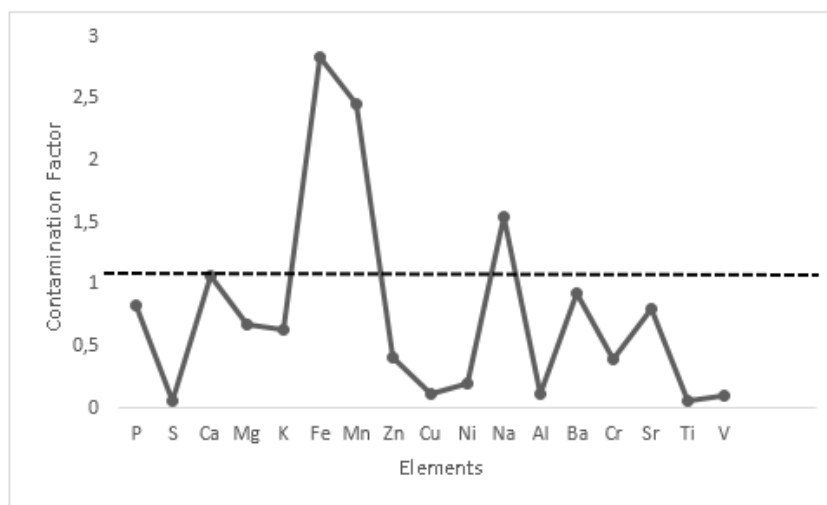
O rejeito diferencia-se do solo original, mesmo após dois anos da sua deposição na área de estudo, principalmente por apresentar pH mais elevado, com tendência ao neutro, além de valores mais altos de P-rem e índice de saturação de bases, e menores de H + Al, Índice de saturação por alumínio e Al<sup>3+</sup>, K<sup>+</sup> e Mg<sup>2+</sup>.

Em reação à textura, o rejeito e o solo original foram classificados, respectivamente, como argila/franco argiloso e franco (médio) (Fig. 6.3).



**Figura 6.3-** Análise textural dos substratos.

Os elementos Mn, Fe, Ca e Na no rejeito apresentaram fatores de contaminação considerados moderados. Os demais elementos analisados representaram baixo fator de contaminação (Figura 6.4).



**Figura 6.4:** Fator de contaminação para elementos no rejeito em relação ao solo original. A linha tracejada indica o limite acima do qual o fator de contaminação é considerado moderado.

Os dados referentes à concentração total e fitodisponível dos substratos na área de plantio das espécies arbóreas estão representados na Tabela 6.3.

**Tabela 6.3:** Valores médios e razão (%) de concentrações (mg.kg-1) totais (T) e fitodisponíveis (A) elementos analisados no solo original e no rejeito de mineração de Fe.

Classificação	Elements	Original soil			Mine tailing		
		Total	Available	T:A	Total	Available	T:A
Macronutrientes	P	495	24	20,6	414	25	16,6
	S*	431	42	10,3	27	25	1,08
	Ca <sup>+</sup>	286	215	1,33	307	275	1,1
	Mg <sup>++</sup>	572	45	12,7	381	<5	-
	K <sup>+</sup>	2972	37	80,3	1888	<16	-
Micronutrientes	Fe*	109426	11	9947,8	309769	4	77442,2
	Mn*	431	65	6,6	1060	86	12,3
	Zn <sup>++</sup>	68	5	13,6	28	2	14
	Cu*	74	1	74	8	2 <sup>!</sup>	-
	Ni*	49	<2	-	10	<2	-
	Na	92	ND	-	143	ND	-
Não essenciais	Al <sup>++</sup>	133274	316	421,7	14651	45	325,6
	Ba	96	8	12	89	11	8,1
	Cr	93	NQ	-	37	NQ	-
	Sr*	5 <sup>!</sup>	1	5	4	2	2
	Ti*	7587	<0,4	-	473	<0,4	-
	V*	239	<0,5	-	25	<0,5	-

\* indica diferenças significativas nas concentrações totais do solo nativo e do rejeito (p<0.1);

+ indica diferença significativa nas concentrações disponíveis do solo nativo e do rejeito (p<0.1).

! tal elemento obteve somente uma análise detectável (n:1), as demais estão abaixo do LQ (Cu e Sr).

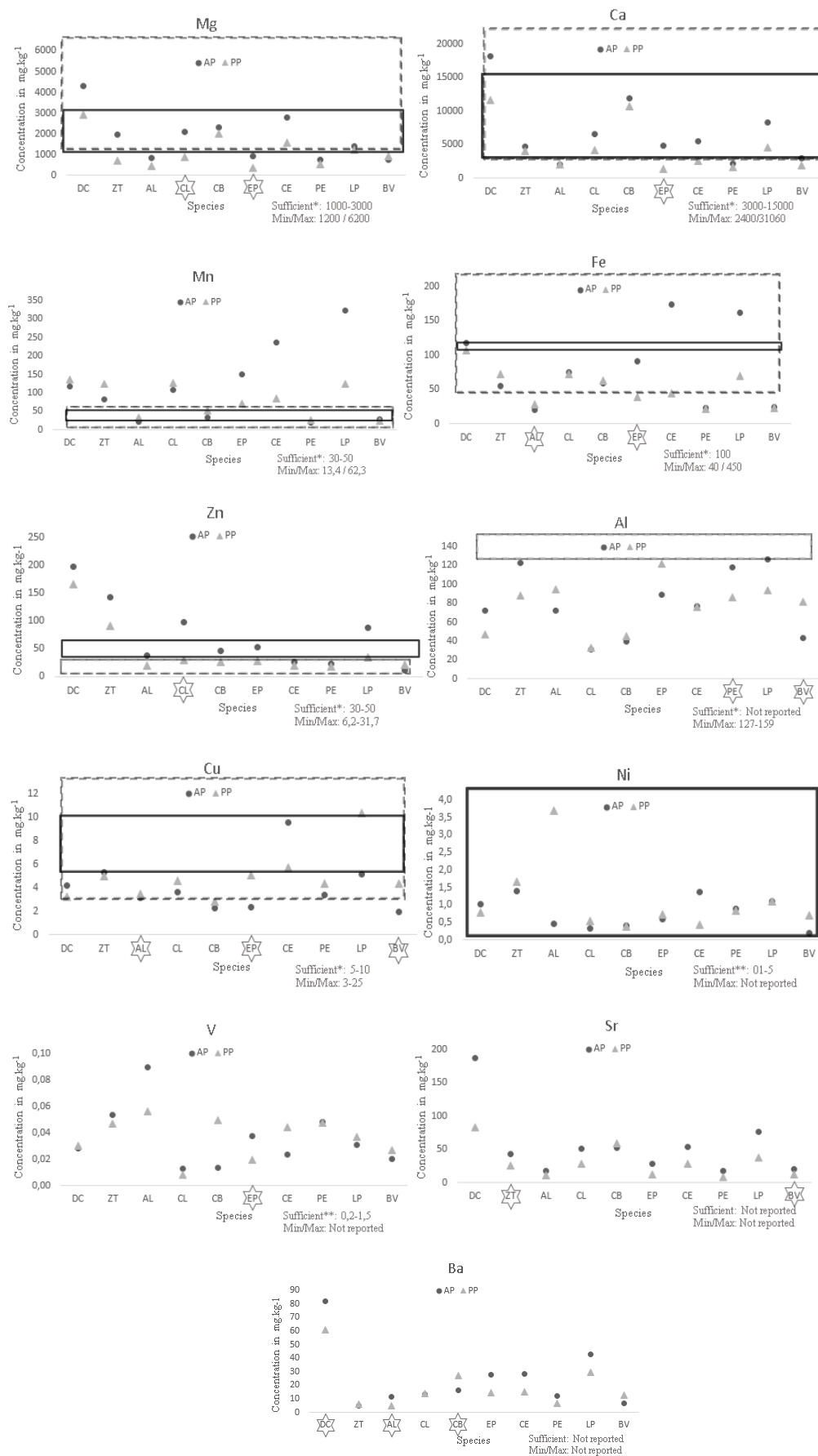
< (x): menor que o limite de quantificação informado do equipamento.

Os elementos S, K, Cu, Ni, Sr, Ti e V apresentaram concentrações totais maiores no solo nativo do que no rejeito. Já Mg, Zn, Al apresentaram tanto as concentrações totais quanto as disponíveis maiores no solo nativo. O Fe e o Mn obtiveram maior concentração total no rejeito. Já o Ca obteve maiores concentrações totais e disponíveis no rejeito em relação ao solo nativo. Praticamente todo o Ca presente tanto no solo natural quanto no rejeito e o S presente no rejeito estão na forma disponível (relação 1:1). Já o Fe, Al e Ti presentes em ambos os substratos apresenta baixíssima quantidade disponível.

### **6.3.2. Concentração foliar dos elementos**

As concentrações médias dos elementos nas folhas das espécies de Mata Atlântica antes e após um ano de plantio são apresentadas na Figura 6.5. Limites de valores mínimos de nutrientes essenciais descritos na literatura mundial, assim como valores máximos e mínimos encontrados em folhas de espécies nativas da Mata Atlântica em outros estudos são também incluídos.





**Figura 6.5: Concentrações dos elementos nas folhas das mudas de MA antes e após um ano de plantio.** Quadro tracejado: Concentração encontrada na literatura em espécies ocorrentes na MA. Quadro retilíneo: Concentrações necessárias para plantas superiores. \*Segundo Larcher (2000). \*\*Segundo Kabata-pendias (2011). Estrela: Elementos que obtiveram diferença significativa na concentração antes e após plantio. DC: *Dendropanax cuneatus*, ZT: *Zeyheria tuberculosa*, AL: *Apuleia leiocarpa*, CL: *Copaifera langsdorfii*, CB: *Calophyllum brasiliensis*, EP: *Eugenia pyriformis*, CE: *Cariniana estrellensis*, PE: *Platypodium elegans*, LP: *Lafloensia pacari*, BV: *Bowdichia virgilioides*. AP: Antes plantio; PP: pós plantio.

