Programa de Pós-graduação em
ECOLOGIA
DE BIOMAS TROPICAIS
UFOP

Avaliação de metais em plantas cultivadas nos solos impactados pelo rejeito de minério de ferro da Barragem de Fundão

Daniela Arcanjo Paiola Ferreira

Ouro Preto

Outubro - 2020

AVALIAÇÃO DE METAIS EM PLANTAS CULTIVADAS NOS SOLOS IMPACTADOS PELO REJEITO DE MINÉRIO DE FERRO DA BARRAGEM DE FUNDÃO

Daniela Arcanjo Paiola Ferreira

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ecologia de Biomas Tropicais da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Cristina Teixeira Braga Messias

Co-orientadora: Profa. Dra. Alessandra Rodrigues Kozovits

Ouro Preto

Outubro / 2020.

SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

F383a Ferreira, Daniela Arcanjo Paiola .
Avaliação de metais em plantas cultivadas nos solos impactados pelo rejeito de minério de ferro da Barragem de Fundão. [manuscrito] / Daniela Arcanjo Paiola Ferreira. - 2020.
72 f.: il.: gráf., tab., mapa.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Cristina Teixeira Braga Messias.
Coorientadora: Profa. Dra. Alessandra Rodrigues Kozovits.
Dissertação (Mestrado Acadêmico). Universidade Federal de Ouro Preto. Departamento de Biodiversidade, Evolução e Meio Ambiente. Programa de Pós-Graduação em Ecologia de Biomas Tropicais.
Área de Concentração: Evolução e Funcionamento de Ecossistemas.

1. Degradação ambiental. 2. Solos - Poluição. 3. Segurança alimentar. 4. Plantas e solo. I. Kozovits, Alessandra Rodrigues. II. Messias, Maria Cristina Teixeira Braga. III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Título.

CDU 574

Bibliotecário(a) Responsável: Celina Brasil Luiz - CRB6-1589

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
REITORIA
INSTITUTO DE CIENCIAS EXATAS E BIOLOGICAS
PROGRAMA DE POS-GRADUACAO EM ECOLOGIA DE BIOMAS TROPI

FOLHA DE APROVAÇÃO

DANIELA ARCANJO PAIOLA FERREIRA

Acumulação de Metais e Segurança Alimentar em Plantas Cultivadas nos Solos Impactados pelo Rejeito da Barragem de Fundão

Membros da banca

Dra. Maria Cristina Teixeira Braga Messias - Universidade Federal de Ouro Preto
Dr. Marcel Giovanni Costa França - Universidade Federa de Minas Gerais
Dra. Mariangela Garcia Praça Leite - Universidade Federal de Ouro Preto

Versão final
Aprovado em 30 de outubro de 2020

De acordo

Professor (a) Orientador (a) Dra. Maria Cristina Teixeira Braga Messias

sei! assinatura eletrônica

Documento assinado eletronicamente por **Danon Clemes Cardoso**, **COORDENADOR(A) DO CURSO DE PÓS-GRADUACÃO EM ECOLOGIA DE BIOMAS TROPICAIS**, em 26/11/2020, às 13:33, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.

A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.ufop.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0 , informando o código verificador **0098159** e o código CRC **2B859AD7**.

R. Diogo de Vasconcelos, 122, - Bairro Pilar Ouro Preto/MG, CEP 35400-000
Telefone: - www.ufop.br

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à toda a minha família pelo apoio e incentivo durante esta longa jornada de desenvolvimento pessoal e acadêmico, em especial ao Lucas pelo companheirismo e pelas contribuições no desenvolvimento deste projeto.

À minha orientadora Maria Cristina e à minha coorientadora Alessandra pelos inúmeros ensinamentos, incentivo e suporte.

À todos do Biomas pela boa convivência, em especial ao Rubens por todo o auxílio ao longo do mestrado.

À todos do Laboratório de Geoquímica Ambiental pela assistência e orientações durantes as análises químicas, principalmente à Adriana por toda a atenção.

À todos os colegas do Laboratório de Ecofisiologia pelos bons momentos, em especial ao Maurílio e à Lina por toda ajuda nas análises químicas, e à Júlia e Barbara pelas boas conversas e apoio.