Um ano após o plantio sobre o rejeito, as folhas de *Dendropanax cuneatus* e *Apuleia leiocarapa*, apresentaram valores inferiores de Ba, *Zeyheria tuberculosa* e *Bowdichia virgilioides* de Sr, *Copaifera langsdorffii* e *Eugenia pyriformis* de Mg, *Copaifera langsdorffii* de Zn, *Eugenia pyriformis* de Ca, V e Fe e *Platydictyon elegans* de Al. Aumento da concentração após o plantio foi observado para os elementos Fe na espécie *Apuleia leiocarapa*, Cu em *Apuleia leiocarapa*, *Eugenia pyriformis* e *Bowdichia virgilioides*, Ba em *Calophyllum brasiliensis* e Al em *Bowdichia virgilioides*. As espécies *Eugenia pyriformis*, *Apuleia leiocarapa* e *Bowdichia virgilioides* apresentaram maior variação na concentração de elementos após um ano de crescimento sobre o rejeito. Já *Cariniana estrellensis* e *Lafoensia pacari* não apresentaram diferenças nas concentrações dos elementos antes e após plantio.

Considerando-se os limites foliares de cada elemento necessários pelas plantas reportados por Larcher (2000) e Kabata-pendias (2011), destaca-se o seguinte: O Mg apresentou concentrações menores nas espécies *Zeyheria tuberculosa*, *Copaifera langsdorffii*. O Ca apresentou concentrações abaixo do limite em *Eugenia pyriformis*, *Platydictyon elegans* e *Bowdichia virgilioides*. O Zn encontrou-se abaixo do limite em *Apuleia leiocarapa*, *Copaifera langsdorffii*, *Calophyllum brasiliensis* e *Eugenia pyriformis*. O Ni está dentro do limite em todas as espécies, já o V está abaixo do limite em todas. Não foram encontrados limites de valores necessário às plantas para os elementos Sr e Ba. Importante ressaltar que não estão incluídas as espécies que apresentaram concentrações fora do limite tanto antes quanto após o plantio. No entanto, em geral, os elementos Fe e Cu, na maior parte das espécies, apresentaram concentrações abaixo do limite tanto antes quanto após o plantio. Já o Mn apresentou concentrações acima do limite em 60% das espécies antes e após plantio.

Em relação as espécies que obtiveram concentrações foliares (um anos após o plantio) fora da média mínima e máxima descrita na literatura para as espécies de Mata Atlântica, encontrou-se: *Zeyheria tuberculosa*, *Calophyllum brasiliensis* e *Platydictyon elegans* apresentaram concentrações de Mg abaixo da média, *Eugenia pyriformis*, *Bowdichia virgilioides* e *Cariniana estrellensis* de Ca, *Eugenia pyriformis* de Fe. Para os elementos Ni, V, Sr e Ba não foram encontrados valores de referência na literatura para as espécies de MA. Seis das dez espécies do estudo apresentaram concentrações de Zn acima dos valores da literatura antes e após plantio e nove das dez espécies apresentaram concentrações de Al abaixo.

## 6.4. DISCUSSÃO

### 6.4.1. Caracterização dos substratos

O fluxo de rejeito proveniente da barragem de Fundão, ao longo de seu percurso pela bacia do Rio Gualaxo do Norte, revolveu minerais e fragmentos de rocha que estavam depositados no leito e provocou a mistura do rejeito também com partículas de solo e de plantas arrancados das margens do rio. Conseqüentemente, o sedimento depositado sobre as áreas afetadas é composto não somente por

elementos oriundos do beneficiamento do minério de ferro, como também daqueles característicos do *background* geológico local e das atividades antrópicas que ocorreram e ainda ocorrem ao longo da bacia, como a exploração aurífera no passado e o uso agrícola dos solos (Costa, 2001; Rodrigues, 2012).

Na dissertação de Wolff (2009), ela caracteriza rejeitos provenientes do beneficiamento de minério de ferro de sete usinas da Vale. Esses rejeitos apresentam, em geral, concentrações elevadas de Fe, Al, Mn, Mg, Na, Ca e Ti. No que diz respeito às concentrações disponíveis, em um estudo realizado por Silva *et al.* (2006), antes do rompimento da barragem de Fundão, o rejeito de mineração de ferro foi caracterizado por apresentar altas concentrações de Mn e Fe e baixas concentrações de Zn e Cu. Em um estudo realizado por Segura *et al.* (2016), seis dias após a lama ter alcançado o oceano Atlântico, amostras do rejeito, água e solo foram coletadas em Bento Rodrigues, primeira cidade impactada que fica cerca de 5Km da Barragem de Fundão (*Google Maps*, 2018). Os autores observaram que as concentrações de Cr, Ba e Al estavam baixas em comparação com o valor de *background* do solo no local e que o Fe e Mn foram os elementos de maior concentração tanto no rejeito quanto no solo não contaminado.

A contribuição do rejeito da barragem para as concentrações totais e disponíveis dos elementos no sedimento depositado sobre a área de estudo, analisado no presente trabalho, é evidentemente dominante, devido ao enriquecimento de Fe e Mn e empobrecimento de Al em comparação com o solo natural, além das baixas concentrações disponíveis de Zn.

De fato, apesar do longo período de exploração aurífera, que teve início há mais de 300 anos com a chegada dos Bandeirantes e que ainda ocorre na região (Amade & Lima, 2009) e do uso de pesticidas e herbicidas agrícolas que liberam Cu e Zn, as concentrações médias desses elementos foram mais baixas no sedimento que no solo original. Além disso, ao contrário do observado no solo original, o Cu presente no rejeito não ocorre na fração trocável, o que minimiza seu potencial de risco ambiental, pelo menos até o momento. Ao contrário, a redução da sua disponibilidade poderia levar à certo nível de carência desses micronutrientes para o desenvolvimento das plantas, como observado no elemento Zn que teve uma tendência à diminuição em todas as espécies após plantio, com exceção de *Bowdichia virgilioides* e que apresentou concentração abaixo do limite em quatro das dez espécies do estudo.

A área de estudo está inserida na unidade geológica Complexo Metamórfico Acaiaca caracterizada pela presença de granulitos félsicos, máficos, ultramáficos e aluminosos (Junior & Evangelista, 2010). O solo possui acidez elevada e é classificado, segundo a Embrapa, como tipo PVAe22. Rodrigues (2012) em sua pesquisa, coletou sedimentos ativos de drenagem ao longo da bacia do Rio Gualaxo do Norte e de alguns efluentes, para a caracterização dos elementos de interesse ambiental e de saúde pública quanto à sua origem por meio da relação com os valores de *background*. Verificou-se que a presença de Zn e Ni pode estar relacionada a geologia local, devido à proximidade com os valores de *background* locais. Já a elevada concentração de Fe, Mn e Ba, está relacionada tanto

a geologia local quanto a ocorrência atividades antrópicas, como mineração e exploração aurífera. Sendo assim, a concentração elevada de elementos como Si, K, Al, Fe, Ti, Zn e Ni no solo nativo e a deficiência (quando considerados padrões de solos agrícolas) de nutrientes como P é esperada (Tabela 6.3).

Quanto a capacidade de troca catiônica efetiva (t), todos os substratos apresentaram baixa capacidade de troca catiônica efetiva, tendendo a apresentar uma maior lixiviação de cátions (tabela 6.1). Entretanto, a capacidade de troca catiônica a pH 7 (T) é classificada como média no solo natural e baixa no rejeito segundo Alvarez *et al.*, 1999.

Segundo Embrapa (2010), o valor da saturação por bases (V%) é um excelente indicativo da fertilidade do solo, pois expressa a capacidade de troca de cátions. Embora o rejeito apresente uma baixa capacidade de troca de cátions a pH 7, de acordo com o V%, o rejeito foi classificado como fértil (eutróficos) e o solo natural como pouco fértil (distróficos) (tabela 6.1). Grande parte dos pontos de troca de cátions no solo natural estão preenchidos por H<sup>+</sup> e Al, já que o índice de saturação por alumínio foi considerado alto (prejudicial) no solo nativo e muito baixo (não prejudicial) no rejeito (Embrapa, 2010, segundo Osaki, 1991). Além disso a soma de base trocáveis (SB) do rejeito está um pouco maior do que a do solo natural. Na soma de bases trocáveis são considerados todos os cátions do substrato com exceção de H<sup>+</sup> e Al<sup>+</sup>. A própria textura argilosa do rejeito, contribuiu para a maior retenção de cátions e menor retenção de ânions como os óxido de Fe e Al, tornando o substrato mais fértil.

Embora o rejeito possa oferecer condições de maior fertilidade do solo e reduzir a disponibilidade de Al, isso não significa que trará benefícios para a vegetação nativa, a qual vem se desenvolvendo no tempo evolutivo de milhares de anos sobre solos ácidos e distróficos. Ao contrário, as alterações químicas provocadas pela deposição do rejeito podem trazer consequências desastrosas para o estabelecimento e o pleno desenvolvimento de grande parte da flora nativa, afetando o balanço populacional de espécies, levando à modificação da diversidade e da estrutura de comunidades nativas (Bustamante *et al.*, 2012, Gustafson & Wang, 2002; Johnston, 1992).

Dentro dos elementos analisados no rejeito, o Mn e o Fe foram os que apresentaram maiores fatores de contaminação, sendo classificados como elementos de fator de contaminação moderado, juntamente com o Na e Ca (Figura 4). Embora o Fe esteja na forma disponível, suas concentração biodisponível está abaixo da concentração do solo natural (Tabela 6.3). O Mn é o elemento de maior impacto, pois apresenta fator de contaminação moderado e concentração disponível considerada alta de acordo com a média em solos agricultáveis (Raij *et al.*, 1996), oferecendo um risco potencial para o ecossistema.

#### **6.4.2. Análise das mudas de Mata Atlântica**

Um ano após o plantio sobre o rejeito, a concentração de Mg nas folhas foi reduzida entre 37 e 90% nas espécies, à exceção de *Bowdichia virgilioides* (Fig. 6.5). Em *Zeyheria tuberculosa*, *Apuleia leiocarpa*, *Eugenia pyriformis*, *Platypodium elegans*, a concentração foliar está abaixo do limite mínimo encontrado nas espécies de Mata Atlântica relatados em outros estudos (Figura 6.5) e da necessidade média das plantas em geral reportada por Larcher (2000). Isso pode ser justificado pela baixíssima disponibilidade desse nutriente no rejeito em relação ao solo original (Tabela 6.3). Além disso, a concentração de Mg está abaixo da média encontrada em argissolos de Minas Gerais (Caires, 2009).

Embora o solo natural apresente uma maior concentração de Mg<sup>2+</sup>, a sua concentração é classificada como baixa e no rejeito, muito baixo (Alvarez *et al.* 1999). Assim, a deficiência de Mg pode também estar relacionada a outros fatores como a competição com outros cátions que estão em alta concentração no rejeito, como o K, Mn, Al e Ca (Yu-Chuan *et al.*, 2008; Portela *et al.*, 2010, Wiend (2007).

A concentração foliar de Ca está abaixo do necessário e do limite mínimo encontrado em espécies ocorrentes na Mata Atlântica (Larcher, 2000; Boeger *et al.*, 2005), nas seguinte espécies: *Apuleia leiocarpa*, *Eugenia pyriformis*, *Platypodium elegans* e *Bowdichia virgilioides* (Figura 6.5). Grande parte do cálcio presente no rejeito está na forma disponível (89%) e a concentração do cátion Ca<sup>2+</sup> está dentro do limite encontrado em argissolos de MG (Caires, 2009). Embora a competição com os íons de Fe, Al e Mn possa causar a deficiência de Ca no tecido vegetal (Blankenau, 2007; Jardim *et al.*, 1984), essa deficiência também pode ser atribuída a fatores não relacionados à absorção como: idade das folhas, umidade, pressão radicular e fitormônios (Kirkyby & Pilbeam, 1984).

Tab. 6.4: Nutrient concentrations in leaves of species occurring in the Atlantic Forest (mg.kg<sup>-1</sup>)

Species	Ca			Mg			Zn			Fe			Cu			Mn			Al		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
<i>Psidium cattleianum</i> <sup>1</sup>	11600	6100	-	4900	3700	-	6,7	9,6	-	54,2	40	-	7,1	7,1	-	224,2	106,2	-			
<i>Ocotea pulchella</i> <sup>1</sup>	6100	3000	2400	3200	2100	1700	13,7	11,2	10	85,8	74,2	55	7,1	5	4,6	136,2	114,6	94			
<i>Ternstroemia brasiliensis</i> <sup>1</sup>	8500	6500	6900	3800	3600	3200	11,2	10,4	6,2	59,9	54,2	50	9,2	5,8	4,6	223,7	49,2	17			
<i>Ilex theezans</i> <sup>1</sup>	7700	6100	5900	6200	5500	4700	20,4	16,7	15,8	52,5	47,1	40	8,3	6,2	5,8	562,3	466,2	430			
<i>Ilex theezans</i> <sup>2</sup>	7660	6040	5370	4190	3380	1460															
<i>Gomidesia fenzliana</i> <sup>1</sup>	6300	3000	-	2500	1800	-	9,8	7,9	-	75	61,2	-	10	6,7	-	477,5	181,2	-			
<i>Calophyllum brasiliense</i> <sup>1</sup>	7000	4800	-	4200	2300	-	14,2	10	-	48,7	47,1	-	12	9,2	-	41,7	27,3	-			
<i>Calophyllum brasiliense</i> <sup>3</sup>	5200	2700	-	2700	2000	-	13,1	13	-	48,9	34,1	-	6,1	3	-	13,6	13,4	-	160	127	-
<i>Andira anthelminthica</i> <sup>2</sup>	5810	5800	3700	1900	1770	1620															
<i>Nectandra lanceolata</i> <sup>4</sup>		5280			1400				22,66		65			14,98			124,6				
<i>Matayba elaeagnoides</i> <sup>4</sup>		4040			5300				31,7		57,4			6,04			492,6				
<i>Cupania vernalis</i> <sup>4</sup>		7760			3180				24,9		65			13,64			540,8				
<i>Jacaranda micrantha</i> <sup>4</sup>		4440			2640				10,96		87,4			25,26			259,6				
<i>Cedrella fissilis</i> <sup>4</sup>		11970			2620				24,92		79,5			6,25			35,75				
<i>Cedrella fissilis</i> <sup>5</sup>		10950			2200				26,74		164,62			10,06			38,72				
<i>Caesalpinia pluviosa</i> <sup>5</sup>		18310			1200				12,92		206,2			15,75			87,15				
<i>Eugenia uniflora</i> <sup>5</sup>		31060			1910				19,19		129,5			6,29			30,35				
<i>Parapitadenia rigida</i> <sup>5</sup>		11580			1620				19,17		450,3			8,66			139,27				
<i>Peltophorum dubium</i> <sup>5</sup>		6340			1660				26,65		93,02			8,34			299,22				
MÍNIMO E MÁXIMO	2400-31060			1200-6200			6,2-31,7			40-450,3			3-25,3			13,4-562,3			127-159,6		
MÉDIA	7451,82			2913,64			15,54			86,16			8,64			193,55			143,3		

<sup>1</sup> Boeger *et al.*, 2005; <sup>2</sup> Prottil *et al.*, 2009; <sup>3</sup> Sereida *et al.*, 2016; <sup>4</sup> Bündchen *et al.*, 2013; <sup>5</sup> Brun *et al.*, 2012

\* -: uninformed concentration. \*Numbers 1,2,3 mean that the species were analyzed in more than one spot.

Além da redução das concentrações foliares de Mg e Ca em algumas espécies após plantio, observou-se também uma tendência na redução da concentração de Zn em todas as espécies do estudo, o que reflete a baixa concentração disponível nesse substrato. Além disso, a deficiência de zinco também pode ser devida ao elevado valor de pH, à textura argilosa e à presença de óxidos de Fe e Al (Gupta *et al.* 2016).

Embora o Mn tenha apresentado concentrações foliares acima do necessário e do limite encontrado em espécies da Mata Atlântica (Larcher, 2000; Boeger *et al.*, 2005) em 50% das espécies do estudo, essas concentrações não diferiram nas folhas antes e após plantio (Figura 6.5). Todavia, o Mn no rejeito apresentou concentração total e disponível acima das concentrações no solo original e da média encontrada em argissolos do Estado de Minas Gerais (Caires, 2009). Embora o Mn seja um elemento importante para o metabolismo basal e para a síntese de ácido nucléico nas plantas, altas concentrações, como encontradas no rejeito, podem ocasionar a diminuição da concentração de nutrientes importantes para a planta como Mg, Ca e Zn seja pela interferência na absorção desses íons pelo antagonismo ou na translocação desses nutrientes, conforme relatado nos estudos de Malavolta (1979), Jardim, *et al.*, (1984), Reddy *et al.* (1978).

A deficiência dos macronutrientes Ca e Mg pode interferir em processos metabólicos e fisiológicos importantes para a planta, como fotossíntese, transferência de fosfato, ativação de enzimas e regulação do crescimento, mecanismos essenciais para a sobrevivência das plantas (Larcher, 2000). Sendo assim, a baixa concentração de elementos essenciais para a planta como Mg e Ca e alta concentração de Mn na lama podem inviabilizar a sobrevivência das espécies de Mata Atlântica, como *Zeyheria tuberculosa*, *Copaifera langsdorfii*, *Eugenia pyriformis* e *Apuleia leiocarpa*. Dentre essas espécies, *Eugenia pyriformis* e *Apuleia leiocarpa* são as mais vulneráveis a contaminação devido a diferenças significativas de alguns elementos após plantio. *Eugenia pyriformis* apresentou concentrações significativamente menores dos elementos Mg, Ca, Fe e V e maior de Cu após o plantio e *Apuleia leiocarpa* apresentou maiores concentrações de Fe e Cu e menores concentrações de Zn e Ba, o que indica que essas espécies apresentam uma maior sensibilidade para crescer sobre esse tipo de substrato.

*Dendropanax cuneatus*, *Cariniana estrellensis*, *Platypodium elegans* e *Lafoensia pacari* foram as espécies que apresentaram concentrações mais similares às concentrações antes plantio. Embora tenham apresentado concentrações de alguns elementos fora do limite das espécies de MA e do necessário reportado por Larcher (2000) e Kabata-pendias (2011), esse padrão também foi encontrado nas mesmas antes do plantio sobre o rejeito, não podendo-se, portanto, inferir relações de causa e efeito diretas entre as concentrações foliares e as condições edáficas do rejeito. Desta forma, tais espécies podem ser boas candidatas para a recuperação de áreas atingidas por rejeitos de mineração.