À todos os proprietários(as) dos pontos de coleta pelo acolhimento.

A UFOP pelas oportunidades.

A Fundação Renova pelo financiamento da pesquisa.

SUMÁRIO

Resumo 6

Abstract 8

INTRODUÇÃO GERAL 10

TEOR DE FERRO EM PLANTAS ALIMENTÍCIAS CULTIVADAS EM SOLOS IMPACTADOS PELO REJEITO DA BARRAGEM DE FUNDÃO EM MARIANA, MINAS GERAIS 15

- **Resumo** 15
- **Introdução** 17
- **Materiais e métodos** 20
  - **Local de estudo e áreas de amostragem** 20
  - **Amostragem e análises de solo** 22
  - **Seleção das espécies, coleta das amostras e análises químicas das plantas** 23
  - **Análises dos dados** 24
- **Resultados** 25
- **Discussão** 26
  - **Banana *(Musa paradisiaca* L.*)*** 26
  - **Cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*)** 26
  - **Goiaba (*Psidium guajava*)** 27
  - **Milho (*Zea mays*)** 27
  - **Mamão (*Carica papaya*)** 28
  - **Manga (*Mangifera indica)*** 29
  - **Discussão geral** 29
- **Conclusão** 31
- **Referências Bibliográficas** 32

CAPÍTULO 2. EVALUATION OF METAL ACCUMULATION IN THE FORAGE GRASS *Brachiaria decumbens* Stapf CULTIVATED IN CONTAMINATED SOILS WITH IRON TAILING 40

- **Abstract** 40
- **Introduction** 41
- **Materials and methods** 42
  - **Study area** 42
  - ***B. decumbens* sampling and chemical analysis** 44
  - **Soil sampling and chemical analysis** 44
  - **Element comparison in soil and in *B. decumbens* samples** 44
  - **Statistical analysis** 45

Results 45

Soil contents of Al, Ba, Cu, Fe, Mn and Zn 45

***B. decumbens* contents of Al, As, Ba, Cd, Cu, Fe, Mn, Zn and Pb** 47

Correlation between Al, Ba, Cu, Fe, Mn and Zn concentrations in *B. decumbens* shoots and in soils. 50

Discussion 51

Al, Ba, Cu, Fe, Mn and Zn soil contents 51

Metals in *B. decumbens* 54

Conclusion 59

References 60

CONSIDERAÇÕES FINAIS 66

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 67

Resumo

O rompimento de uma barragem de rejeito pode contaminar o solo e, consequentemente, aumentar a concentração de elementos potencialmente tóxicos em partes comestíveis de plantas nele cultivadas. A barragem de Fundão da mineradora Samarco em Mariana, Minas Gerais, rompeu em 5 de novembro de 2015 liberando aproximadamente 39 milhões de m^3 de rejeitos de minério de ferro. Foram impactados diretamente mais de 650 km de cursos hídricos e, além de destruir o ecossistema aquático, a onda de rejeito removeu a vegetação e modificou química e fisicamente o solo das zonas ripárias. No trecho inicial impactado, grande parte das áreas atingidas eram destinadas à produção agrícola e pecuária. Atualmente, parte das áreas impactadas foram reocupadas e, em algumas localidades, os moradores voltaram a realizar práticas agrícolas. Tendo em vista que algumas plantas podem acumular metais quando cultivadas em solos contaminado, órgãos públicos e organizações ambientais estão preocupados com a segurança alimentar dos moradores locais que consomem os produtos agrícolas cultivados nos substratos afetados. Desta forma, com o objetivo de verificar a concentração de metais em plantas cultivadas na região impactada, foram realizadas análises químicas em plantas alimentícias e forrageiras e também nos substratos utilizados para o cultivo. Foram verificados os teores de ferro em banana, cana-de-açúcar, goiaba, milho, manga e mamão. Também foram analisados os teores de Al, As, Ba, Cd, Cu, Fe, Mn, Zn e Pb na forrageira *Brachiaria decumbens*, além dos teores de Al, Ba, Cu, Fe, Mn e Zn nos substratos impactados e não impactados. Foi verificado que a deposição do rejeito proveniente da barragem alterou a composição química do substrato das áreas impactadas, aumentando o teor de ferro e diminuindo o teor de Ba, Cu e Zn. De forma geral, observou-se também que as amostras de *B. decumbens* coletadas em áreas impactadas próximas à barragem apresentaram maiores concentrações de Al, Ba, Cd, Fe, Mn e Pb. No entanto, não foram encontrados teores de metais em concentrações consideradas tóxicas na forrageira. Nas plantas alimentícias os teores de ferro observados foram superiores aos teores apresentados pela Tabela Brasileira de Composição de Alimentos, principalmente na manga (*Mangifera indica*). Foi verificado que as características geológicas da região também influenciam nas concentrações de metais das plantas analisadas, uma vez que também foram encontradas altas concentrações dos elementos nas plantas coletadas em áreas adjacentes não impactadas diretamente pela lama de rejeito. Considerando que a biodisponibilidade de diversos elementos é influenciada pelo pH do substrato e que os solos das áreas impactadas tenderão a acidificar com o tempo, os teores de metais nas plantas cultivadas nessas regiões poderão