Não foram encontradas na literatura as concentrações dos elementos Ni, V, Sr e Ba em folhas de espécies de Mata Atlântica. A concentração de Al foi reportada em somente um estudo (Sereda *et al.*, 2016). O presente estudo fornece dados sobre a acumulação desses elementos em espécies nativas da Mata Atlântica em estágios iniciais antes e após um ano de plantio sobre a lama, podendo esses dados serem utilizados para estudos futuros.

## 6.5. CONCLUSÃO

Embora a lama de rejeito seja caracterizada pela alta concentração de Al, Fe e Mn, o Mn mostrou-se ser o elemento de maior impacto, pois apresenta fator de contaminação moderado e concentrações acima do que é encontrado na região, o que pode limitar a absorção de nutrientes importantes para o metabolismo da planta como o Mg, Zn e Ca, que já apresentam baixa disponibilidade no substrato (Mg e Zn).

Entretanto, outros fatores edáficos podem também ter contribuído para a variação da concentração dos elementos nas folhas, como a baixa disponibilidade de alguns elementos, textura argilosa, presença de óxidos de Fe e Al, competição com outros íons que estão em alta concentração no rejeito e alterações nos parâmetros de fertilidade como, pH, T%, V% e m%.

As espécies que se mostraram mais sensíveis a contaminação foram: *Eugenia pyriformis*, *Zeyheria tuberculosa*, *Copaifera langsdorfii* e *Apuleia leiocarpa*. Já as espécies *Dendropanax cuneatus*, *Cariniana estrellensis*, *Platypodium elegans* e *Lafoensia pacari* apresentaram concentrações dos elementos no tecido foliar similares as concentração de antes do plantio, sendo, assim, espécie potenciais para serem utilizadas na restauração de áreas contaminadas por rejeitos de mineração de ferro.

Como pouco se sabe sobre o comportamento de espécies nativas da Mata Atlântica nesse tipo de substrato, mais estudos devem ser executados para testar e avaliar a sobrevivência de outras espécies. Como demonstrado nesse estudo, algumas espécies mostraram mais sensíveis à contaminação e outras são boas candidatas para a recuperação dessa área. Entretanto, estudos à longo prazo com espécies potenciais devem ser realizado porque as propriedades químicas e físicas do substrato podem ser alteradas ao longo do tempo, inviabilizando a sobrevivência de algumas espécies e viabilizando a sobrevivência de outras. Assim, um monitoramento frequente deve ser realizado durante o processo de restauração das áreas atingidas afim de avaliar o desenvolvimento de tais espécies e avaliar se é preciso entrar com medidas corretivas.





## CONCLUSÃO

---

O presente estudo comparou a efetividade de análises vegetais em dois tipos de analisadores de LA-ICP-MS: quadrupolo (ICP-QMS) e campo de setor magnético (SF-ICP-MS). O sistema LA-SF-ICP-MS mostrou ser mais eficaz para análises quantitativas pois obteve melhores valores de precisão e acurácia nos padrões de calibração e de validação. No LA-SF-ICP-MS com 10% de energia os elementos Mg, Ca, Fe, Cu, Sr e Ba e no LA-SF-ICP-MS com 20% de energia, os elementos: Mg, Ca, Fe, Co, Sr e Ba se reproduziram dentro das taxas de RSD e *recovery* estabelecidos. Dentre esses elementos, com exceção ao Cu e Co, todos os demais se reproduziram na amostra (candeia), validando a metodologia para tais elementos.

Quando se trata da análise da amostra, o sistema quadrupolo obteve melhor acurácia nas análises da amostra (candeia) do que o sistema de campo de setor magnético, porém a precisão do setor magnético foi melhor. A folha de candeia pulverizada é uma boa alternativa para ser utilizada como terceiro padrão de ajuste da metodologia, uma vez que essa amostra obteve uma boa reprodutibilidade nas análises do LA-ICP-MS quando comparadas com as análises da digestão (ICP-OES). A utilização da folha de candeia como um terceiro padrão poderá auxiliar no ajustamento da metodologia para a obtenção de análise quantitativas de uma ampla gama de analitos de amostras com composição elementar diferente dos padrões de matriz certificados.

Uma vez que a metodologia de análise no LA-ICP-MS foi ajustada, os elementos Mg, Ca, Fe, Sr e Ba foram determinados de forma quantitativa e os elementos Mn, Zn, Al, Cu, Ni e V de forma semiquantitativa no tecido foliar das espécies de Mata Atlântica antes e após um ano de plantio. Constatou-se que a composição química do rejeito está interferindo no estado nutricional das espécies em estudo. Os nutrientes Mg, Ca e Zn apresentaram um decaimento na folha após o plantio, o que pode estar relacionado, dentre outros fatores à baixa disponibilidade desses elementos no substrato (Mg e Zn) e à competição com íons como Mn, Fe, Al e K, dificultando a absorção desses.

As espécies *Eugenia pyriformis*, *Zeyheria tuberculosa*, *Copaifera langsdorfii* e *Apuleia leiocarpa* são as mais vulneráveis à contaminação da lama. Já as espécies *Dendropanax cuneatus*, *Cariniana estrellensis*, *Platypodium elegans* e *Lafoensia pacari* obtiveram padrões de concentração de elementos similares as concentrações de antes do plantio, sendo espécies potenciais para o uso na restauração de áreas contaminadas por rejeitos de mineração de ferro. Entretanto, se faz necessário monitoramento dessas espécies a longo prazo para avaliar se os parâmetros edáficos estão ou não sendo alterados e como tais espécies estão se comportando ao longo do tempo.



## Referências

---

- Ali H., Khan E., Sajad M.A. 2013. Phytoremediation of heavy metals—Concepts and applications. *Chemosphere*, **91**: 869–881.
- Alvarenga M. I. N., Davide A. C. 1999. Características físicas e químicas de um latossolo vermelho-escuro e a sustentabilidade de agroecossistemas. *R. Bras. Ci. Solo*, **23**:933-942.
- Alvarez V. V. H., Novais R. F. de, Barros N. F. de, Cantarutti R. B., Lopes A. F. Interpretação dos resultados das análises de solos. In: Ribeiro A. C., Guimarães P. T. G., Alvarez V. V. H., 5ª Aproximação - Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais. Viçosa: Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais – CFSEMG, p. 25-32, 1999.
- Amade P., Lima H.M.de. 2009. Desenvolvimento sustentável e garimpo – O caso do Garimpo do Engenho Podre em Mariana, Minas Gerais. *REM: R. Esc. Minas*, **62** (2): 237-242.
- Ashraf M.A., Maah M.J., Yusoff I. 2011. Heavy metals accumulation in plants growing in ex tin mining catchment. *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, **8** (2), 401-416.
- Axelsson M.D., Rodushkin I. 2001. Determination of major and trace elements in sphalerite using laser ablation double focusing sector field ICP-MS. *Journal of Geochemical Exploration*, **72**: 81-89.
- Azam S., Li Q. 2010. Tailings Dam Failures: A Review of the Last One Hundred Years. *Geotechnical News*, December: 50-53.
- Becker J.S., Dietrich R.C., Matusch A., Pozebon D., Dressler V.L. 2008. Quantitative images of metals in plant tissues measured by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, **63**:1248–1252.
- Becker J.S., Zoriy M., Becker J.S., Dobrowolska J., Matusch A. 2007. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) in elemental imaging of biological tissues and in proteomics. *J. Anal. At. Spectrom.*, **22**: 736–744.
- Becker, J.S., Zoriy M., Becker J.S., Pickhardt C., Przybylski M. 2004. Determination of phosphorus and metals in human brain proteins after isolation by gel electrophoresis by laser ablation inductively coupled plasma source mass spectrometry. *J.Anal. At. Spectrom.*, **19**: 149–152.
- Blakenau K. 2007. Cálcio nos solos e nas plantas. In: IPNI- International Plant Nutrition Institute - Informações agronômicas Nº 117.
- Boeger M. R. T., Wisniewski C., Reissmann C. B. 2005. Nutrientes foliares de espécies arbóreas de três estádios sucessionais de floresta ombrófila densa no sul do Brasil. *Acta bot. bras.*,19(1): 167-181.
- Braga A.J.T., Griffith J.J., Paiva H.N., Silva F.C., Corte V.B., Neto J.A.A.M. 2007. Enriquecimento do sistema solo-serapilheira com espécies arbóreas aptas para recuperação de áreas degradadas. *Revista árvore*, **31**:1145-1154.
- Brancalion P. H. S., Gandolfi S., Rodrigues R. R. 2015. *Restauração Florestal*. São Paulo, Oficina de Textos, 432p.
- Brancalion P.H.S.; Lima L.R.; Rodrigues R.R. 2013. Restauração ecológica como estratégia de resgate e conservação da biodiversidade em paisagens antrópicas tropicais. In: Peres, C.A.; Barlow, J.; Gardner, T.A.; Vieira, I.C.G. (Orgs.). *Conservação da Biodiversidade em paisagens antropizadas do Brasil*. Curitiba: Editora da UFPR, p.565-587.
- BRASIL. LEI Nº 12.651, DE 25 DE MAIO DE 2012. Dispõe sobre a proteção da vegetação nativa; altera as Leis nos 6.938, de 31 de agosto de 1981, 9.393, de 19 de dezembro de 1996, e 11.428, de 22 de dezembro de 2006; revoga as Leis nos 4.771, de 15 de setembro de 1965, e 7.754, de 14 de abril de 1989, e a Medida

- Provisória no 2.166-67, de 24 de agosto de 2001; e dá outras providências. Disponível em: [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2011-2014/2012/lei/112651.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2011-2014/2012/lei/112651.htm). Acessado em: 02nov 2016.
- Brenner, I. 2007. An Overview of Magnetic Sector Inductively Coupled ICP and GD-MS. In: Proceedings of 12<sup>th</sup> ISMASS Symposium cum Workshop on Mass Spectrometry, IT-2, Cidade de Goa, Dona Paula, Goa, 1-7.
- Brun E. J., da Rosa S. F., Roppa C., Schumacher M. V., Brun F. G. K. 2012. Avaliação nutricional de espécies nativas utilizadas na arborização do campus da Universidade Federal de Santa Maria-RS. REVSBAU, 7(1): 89-111.
- Bulska E., Wagner B. 2016. Quantitative aspects of inductively coupled plasma mass spectrometry. *Phil. Trans. R. Soc. A*, **374**: 1-18.
- Bündchen M., Boeger M. R. T., Reissmann C. B., da Silva L. S. C. 2013. Status nutricional e eficiência no uso de nutrientes em espécies arbóreas da floresta subtropical no sul do Brasil. *Sci. For.*, 41( 98): 227-236.
- Bustamante M.M.C., Brito D.Q. de, Kozovits A. R., Luedemann G., Mello T.R.B. de, Pinto A.S., Munhoz C.B.R., Takahashi F.S.C. 2012. Effects of nutrient additions on plant biomass and diversity of the herbaceous-subshrub layer of a Brazilian savanna (Cerrado), *Plant Ecol* (2012) 213:795-808. DOI 10.1007/s1 1258-012-0042-4.
- Caires S.M. (2009) *Determinação dos Teores Naturais de Metais Pesados em Solos do Estado de Minas Gerais como Subsídio ao Estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade*. Tese de doutorado. Solos e Nutrição de Plantas, UFV, Viçosa- MG.
- Carmo F.F.do, Kamino L.H.Y., Tobias Junior R., Campos I.C. de, Carmo F.F.do, Silvino G., Castro K.J. da S. X.de, Mauro M. L., Rodrigues N.U.A., Miranda M.P.de S., Pinto C.E.F. 2017. Fundão tailings dam failures: the environment tragedy of the largest technological disaster of Brazilian mining in global context. *Perspectives in Ecology and Conservation*, **15**(3): 145-151.
- CBH DOCE. **Comitê da Bacia Hidrográfica do Rio Doce**. Disponível em: <http://www.cbhdoce.org.br/>. Acessado em 02jun2018.
- Chaves N. 2007. **Dossiê técnico: Técnicas e Processos de Reflorestamento de Matas Ciliares**. Centro de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico da Universidade de Brasília - CDT/UnB 26p.
- Cizdziel J., Bu K., Nowinski P. 2012. Determination of elements in situ in green leaves by laser ablation ICP-MS using pressed reference materials for calibration. *Anal. Methods*, **4**: 564.
- Climate-data.org. **Clima: Barra Longa**. Disponível em: <https://pt.climate-data.org/location/176502/>. Acessado em 22fev2018.
- CNI – CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA – INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO. 2012. *Mineração e economia verde*. Brasília, CNI. 69p.
- Costa A. T. 2001. *Geoquímica das águas e dos sedimentos da bacia do Rio Gualaxo do Norte, LesteSudeste do Quadrilátero Ferrífero (MG): Estudo de uma área afetada por atividades de extração mineral*. Departamento de Geologia, Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Dissertação de Mestrado, 182p.
- CPRM – COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS – SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL. **Mariana Folha SF.23-X-B-I- Estado de Minas Gerais. Escala 1:100.000**. Org. por Orivaldo Ferreira Baltazar e Frederico Ozanam Raposo. Brasília: Convênio com o Departamento Nacional da Produção Mineral – DNPM, 194p., 1993.
- Critchley C.N.R., Chambers, B. J., Fowbert, J. A., Sanderson, R. A., Bhogal A., Rose, S. C. 2002. Association between lowland grassland plant communities and soil properties. *Biological Conservation*, **105**: (2002): 199–215.
- Das R., Choudhury I. 2013. Waste management in mining industry. *Indian J.Sci.Res*, **4**(2):139-142.

- Debeljak M., van Elteren J.T., Vogel-Mikus K. 2013. Development of a 2D laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry mapping procedure for mercury in maize (*Zea mays* L.) root cross-sections. *Analytica Chimica Acta* **787**: 155–162.
- Decreto nº 46.892/2015. 2016. **Relatório: Avaliação dos efeitos e desdobramentos do rompimento da Barragem de Fundão em Mariana-MG**. Grupo da Força-Tarefa. Belo Horizonte. Governo do estado de Minas Gerais / Secretaria de estado de desenvolvimento regional, política urbana e gestão metropolitana, 287p. 2016.
- Dias J.E.de C. 2015. *A percepção da comunidade do município de Mariana/MG em relação às ações sociais e ambientais das empresas mineradoras que atuam na região*. Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Dissertação de Mestrado, 108p.
- EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais / Carlos Cesar Ronquim. – Campinas: Embrapa Monitoramento por Satélite, 2010 26 p.: il. (Embrapa Monitoramento por Satélite. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 8). ISSN 1806-3322. In: OSAKI, F. Calagem e adubação. Campinas: Instituto Brasileiro de Ensino Agrícola, 1991. 503 p.
- EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Estratégia de recuperação | Plantio em Área Total. Disponível em: <https://www.embrapa.br/codigo-florestal/plantio-por-mudas>. Acesso em 12jun2018.
- Ernst W.H.O. 1988. Response of Plants and Vegetation to Mine Tailings and Dredged Materials. In: Springer-Verlag (ed.) *Chemistry and Biology of Solid Waste: Dredged Material and Mine Tailings*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 54-69.
- FEAM – FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE. Mapa de solos do estado de Minas Gerais. 2010. Disponível em: [http://www.feam.br/images/stories/2015/SOLOS/hd-mapa\\_solos\\_folha4.jpg](http://www.feam.br/images/stories/2015/SOLOS/hd-mapa_solos_folha4.jpg). Acesso em 26jun2018.
- Fernandes G. W. A *et al.* 2016. Deep into the mud: ecological and socio-economic impacts of the dam breach in Mariana, Brazil. *Natureza & Conservação*, **14**:35-45.
- Fernández J.G. Metal distribution and quantification in plants by LA-ICP-MS. 2012. Disponível em: [http://digibuo.uniovi.es/dspace/bitstream/10651/4237/3/TFM\\_Jenifer%20Garc%C3%ADa%20Fern%C3%A1ndez.pdf](http://digibuo.uniovi.es/dspace/bitstream/10651/4237/3/TFM_Jenifer%20Garc%C3%ADa%20Fern%C3%A1ndez.pdf). Acesso em 02jun2018.
- Fundação Renova. Barra longa tem parte de sua infraestrutura reconstruída. 2017. Disponível em: <http://www.fundacaorenova.org/noticia/barra-longa-tem-parte-de-sua-infraestrutura-reconstruida/>. Acesso em 29jun2019.
- Fundação Renova. Árvores nativas são plantadas na região do rio Gualaxo do Norte. 2017. Disponível em: <http://www.fundacaorenova.org/noticia/arvores-nativas-sao-plantadas-na-regiao-do-rio-gualaxo-do-norte/>. Acesso em 29jun2019.
- Galiová M., Kaiser J., Novotný K., Samek O., Reale L., Malina R., Páleníková K., Liška M., Čudek V., Kanický V., Otruba V., Poma A., Tucci A. 2007. Utilization of laser induced breakdown spectroscopy for investigation of the metal accumulation in vegetal tissues. *Spectrochimica Acta Part B*, **62**: 1597–1605.
- Gomez-Ros J. M., Garcia G., Peñas J. M. 2013. Assessment of restoration success of former metal mining areas after 30 years in a highly polluted Mediterranean mining area: Cartagena-La Unión. *Ecological Engineering*, **57**: 393–402.
- Gonçalves G.O., Lana C., Scholz R., Buick I.S., Gerdes A., Kamo S.L., Corfu F., Marinho M.M., Chaves A.O., Valeriano C., Nalini Jr H.A. 2016. An assessment of monazite from the Itambé pegmatite district for use as U–Pb isotope reference material for microanalysis and implications for the origin of the “Moacyr” monazite *Chemical Geology* **424**: 30–50.