sofrer alterações elevando seus teores. Portanto, estudos a longo prazo se fazem necessários para garantir a segurança alimentar da população local.

Palavras-chaves: áreas degradadas, bioacumulação de metais, contaminação do solo, relação planta-solo, segurança alimentar.

Abstract

The rupture of a tailings dam can contaminate the soil and consequently increase the concentration of potentially toxic elements in edible parts of plants cultivated in the affected area. The Fundão dam of the Samarco Mining Company, in Mariana, Minas Gerais, broke on November 5th, 2015, releasing approximately 39 million m³ of iron ore tailings. More than 650 km of water courses were directly impacted. In addition the tailing wave also removed the vegetation and modified chemically and physically the substrate of the riparian zones. In the initial stretch, a large part of the affected areas is destined for agricultural and livestock production. Currently, part of the impacted areas has been reoccupied and the residents have returned the farming practices. Considering that some plants can accumulate metals when grown in contaminated soil, local residents, public bodies and environmental organizations are concerned with the food security of the agricultural products grown on the affected substrates. Thus, in order to verify the concentration of metals in plants grown in the impacted region, chemical analysis were carried out on food and forage plants and also on the substrates used for cultivation. The iron content in banana, sugar cane, guava, corn, mango and papaya were verified. The contents of Al, As, Ba, Cd, Cu, Fe, Mn, Zn and Pb in the forage *Brachiaria decumbens* were also checked, as well as the contents of Al, Ba, Cu, Fe, Mn and Zn in impacted and non-impacted substrates. It was found that the deposition of tailing altered the soil chemical composition soil in the impacted areas, increasing the iron content and decreasing the content of Ba, Cu and Zn. The forage *B. decumbens* grown in impacted areas closer to the dam presented higher concentrations of Al, Ba, Cd, Fe, Mn and Pb. However, the metal contents in the forage grass fit into the safe limit. The iron concentration in banana, sugar cane, guava, corn, mango and papaya were higher than the levels presented by the Brazilian Food Composition Table, mainly in mango (*Mangifera indica*). The results suggest that the natural geological characteristics of the region also influence the plant metal contents in the plants, since that plants grown in no-affected areas also presented high level of metal contents. Taking into account that the bioavailability of several elements varies according to the pH and that the impacted area soils tend to return to its natural acid state, the metal plant contents may increase. Thus, long-term food security studies will be needed.

Key-words: degraded areas, food security, iron mining waste, metals bioaccumulation, soil contamination.

INTRODUÇÃO GERAL

Eventos de contaminação ambiental causados por atividades minerárias podem causar alterações no substrato e afetar a biodisponibilidade de elementos essenciais para as plantas e inclusive aumentar as concentrações de elementos potencialmente tóxicos em suas partes comestíveis (Intawongse & Dean, 2006; Galan & Romero, 2008; Violante *et al.*, 2010). Considerando a possível acumulação desses elementos ao longo da cadeia alimentar, estes eventos podem se tornar prejudiciais a saúde humana (Duruibe *et al.*,2007; Santos *et al.*, 2017).