- Gonçalves I.de S. 2009. *Relação solo-vegetação em mata ciliar do rio Gualaxo do Norte, município de Mariana, Minas Gerais*. Programa de Pós Graduação em Ciência Floresta, Universidade Federal de Viçosa, Dissertação de Mestrado, 69p.
- Gonçalves R.M.G., Giannotti E., Giannotti J.D.G., Silva A.A. 2005. Aplicação de modelo de revegetação em áreas degradadas, visando à restauração ecológica da microbacia do córrego da fazenda itaquí, no município de Santa Gertrudes, SP. *Revista do Instituto Florestal*, **17**: 73:95.
- Gonzalez M.H., Souza G. B., Oliveira R. V, Forato L. A., Nóbrega J. A., Rita A., Nogueira A. 2009. Microwave-assisted digestion procedures for biological samples with diluted nitric acid: Identification of reaction products. *Talanta*, **79**: 396-401.
- Greipsson S. 2011. Phytoremediation. *Nat. Educ. Knowl.* **2**: 7. <https://www.nature.com/scitable/knowledge/library/phytoremediation-17359669>.
- Gupta N., Ram H., Kumas B. 2016. Mechanism of Zinc absorption in plants: uptake, transport, translocation and accumulation. *Rev Environ Sci Biotechnol*, **15**:89–109.
- Guillaume T., Maranguit D., Murtalaksono K., Kuzyakov Y. 2016. Sensitivity and resistance of soil fertility indicators to land-use changes: New concept and examples from conversion of Indonesian rainforest to plantations. *Ecological Indicators*, **67**: 49–57.
- Gunther D., Hattendorf B. 2005. Solid sample analysis using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Trends in Analytical Chemistry*, **24**: 255-265.
- Gustafson S., Wang D. 2002. Effects of Agricultural Runoff on Vegetation Composition of a Priority Conservation Wetland, Vermont, USA. *J. Environ. Qual.*, **31**:350–357.
- Hakanson L. 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Research*, **14**: 975-100.
- Hanc A., Baralkiewicz D., Piechalak A., Tomaszewska B., Wagner B., Bulska E. 2009. An analysis of long-distance root to leaf transport of lead in *Pisum sativum* plants by laser ablation-ICP-MS. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **89**: 651–659.
- Haque N., Peralta-Videa J.R., Duarte-Gardea M., Gardea-Torresdey J.L. 2009. Differential effect of metals/metalloids on the growth and element uptake of mesquite plants obtained from plants grown at a copper mine tailing and commercial seeds. *Bioresource Technology*, **100** (2009) 6177–6182.
- Haque N., Peralta-Videa J. R., Jones G.L., Gill T.E., Gardea-Torresdey J.L. 2008. Screening the phytoremediation potential of desert broom (*Baccharis sarothroides* Gray) growing on mine tailings in Arizona, USA. *Environ Pollut.* **153**(2): 362–368.
- Haritatos E., Medville R., Turgeon R. 2000. Minor vein structure and sugar transport in *Arabidopsis thaliana*. *Planta*, **211**: 105–111.
- Hatje V., Pedreira R.M.A., Rezende C.E. de, Schettini C.A.F., Souza G.C. de, Marin D.C., Hackspacher P.C. 2017. The environmental impacts of one of the largest tailing dam failures worldwide. *Scientific reports*, **7**: 10706.
- Hoffmann E., Liidke C., Scholze H., Stephanowitz H. 1994. Analytical investigations of tree rings by laser ablation ICP-MS. *Fresenius J Anal Chem*, **350**:253-259.
- Hoffmann E., Lüdke C., Skole J., Stephanowitz H., Ullrich E., Colditz D. 2000. Spatial determination of elements in green leaves of oak trees (*Quercus robur*) by laser ablation-ICP-MS. *Fresenius J Anal Chem*, **367**: 579–585.
- Husted S., Persson D. P., Laursen K. H., Hansen T. H., Pedas P., Schiller M., Hegelund J. N., Schjoerring J. K. 2011. Review: The role of atomic spectrometry in plant science. *J. Anal. At. Spectrom.*, **26**: 52–79.

- IBAMA - INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. **Lauda técnico preliminar: Impactos ambientais decorrentes do desastre envolvendo o rompimento da barragem de Fundão, em Mariana, Minas Gerais.** Brasília: IBAMA/MMA, 74p., 2015.
- IBRAM. Instituto Brasileiro de Mineração. 2015. Informações e análises da economia mineral brasileira. 6. ed. IBRAM, Brasília. 25p.
- IBRAM – INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO. Relatório Anual de Atividades. Junho 2016 a Junho 2017. Brasília, 36p., 2017.
- Islam S., Ahmed K., Mamun H.A., Hoque F. 2015. Preliminary assessment of heavy metal contamination in surface sediments from a river in Bangladesh. *Environ Earth Sci*, **73**:1837–1848.
- Jardim Lia M. Beatriz F., Malavolta, E. 1984. Efeitos do manganês sobre o desenvolvimento e a composição mineral de quatro leguminosas forrageiras tropicais. Anais da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, vol.41, n.2, pp.725-759. ISSN 0071-1276.
- Jackson B., Liba A., Nelson J. 2015. Advantages of reaction cell ICP-MS on doubly charged interferences for arsenic and selenium analysis in foods. *J. Anal. At. Spectrom.*, **30**: 1179-1183.
- Jakubowski N. 2008. Analytical plasma ion sources for elemental mass spectrometry: where are we coming from—where are we going to?. *J. Anal. At. Spectrom.*, **23**: 673–684.
- Jochum K.P., Stoll B., Herwig K., Amini M., Abouchami W., Hofmann A.W. 2005. Lead isotope ratio measurements in geological glasses by laser ablation-sector field-ICP mass spectrometry (LA-SF-ICPMS). *International Journal of Mass Spectrometry*, **242**: 281–289.
- Johnston M.H. 1992. Soil-vegetation relationships in a tabonuco forest community in the Luquillo Mountains of Puerto Rico. *Journal of Tropical Ecology* (1992) 8:253-263.
- Júnior E. B. M., Evangelista H. J. 2010. Petrografia e geoquímica dos granulitos do Complexo Acaiaca, região Centro-Sudeste de Minas Gerais. *Geociências*, 63(2): 219-228.
- Kabata-Pendias A. 2011. *Trace elements in soils and plants*. 4th ed. London, New York: Taylor & Francis.
- Kaiser J., Galiová M., Novotný K., Červenka R., Reale L., Novotný J., Liška M., Samek O., Kanický V., Hrdlička A., Stejskal K., Adam V., Kizek R. *Spectrochimica Acta Part B*, **64**: 67–73.
- KEW – Royal Botanic Gardens. **Apuleia leiocarpa (Vogel) J.F.Macbr.** Disponível em: <http://www.refloresta-bahia.org/br/amargosa/apuleia-leiocarpa>. Acessado em 20out2016.
- Kirkby E. A., Pilbeam P. J. 1984. Calcium as a plant nutrient. *Plant, Cell & Environment*, **7**(6): 397-405.
- Konz I., Fernández B., Fernández M.L., Pereiro R., González H., Álvarez L., Coca-Prados M., Sanz-Medel A. 2013. Gold internal standard correction for elemental imaging of soft tissue sections by LA-ICP-MS: element distribution in eye microstructures. *Anal Bioanal Chem.*, **405**:3091–3096.
- Kossoff D., Dubbin W.E., Alfredsson M., Edwards S.J., Macklin M.G., Hudson-Edwards K.A. 2014. Mine tailings dams: Characteristics, failure, environmental impacts, and remediation. *Applied Geochemistry*, **51**: 229–24.
- Lacaz F. A. de C., Porto M. F. de S., Pinheiro T. M. M. 2017. Tragédias brasileiras contemporâneas: o caso do rompimento da barragem de rejeitos de Fundão/Samarco. *Rev. bras. saúde ocup.* [online]. **42**(9): 1-12.
- LARCHER W. 2000. *Ecofisiologia Vegetal*. Ed. Rima Artes e Textos, São Carlos - SP.
- Lorenzi H. 2008. *Árvores Brasileiras: Manual de Identificação e Cultivo de Plantas Arbóreas Nativas do Brasil*. Nova Odessa, SP, Instituto Plantarum. 384p.
- Malavolta E. 1979. Deficiência de macro e micronutrientes e toxidez de Cl, Mn e Al no sorgo sacarino (*Sorghum bicolor* L.). Curso de Pós-graduação de solos e nutrição de plantas. CENA. 12p.

- Mansur M.S., Wanderley L.J., Milanez B., Pinto R.G., Gonçalves R.J. de A.F., Coelho T.P. Capítulo 1. Antes fosse mais leve a carga: introdução aos argumentos e recomendações referente ao desastre da samarco/vale/bhp billiton. In: Milanez B., Wanderley L.J., Mansur M.S., Pinto R.G., Gonçalves R.J. de A.F., Santos R., Coelho T.P. **A questão mineral no Brasil - Vol.2. Antes fosse mais leve a carga: Reflexões sobre o desastre da Samarco/ Vale / BHP Billiton**. iGuana (Ed), Marabá, 237p., 2016.
- Marschner H. 2012. *Mineral Nutrition of Higher Plants*. Academic Press. 674p.
- Marques T.C.L.L de S.M., Moreira F.M.S., Siqueira J.O. 2000. Crescimento e teor de metais de mudas de espécies arbóreas cultivadas em solo contaminado com metais pesados. *Revista Pesquisa Agropecuária Brasileira*, **35**: 121-132.
- Marrs R.H. 1985. Techniques for Reducing Soil Fertility for Nature Conservation Purposes: A Review in Relation to Research at Roper's Heath, Suffolk, England. *Biological Conservation*, 34 (1985): 307-332.
- Marrs R.H. 1993. Soil fertility and nature conservation in Europe: theoretical considerations and practical management solutions. *Adv. Ecol. Res.* 24: 241-300.
- MARTINS, S. V. 2009. *Ecologia de Florestas Tropicais do Brasil*. Editora UFV, Viçosa – MG. 261p.
- Martins S. V. 2014. *Recuperação de Matas Ciliares*. Viçosa, MG, Aprenda Fácil, 220p.
- Martins S. V. 2015. *Restauração Ecológica de Ecossistemas Degradados*. Viçosa, MG, Ed. UFV, 376p.
- Matusiewicz, H. 2003. Wet Digestion Methods In: Centre of Excellence in Environmental Analysis and Monitoring (ed.) *New Horizons and Challenges in Environmental Analysis and Monitoring*. Gdańsk, 224-260.
- Meira Junior M.S., Pereira I.M., Machado E.L.M., Mota S.L.L., Otoni T.J.O. 2015. Espécies potenciais para recuperação de áreas de floresta estacional semidecidual com exploração de minério de ferro na serra do espinhaço. *Bioscience Journal*, **31**: 283-295.
- Miliszkievicz N., Walas S., Tobiasz A. 2015. Current approaches to calibration of LA-ICP-MS analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **30**: 327-338.
- Modena, C. M., Heller, L. 2016. Desastre da SAMARCO: aproximações iniciais. *Revista da sociedade brasileira para o progresso da ciência*, **68(3)**: 22-24.
- Montagnini F., Fanzeres A. & Da Vinha S.G. 1995. The potentials of 20 indigenous tree species for soil rehabilitation in the Atlantic forest region of Bahia, Brazil. *Journal of Applied Ecology*, **32(4)**: 841-856.
- Moradi A.B., Swoboda S., Robinson B., Prohaska T., Kaestner A., Oswald S.E., Wenzel W.W., Schulin R. 2010. Mapping of nickel in root cross-sections of the hyperaccumulator plant *Berkheya coddii* using laser ablation ICP-MS. *Environmental and Experimental Botany* **69**: 24-31.
- Moraes L. F. D. de, Assumpção J. M., Pereira T. S., Luchiari C. Manual Técnico para a Restauração de Áreas Degradadas no Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro: Jardim Botânico do Rio de Janeiro, 2013. 84 p.
- Moutte J. Analysis of Geological Materials by ICP-AES in Department of Geology, Saint-Etienne School of Mines. 2009. Disponível em: <http://www.emse.fr/~moutte/enplasma/IcpReportEng.pdf>. Acesso em 29oct2016.
- Nečemer M., Kump P., Ščančar J., Jačimović R., Simčič J., Pelicon P., Budnar M., Jeran Z., Pongrac P., Regvar M., Vogel-Mikuš K. 2008. Application of X-ray fluorescence analytical techniques in phytoremediation and plant biology studies. *Spectrochimica Acta Part B* **63** (2008): 1240-1247.
- Neves A.C.O., Nunes F.P., Carvalho F.A., Fernandes G.W. 2016. Neglect of ecosystems services by mining, and the worst environmental disaster in Brazil. *Natureza & Conservação*, **14(1)**: 24-27.
- Nunes M. A. G. 2015. *Avaliação da calibração em LA-ICP-MS usando papel filtro para análises de plantas*. Departamento de química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, Tese de Doutorado, 125p.