A mineração é a principal responsável pela contaminação de solos com metais (Wuana & Okieimen, 2011; García-Giménez & Jiménez-Ballesta, 2017). No Brasil, existiam em 2018, 839 barragens de rejeito de mineração, sendo a maioria em Minas Gerais, com 43.5% do total (Souza-Júnior *et al.*, 2018). Rompimentos de barragens de mineração causam impactos que vão além da contaminação ambiental, tendo em vista a destruição da paisagem que pode ser causada pelo grande volume de rejeito que é liberado rapidamente (Hatje *et al.*, 2017).

O rompimento da Barragem de Fundão (Samarco Mineração) ocorrido no dia 5 de novembro de 2015, em Mariana, MG, afetou diretamente mais de 650 km de corpos hídricos pertencentes à bacia do Rio Doce. O rejeito de minério de ferro proveniente da barragem atingiu parte dos rios Gualaxo do Norte e do Carmo, além do rio Doce em sua total extensão, até alcançar o oceano Atlântico. No trecho inicial da região impactada, além de destruir o ecossistema aquático, a avalanche de rejeitos erodiu as encostas, removeu a vegetação, e modificou química e fisicamente o solo da área (Brasil, 2015; Embrapa, 2016; Santos *et al.*, 2017).

O rejeito carreado e depositado ao longo das zonas ribeirinhas se caracteriza por ser um material de baixa granulometria, com altos teores de óxidos de ferro (57%), quartzo (14%), dióxido de hidrogênio (7.7%), alumínio (1.3%), baixo conteúdo de matéria orgânica e pH alcalino (9.5 a 10) (Brasil, 2015; Embrapa, 2016). Assim, inicialmente, o rejeito depositado elevou o pH naturalmente ácido dos solos das zonas ripárias de 4.5 para 8.9 (Silva *et al.*, 2015).

Nos primeiros 80 Km dos cursos hídricos atingidos, entre os rios Gualaxo do Norte e do Carmo, aproximadamente 1.500 hectares de terra foram impactados (Brasil, 2015). Nesse trecho foi depositada a maior parte do rejeito oriundo do rompimento da barragem, ou seja,

26,5 milhões de um total de aproximadamente 39 milhões de m^3 (Brasil, 2016; Fundação Renova, 2018). Além disso, ficou evidente a destruição causada nas matas ciliares, em construções rurais e plantações. As áreas impactadas pelo rejeito foram relativamente estreitas, e se contiveram nas proximidades dos rios, no entanto, tais áreas representavam boa parte da terra destinada à produção agrícola e pecuária da região (Embrapa, 2016).

Quatro anos após o rompimento da barragem, parte das áreas impactadas encontram-se em processo de reocupação. Em algumas localidades os moradores voltaram a realizar práticas agrícolas onde camadas de diferentes espessuras de rejeito foram depositadas. Dentre os principais cultivos dessa região destacam-se as culturas de subsistência como hortaliças, frutíferas, feijão, milho e forrageiras para a criação de gado.

Apesar de muitas espécies de plantas conseguirem se estabelecer nesse substrato impactado, pouco se sabe a respeito da capacidade dessas espécies em acumular elementos tóxicos que poderiam comprometer a segurança alimentar do seu consumo. As espécies de plantas apresentam diferenças na capacidade de extrair metais dos solos e os acumular em seus tecidos (Ginocchio & Narváez, 2002; Kabata-Pendias & Pendias, 2000). Em ecossistemas naturalmente ricos em metais as espécies nativas podem acumular metais em níveis muito superiores aos normalmente encontrados em espécies exóticas cultivadas (Taiz & Zeiger, 2009, Schettini *et al.*, 2018). Algumas outras espécies nativas podem também exibir estratégias para evitar a absorção e o acúmulo de elementos indesejáveis. Essas habilidades adaptativas de acumulação e exclusão são espécie-específicas e podem coocorrer em um mesmo ambiente em espécies diferentes e em diferentes graus (Schettini *et al*., 2018). Além disso, o local de acumulação (folhas, raízes, caule, fruto, sementes) pode variar entre as espécies, não sendo, portanto, a classificação das espécies em acumuladoras ou exclusoras, uma tarefa trivial.