- Oliveira E.de. 2003. Sample Preparation for Atomic Spectroscopy: Evolution and Future Trends. *J. Braz. Chem. Soc.*, **14**(2) 174-182.
- Pekey H., Karakas D., Ayberk S., Tolun L., Bakoglu M. 2004. Ecological risk assessment using trace elements from surface sediments of Izmit Bay (Northeastern Marmara Sea) Turkey. *Marine Pollution Bulletin* 48 (2004) 946-953. doi:10.1016/j.marpolbul.2003.11.023.
- Pereira Júnior A., Souza M.N. de O. de, Eleres T.C.S. 2016. Valoração dos impactos ambientais na exploração mineral do ferro: o caso de uma mineradora em floresta do Araguaia – PA. *Engenharia Ambiental - Espírito Santo do Pinhal*, **13**(2): 128-138.
- Pinto V. L. A., Botelho S. A., Oliveira-Filho A.T., Davide A.C. 2005. Estudo da vegetação como subsídios para propostas de recuperação das nascentes da bacia hidrográfica do Ribeirão Santa Cruz, Lavras, MG. *Revista Árvore*, **29**(5): 775-793.
- Pires J.M.M., Lena J.C.de, Machado C.C., Pereira R.S. 2003. Potencial poluidor de resíduo sólido da samarco mineração: estudo de caso da barragem de germano. *R. Árvore*, **27**(3): 393-397.
- Pisonero J., Fernandez B., Gunther D. 2009. Critical revision of GD-MS, LA-ICP-MS and SIMS as inorganic mass spectrometric techniques for direct solid analysis. *J. Anal. At. Spectrom.*, **24**:1145-1160.
- Portela E., Pires C. C., Louzada J. 2010. Magnesium deficiency in chestnut groves: the influence of soil manganese. *Journal of Plant Nutrition*, 33:452-460.
- Pozebon D., Scheffler G. L., Dressler V. L., Nunes M. A. G. 2014. Review of the applications of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) to the analysis of biological samples. *J. Anal. At. Spectrom.*, **29**: 2204-2228.
- Protil C. Z., Marques R., Protil R. M. 2009. Variação sazonal e redistribuição de bioelementos de quatro espécies arbóreas em três tipologias florestais da floresta atlântica do paraná. *Floresta*, 39(3): 699-717
- Pugh R.E., Dick D.G., Fredeen A.L. 2002. Heavy Metal (Pb, Zn, Cd, Fe, and Cu) Contents of Plant Foliage near the Anvil Range Lead/Zinc Mine, Faro, Yukon Territory. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **52** (273-279).
- Quaresma L. F. Produto 09 minério de ferro. Relatório Técnico. 18 Perfil da Mineração de Ferro. J. M. Consultoria. Projeto estal. Projeto de assistência técnica ao setor de energia. Ministério de Minas e Energia – MME, Secretaria de geologia, mineração e transformação mineral-SGM, Banco Mundial, 63 p., 2009.
- São Paulo. Resolução n.08/2007, de 07 de março de 2007. Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo. Diário Oficial do Estado de São Paulo, São Paulo, 08/03/2007. Seção Meio Ambiente.
- RAIJ, B. van; SILVA, N.M. da; BATAGLIA, O.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A.; FURLANI, A.M.C. (eds.). Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo. Campinas: Instituto Agronômico & Fundação IAC, 1996. 285p. (Boletim Técnico, 100 - 2ª edição).
- Rauret G., López-Sánchez J.F., Lück, D. Yli-Halla, M. Muntau, H. Quevauviller, P. 2001. The Certification of the Extractable Contents (Mass Fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in Freshwater Sediment Following Sequential Extraction Procedure e BCR 701. European Comission Brussels, Belgium.
- Reddy K. R., Saxena M. C., PAL U. R. 1978. Effect of iron and manganese on <sup>65</sup>Zn absorption and translocation in soybean seedlings. *Plant and Soil*, 49: 409-415.
- Reis A., Zambonin R.M., Nakazono E.M. 1999. Recuperação de áreas florestais degradadas utilizando a sucessão e as interações planta-animal. Série Recuperação, Caderno 14, São Paulo, Conselho Nacional da Reserva da Biosfera da Mata Atlântica.
- Rhodes V.da P. 2010. Distribuição de mercúrio e arsênio nos sedimentos de área afetada por garimpo de ouro – Rio Gualaxo do Norte, Mariana – MG. Departamento de Geologia, Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Dissertação de Mestrado, 93p.

- Rico M., Benito G., Salgueiro A.R., Díez-Herrero A., Pereira H.G. 2008. Reported tailings dam failures. A review of the European incidents in the worldwide context. *Journal of Hazardous Materials* **152**: 846–852.
- Ribeiro C., Couto C., Maia A. S., Santos M., Tiritan M. E., Pinto E., Almeida A. A. 2018. Distribution and environmental assessment of trace elements contamination of water, sediments and flora from Douro River estuary, Portugal. *Science of the Total Environment*, 639 (2018) 1381–1393. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.234>.
- Rodrigues A.S. de L. 2012. *Caracterização da bacia do Rio Gualaxo do Norte, MG, Brasil: Avaliação geoquímica ambiental e proposição de valores de background*. Departamento de Geologia, Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Tese de Doutorado, 162p.
- Rodrigues A.S. de L. 2015. Construção de mapas geoquímicos a partir de sedimentos ativos de margens oriundos do Rio Gualaxo do Norte, MG, Brasil. *Multi-Science Journal*, **1**:70-78.
- Rossi M., Mattos I.F.de A., Coelho R.M., Menk J.R.F., Rocha F.T., Pfeifer R.M., DeMARIA I.C.2005. Relação solos/vegetação em área natural no parque estadual de Porto Ferreira, São Paulo. *Rev. Inst. Flor.*, **17**(1): 45-61.
- Russo R.E., Mao X., Liu H., Gonzalez J., Mao S.S. 2002. Laser ablation in analytical chemistry—a review. *Talanta*, **57**: 425–451.
- SAMARCO. Samarco finaliza obras urbanas de Barra Longa. 2016. Disponível em: <https://www.samarco.com/wp-content/uploads/2016/11/27-10-2016-Samarco-finaliza-obras-urbanas-de-Barra-Longa.pdf>. Acesso em 29jun2018.
- Santos H. G., Zaroni M. J., Almeida E. P. C. Neossolos Litólicos. [20-?]. Disponível em: [http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/solos\\_tropicais/arvore/CONT000gn230xho02wx5ok0liq1mqxhk6vk7.html](http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/solos_tropicais/arvore/CONT000gn230xho02wx5ok0liq1mqxhk6vk7.html). Acessado em 22fev2018.
- Scolforo J. R.; Carvalho L. M. T.(Ed.). 2006. *Mapeamento e Inventário da Flora e dos Reflorestamentos de Minas Gerais*. Lavras: UFLA, p.75-278.
- Schaetzl R., Anderson S. 2005. *Soils: Genesis and Geomorphology*. Cambridge, 817p.
- Segura F.R., Nunes E.A., Paniz F.P., Paulelli A.C.C., Rodrigues G.B., Braga G.U.L., Filho, W. dos R.P., Barbosa Jr. F., Cerchiaro G., Silva F.F., Batista B.L. 2016. Potential risks of the residue from Samarco's mine dam burst (Bento Rodrigues, Brazil). *Environmental Pollution xxx* (2016): 1-13.
- Sereda F., Reissmann C. B., Boeger M. R., Marques R. 2016. Teores foliares e escleroflia de *Calophyllum brasiliense* Cambess. (Clusiaceae) e suas relações edáficas no litoral do Estado do Paraná, Brasil *Hoehnea*, **43**(4): 583-590.
- Silva F. M. da, Chaves M. S., Lima Z. M. C. 2009. *Geografia Física II*. Natal, RN, EDUFRN, 240p.
- Silva G. P., Costa L. M. C., Barros N. F. 2006. Caracterização química, física e mineralógica de estéreis e rejeito da mineração de ferro da mina de Alegria, Mariana – MG. *Pesquisa Agropecuária Tropical*, **36**: 45-52. In: Araújo, I. C. S., 2012. *Potencial de revegetação de solo degradado pela mineração de ferro utilizando leguminosas arbóreas e resíduo de carcinicultura*. Departamento de ciências do solo, Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Dissertação de Mestrado, 89p.
- Silva G. P., Fonte M. P. F., da Costa L. M., de Barros N. F. 2006. Caracterização química, física e mineralógica de estéreis e rejeito da mineração de ferro da mina de alegria, Mariana-MG. *Pesquisa Agropecuária Tropical*, **36** (1): 45-52.
- Silva L.A., Fernandes C.P.C. 2012. *Listagem de plantas climax em uma área de remanescente do cerrado I*. Faculdade de Engenharia Ambiental, Universidade de Rio Verde, Artigo apresentado como parte dos requisitos para obtenção do título de Engenheiro Ambiental, 13p.