As plantas possuem também diferentes capacidades de se ajustar fisiológica e morfologicamente em resposta à alterações no ambiente, como em eventos de contaminação do solo. Os ajustes fisiológicos dependem, para além da plasticidade geneticamente determinada, de uma série de fatores físicos e químicos do substrato, tais como pH, composição mineral, granulometria, entre outras características que afetam a biodisponibilidade de elementos no substrato, a fisiologia das raízes e a alocação dos elementos nos órgãos vegetais (Taiz & Zeiger, 2009; Ginocchio & Narváez, 2002; Kabata-Pendias & Pendias, 2000). Sendo que a biodisponibilidade de grande parte dos metais é

normalmente reduzida em pH básicos (Zeng *et al*., 2011). Além desse fato, alterações em características físicas do substrato também podem modificar os padrões de distribuição dos elementos entre os órgãos das plantas (Figueiredo *et al*. 2016).

Os metais são considerados mundialmente os maiores contaminantes do solo. Porém, do total de 80 metais conhecidos, apenas 30 são reconhecidamente tóxicos para o ser humano (Klaassen, 2001; Kabata-Pendias & Pendias, 2000). Embora possam ser tóxicos em concentrações elevadas, elementos como o cobre (Cu), zinco (Zn), níquel (Ni), manganês (Mn), ferro (Fe) e cobalto (Co) desempenham importantes papéis biológicos, sendo essenciais para o crescimento e desenvolvimento dos seres vivos (Kabata-Pendias & Pendias, 2000). Ao contrário, elementos como arsênio (As), chumbo (Pb) e cádmio (Cd), que não possuem funções biológicas conhecidas, podem causar efeitos nocivos aos organismos, mesmo quando presentes em baixas concentrações (Klaassen, 2001).

O arsênio é considerado o elemento mais tóxico para os seres humanos (ATSDR, 2007) e quanto maior a concentração de As no solo, maior a concentração de As nas plantas (Punshona *et al*., 2016). Pesticidas e herbicidas são as principais fontes de contaminação de arsênio em solos agrícolas (Punshona *et al*., 2016; Codling, *et al*. 2016). A ingestão de arsênico pelos seres humanos pode provocar doenças gastrointestinais, na pele e nos rins, além de ser altamente cancerígeno (Patnaik, 2002).

O cádmio é considerado o 8º elemento mais tóxico para o ser humano e, a longo prazo, mesmo a ingestão de quantidades baixas de Cd, pode causar distúrbios estomacais, vômitos, diarreia, doença renal e reduzir a força óssea (ATSDR, 2012). O excesso de Cd também pode afetar o sistema nervoso e causar câncer de pulmão e próstata (Klaassen, 2001).

O chumbo também é considerado um dos elementos mais tóxicos para os seres humanos, mesmo em baixas concentrações, podendo causar efeitos agudos, como ataxia, dor de cabeça, vômito, tremores, alucinações, convulsões e também efeitos crônicos, como perda de peso, anemia, danos nos rins e perdas cognitivas (Fernandes, 2006). Além disso, o acúmulo do elemento a longo prazo em crianças pode induzir a danos cerebrais permanentes (ATSDR, 2020). No entanto, o chumbo tem baixa mobilidade nos solos e a elevação do pH promove a precipitação desse em hidróxidos e a formação de complexos insolúveis com matéria orgânica, retardando a absorção de Pb pelas plantas (Kabata-Pendias e Pendias, 2001). Porém, o chumbo dessa fração pode ser liberado para a solução do solo com a

decomposição da matéria orgânica aumentando assim sua biodisponibilidade (Torri e Lavado, 2009).

Mesmo elementos essenciais como o Fe podem ser perigosos para a saúde humana quando ingeridos em excesso (Duruibe *et al*., 2007). O ferro é considerado o elemento essencial com o maior potencial de toxidez para humanos (Pietrangelo, 2016), visto que apresenta alta conservação no organismo devido à inexistência de um mecanismo regulatório de excreção passiva (Kushner, 2001; Kohogo *et al.*, 2008). É importante considerar que a ocorrência de altas concentrações de ferro nos solos também pode ser resultado das características geológicas naturais da área afetada. No Quadrilátero Ferrífero, região da qual faz parte a primeira zona de impacto do rompimento da barragem do Fundão, os solos são naturalmente metalíferos, com altos teores de ferro e de outros metais como, por exemplo, o manganês, zinco, cobre e alumínio (Costa *et al*., 2007). De forma que tanto espécies de plantas nativas, quanto algumas cultivadas, podem apresentar teores elevados de determinados metais em seus tecidos (Figueiredo *et al*., 2016; Skirycz *et al*., 2014) independente de estarem sob a influência de substratos contaminados.

Tendo em vista a contaminação causada pelo rejeito proveniente do rompimento da barragem de Fundão e a demanda de uso agrícola das áreas impactadas, faz-se necessário analisar quimicamente plantas cultivadas nos solos impactados para garantir a segurança alimentar dos moradores locais. Desta forma, este estudo teve por objetivo analisar a concentrações de metais das partes consumidas de espécies cultivadas para fins alimentares, medicinais e forrageiro em solos impactados pelo rompimento da barragem do Fundão. Para tal esta pesquisa foi realizada em duas etapas.

Na primeira etapa (detalhada no Capítulo 1) foram analisados o teor de metais em plantas alimentícias em quatro localidades do trecho inicial de impacto do rompimento da barragem, ao longo dos rios Gualaxo do Norte e Rio do Carmo, sendo duas localidades em Mariana, uma em Barra Longa e outra em Rio Doce, MG. Tendo em vista a natureza do rejeito oriundo da barragem, onde o ferro era o metal mais abundante, foram analisados os teores de ferro em amostras das espécies mais frequentemente cultivadas (banana, cana-de-açúcar, goiaba, mamão, manga e milho).

Na segunda etapa do projeto (detalhada no Capítulo 2) foram analisados os teores de metais (Al, As, Ba, Cd, Cu, Fe, Mn, Zn e Pb) na principal espécie forrageira das pastagens (*Brachiaria decumbens*) ao longo do trecho inicial afetado pelo rompimento da barragem nos

municípios de Mariana e Barra Longa. Estes teores foram comparadas com os limites máximos seguros para alimentação de gado de corte segundo o *National Research Council* (2000). Também foram estimados os teores desses metais nos solos dos pontos amostrados, a fim de verificar se os teores dos elementos presentes nos substratos influenciaram na concentração dos elementos nas plantas.

E ainda, tendo em vista a natureza metalífera dos solos da região, para verificar o efeito da deposição de rejeito no teor de metais do solo e das plantas nele cultivadas, foram comparadas áreas diretamente impactadas e áreas adjacentes não impactadas pelo rejeito.

CAPÍTULO 1

TEOR DE FERRO EM PLANTAS ALIMENTÍCIAS CULTIVADAS EM SOLOS IMPACTADOS PELO REJEITO DA BARRAGEM DE FUNDÃO EM MARIANA, MINAS GERAIS