- Silva R.F., Saidelles F.L.F., Kemerich P.D.C., Steffen R.B., Swarowsky A., Silva A.S. 2012. Crescimento e qualidade de mudas de Timbó e Dedaleiro cultivadas em solo contaminado por cobre. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, **16**: 881-886.
- SOS MATA ATLÂNTICA. Fundação divulga análise do impacto da tragédia em Mariana na vegetação. 2015. Disponível em: <https://www.sosma.org.br/104177/fundacao-divulga-analise-impacto-da-tragedia-em-mariana-sobre-areas-de-vegetacao/>. Acessado em 20set2016.
- Souza L.A., Sobreira F.G., Prado-Filho J.F. 2005. Cartografia e diagnóstico geoambiental aplicados ao ordenamento territorial do município de Mariana-MG. *Revista Brasileira de Cartografia*, **57**(3): 189-204.
- Tabasi S., Hassani H., Azadmehr A.R. 2017. Field study on Re and heavy metal phytoextraction and phytomining potentials by native plant species growing at Sarcheshmeh copper mine tailings, SE Iran. *Journal of Mining & Environment*, Published online: 9 November 2017.
- Thomas R. 2001. Beginner's Guide to ICP-MS: Part VI — The Mass Analyzer. *Spectroscopy tutorial*, **16** (10): 44-48, [www.spectroscopyonline.com](http://www.spectroscopyonline.com).
- Twyman R.M. 2005. Sample Dissolution for Elemental Analysis: Wet Digestion. In: Elsevier (Ed.) *Encyclopedia of Analytical Science*, 2nd Edition, Volume 8, Elsevier Science. London, 146-153.
- Valença A.W. de, Vanek S. J., Meza K., Ccanto R., Oliveira E., Scurrah M., Lantinga E.A., Fonte S.J. 2017. Land use as a driver of soil fertility and biodiversity across an agricultural landscape in the Central Peruvian Andes. *Ecological Applications*, **27**(4), 1138–1154.
- Valverde O. 1958. Estudo regional da zona da mata, de Minas Gerais. *Revista brasileira de geografia sumário do número de janeiro-março de 1958*. 131p.
- Vangronsveld J., Herzig R., Weyens N., Boulet J., Adriaensen K., Ruttens A., Thewys T., Vassilev A., Meers E., Nehnevajova E., van der Lelie D., Mench M. 2009. Phytoremediation of contaminated soils and groundwater: lessons from the field. *Environ Sci Pollut Res*. **16**: 765–794.
- Vilela E.A., Filho A.T.O, Gavilanes M.L., Carvalho D.A. 1993. Espécies de matas ciliares com potencial para estudo de revegetação no Alto Rio Grande, Sul de Minas. *Revista Árvore*, **17**(2): 117-128.
- Wanderley L. J. M. 2008. Conflitos e impactos ambientais na exploração dos recursos minerais na Amazônia. In: Wanderley L. J. M. 2008. *Conflitos e Movimentos Sociais Populares em Área de Mineração na Amazônia*. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Dissertação de Mestrado, 152p.
- Wolff A. P. 2009. *Caracterização de rejeitos de minério de ferro de minas da Vale*. Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Dissertação de Mestrado, 107p.
- Wiend T. 2007. Magnésio no solo e nas plantas. In: IPNI- International Plant Nutrition Institute - Informações agrônômicas Nº 117.
- Xin Z., Xiaohu X., Kaili X. 2011. Study on the Risk Assessment of the Tailings Dam Break. *Procedia Engineering* **26**: 2261 – 2269.
- Wolf R. E. **What is ICP-MS? And more importantly, what can it do?**. Disponível em: <https://crustal.usgs.gov/laboratories/icpms/intro.html>. 2005. Acessado em 24fev2017.
- Wolff A.P. 2009. *Caracterização de rejeitos de minério de ferro de minas da Vale*. Departamento de Engenharia de Minas, Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Dissertação de Mestrado, 107p.
- Yu-Chuan D., Chun-Rong C., Wen L., Yan-Shou W., Xiao-Li R., Ping W., Guo-Hua X. 2008. High Potassium Aggravates the Oxidative Stress Induced by Magnesium Deficiency in Rice Leaves. *Pedosphere* **18**(3): 316–327.

Diniz, A. P. 2018. Fitoextração de Metais de Espécies Florestais Nativas...

Zhang D., Ma X., Wen W., Zhang, P., Zhu X., Li B., Liu H. 2010. Influence of Laser Wavelength on Laser-induced Breakdown Spectroscopy Applied to Semi-Quantitative Analysis of Trace-Elements in a Plant Sample. *CHIN. PHYS. LETT*, **27**(6) 063202.

## Anexos

ANEXO 1: Espécies arbóreas da MA selecionadas para o estudo. Fonte: A autora



2- *Dendropanax cuneatus*



1- *Zeyheria tuberculosa*



3- *Copaifera langsdorffii*



4- *Apuleia leiocarpa*



5- *Calophyllum brasiliense*



7- *Eugenia pyriformis*



6- *Cariniana estrellensis*



9- *Lafoensia pacari*



8- *Platypodium elegans*  
Fonte: Refazenda Mudas Nativas  
Florestais



10- *Bowdichia virgilioides*

## ANEXO 2

**Anexo 2:** Teores médios e necessários na fitomassa de plantas superiores no mundo

Elemento	Média (ppm)	Necessidade
*****mg kg <sup>-1</sup> *****		
<b>Al*</b>	40-500	
<b>Fe*</b>	2-700	100
<b>Ca*</b>	400-15000	3000-15000
<b>Mg*</b>	700-9000	1000-3000
<b>Mn*</b>	3-1000	30-50
<b>Sr*</b>	3-400	
<b>Zn*</b>	1-400	30-50
<b>Ni**</b>	0.1-5	
<b>V**</b>	0.2-1.5	
<b>Cu*</b>	4-200	5-10

Fonte: \*Larcher, 2000; \*\* Kabata-pendias, 2011

**ANEXO 3:**

**Anexo 3:** Estatística descritiva dos argissolos de Minas Gerais

Variáveis	Média	Mínimo	Máximo
pH H <sub>2</sub> O	5,48	4,3	7,25
P (mg dm <sup>-3</sup> )	3,7	<L.D	46,6
K (mg dm <sup>-3</sup> )	73,7	8	204
Na (mg dm <sup>-3</sup> )	1,07	<L.D	7,6
Ca (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	2,8	0,04	11,74
Mg (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	1,23	0,05	9,04
Al <sup>3+</sup> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	0,44	<L.D	3,18
H+AL (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	4,06	0,8	8
SB (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	4,23	0,16	18,41
CTC (t) (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	4,67	0,72	18,41
CTC (T) (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	8,29	3,07	20,81
V (%)	43,2	2,4	88,5
m (%)	20,69	<L.D	87,9
MO (dag kg <sup>-1</sup> )	2,4	0,26	6,98
P-Rem (mg L <sup>-1</sup> )	33,36	3,9	53,3
B (mg dm <sup>-3</sup> )	0,23	0,04	0,74
S (mg dm <sup>-3</sup> )	10,37	<L.D	35,8
Al (g kg <sup>-1</sup> )	43,98	12,52	81,37
Fe (g kg <sup>-1</sup> )	34,7	7,49	72,97
As (mg kg <sup>-1</sup> )	38,26	<L.D	144,54
Ba (mg kg <sup>-1</sup> )	133,12	<L.D	418,94
Cd (mg kg <sup>-1</sup> )	0,47	<L.D	1,31
Co (mg kg <sup>-1</sup> )	9,55	<L.D	51,34
Cr (mg kg <sup>-1</sup> )	72,97	<L.D	285,74
Cu (mg kg <sup>-1</sup> )	1,04	<L.D	3,08
Mn (mg kg <sup>-1</sup> )	240,99	27,75	640,7
Na (mg kg <sup>-1</sup> )	22,55	2,52	91,76
Pb (mg kg <sup>-1</sup> )	2,08	<L.D	7,96
Zn (mg kg <sup>-1</sup> )	0,97	<L.D	9,13

Fonte: Caires, 2009