Resumo

Em 2015, o rompimento da Barragem do Fundão liberou uma onda de rejeitos da mineração de ferro que removeu a vegetação e modificou química e fisicamente a água e os sedimentos dos corpos hídricos atingidos, além do solo das áreas onde foi depositado. Quatro anos após o rompimento da barragem, muitas das áreas impactadas foram reocupadas e os moradores voltaram a realizar práticas agrícolas em solos onde o rejeito foi depositado. As plantas respondem de diversas formas a eventos de contaminação do solo, dependendo da espécie e de uma série de fatores físicos e químicos que afetam a biodisponibilidade de elementos no substrato e sua alocação nos órgãos vegetais. Este fato gera preocupações em relação à toxicidade das plantas cultivadas nas áreas impactadas pelo rejeito. Mesmo elementos essenciais como o ferro podem ser perigosos para a saúde quando ingeridos em excesso, sendo este considerado o elemento essencial com o maior potencial de toxidez para humanos. Desta forma, o objetivo desta pesquisa foi analisar o teor de ferro presente em partes comestíveis de plantas comumente cultivadas na região afetada. Para tal, foram coletadas amostras de espécies cultivadas e de solo em quatro áreas nos municípios de Mariana, Barra Longa e Rio Doce, MG. Em cada área foram selecionados dois pontos de coleta, sendo um dos pontos em uma áreas diretamente impactada pela deposição de rejeito e o outro ponto em área adjacente onde não houve deposição direta do rejeito. Os teores de ferro nas partes consumidas das plantas foram estimados por meio de ICP-OES. Todas as espécies vegetais analisadas apresentaram concentrações de Fe muito superiores às concentrações médias apresentadas pela Tabela Brasileira de Composição de Alimentos. No entanto, a concentração de Fe não diferiu em amostras coletadas em áreas impactadas e áreas controle. Dessa forma, esses resultados sugerem que, até o presente momento, a deposição do rejeito não afetou o teor de Ferro acumulado nas partes consumidas da planta. A fração biodisponível de Fe pode não difere entre as áreas. Ou, se difere, as espécies avaliadas apresentam habilidade de exclusão desse elemento. Considerando que a biodisponibilidade do ferro é reduzida pela condição atual do pH alcalino do substrato impactado pelo rejeito e que os solos tendem a retornar às condições naturalmente ácidas, estudos a longo prazo são

necessários para garantir a segurança alimentar dos moradores locais que consomem os alimentos produzidos nos solos afetados.

Palavras-chave: contaminação por ferro, reabilitação de áreas degradadas, rejeito de mineração, segurança alimentar.

Introdução

No dia 5 de novembro de 2015, em Mariana, MG, a Barragem do Fundão da mineradora Samarco rompeu impactando aproximadamente 650 km de corpos hídricos pertencentes à bacia do Rio Doce até alcançar o oceano Atlântico. Ao total, foram liberados aproximadamente 39 milhões de metros cúbicos de rejeito de minério de ferro e ao longo dos 80 Km iniciais dos cursos hídricos atingidos, foram impactados aproximadamente 1.500 hectares de terras (Brasil, 2015). Estima-se que neste trecho foram depositados 26,5 milhões de metros cúbicos de rejeito e a avalanche de lama removeu a vegetação, remodelou a geomorfologia fluvial e modificou química e fisicamente a água, os sedimentos dos rios e o solo das zonas atingidas (Embrapa, 2016; Fundação Renova, 2020).

O rejeito proveniente da barragem que foi depositado ao longo das zonas ribeirinhas dos cursos hídricos afetados se caracteriza por ser um material de baixa granulometria, com altos teores de óxidos de ferro (57%), quartzo (14%), dióxido de hidrogênio (7.7%) e alumínio (1.3%), baixo conteúdo de matéria orgânica e pH básico (9.5 a 10) (Brasil, 2015; Embrapa, 2016). Após o rompimento da barragem, o pH naturalmente ácido dos solos das zonas ripárias atingidas, originalmente em torno de 4.5, foi alterado para 8.9 (Silva *et al.*, 2015).

Devido à topografia das áreas atingidas, marcada principalmente por vales encaixados, as áreas impactadas pelo rejeito foram relativamente estreitas. No entanto, tais áreas representam boa parte das terras destinadas à produção agrícola e pecuária da região inicial atingida (Embrapa, 2016). Embora o Brasil seja reconhecido como tipicamente agrícola, a região do Quadrilátero Ferrífero apresenta pouca expressividade nesse setor quando comparada à média nacional. A economia desta região é concentrada principalmente na produção de *commodities* minerais (Guimarães & Milanez, 2017). No entanto, a agricultura de base familiar é largamente praticada nessa região de Minas Gerais, promovendo a diversificação econômica,o uso sustentável da terra e contribuem para a segurança e soberania alimentar dos habitantes (Urriago-Ospina et al., 2020).

Apesar da destruição causada pelo rompimento da barragem, parte das áreas impactadas, onde camadas de diferentes espessuras de rejeito permanecem depositadas, foram reocupadas e os residentes voltaram a realizar práticas agrícolas. Dentre os principais cultivos da região, destacam-se as culturas de subsistência como hortaliças, frutíferas, feijão e milho, além do cultivo de forrageiras para a criação de gado.

Além das características genéticas próprias de cada espécie, as respostas das plantas aos eventos de contaminação do solo dependem também de uma série de fatores ambientais, como as características químicas e físicas do solo, tais como pH, composição mineral, granulometria, entre outras características que afetam a biodisponibilidade de elementos no substrato e sua alocação nos órgãos vegetais (Taiz & Zeiger, 2009; Ginocchio & Narváez, 2002; Kabata-Pendias & Pendias, 2000). A biodisponibilidade de grande parte dos metais, como o ferro, é reduzida em pH básico (Zeng, *et al*., 2011). Além disso, as razões estequiométricas entre os diversos íons no solo, a granulometria e a atuação de microrganismos influenciam a absorção dos elementos pelas plantas, assim como a translocação destes entre o sistema radicular e as partes aéreas (Colombo *et al.* 2014, Figueiredo *et al*., 2015).

O ferro é o elemento encontrado em maior teor no rejeito da barragem do Fundão e, apesar de ser um elemento essencial para as plantas e animais, pode ser perigoso para a saúde humana quando ingerido em excesso (Duruibe *et al*., 2007). O ferro é considerado o elemento essencial com o maior potencial de toxidez para humanos (Pietrangelo, 2016) visto que ele apresenta alta conservação no organismo devido à inexistência de um mecanismo regulatório de excreção passiva (Kushner, 2001; Kohogo *et al*., 2008). Além da via digestiva, uma pessoa pode se intoxicar com ferro de outras formas, como através da respiração ou do contato com a pele (Morrissey & Guerinot, 2009). Por esse motivo, o *Food and Nutrition Board* do *Institute of Medicine* dos Estados Unidos recomenda a ingestão diária máxima de até 40 mg de ferro em crianças e de até 45 mg de ferro em adultos (IOM, 2001).

A absorção do ferro ingerido pelo organismo humano pode ser influenciada por diversos fatores, como o estado químico do ferro nos alimentos e a ingestão concomitante de redutores, tais como as vitaminas A, C e betacaroteno, que aumentam a absorção de ferro pelo organismo (Lynch & Cook, 1980; Hallberg *et al*., 1989; Sarma *et al*., 1992; Pereira *et al*., 2004).

No corpo humano o ferro pode ser acumulado principalmente no fígado, baço, coração, cérebro e, em menor proporção, em outros órgãos. O problema do excesso de ferro pode ser agravado pelo seu diagnóstico tardio, podendo assim causar danos progressivos e irreversíveis aos órgãos (Fleming & Ponka, 2012). Os primeiros sintomas são fadiga crônica, dores nas articulações, impotência sexual, osteoporose, diabetes e inflamações crônicas. Uma das principais formas de diagnóstico é através da dosagem de ferritina sérica (Fleming &

Ponka, 2012; Pietrangelo, 2016). Outro grande problema relacionado ao acúmulo de Fe no organismo humano é a sua alta reatividade e toxicidade via reação de Fenton (Morrissey & Guerinot, 2009), uma vez que o ferro livre, não ligado a proteínas, pode atuar como catalisador na produção de espécies reativas de oxigênio, que são associados a grande variedade de fenômenos patológicos como carcinogênese (devido a danos no DNA), inflamação e lesão por reperfusão (Toyokuni, 2002).

O elevado teor de ferro no substrato, além de ser um risco a saúde humana, pode ser prejudicial para a capacidade produtiva de áreas agrícolas, pois pode inibir o crescimento de diversas plantas (Giona *et al.*, 2019) e até mesmo acarretar na formação de placa férrica sobre as raízes de plantas em ambientes alagados, reduzindo a absorção de nutrientes como o fósforo, potássio e zinco (Hansel *et al.*, 2001). O ferro no solo ocorre no estado ferroso bivalente (Fe^{+2}) e no estado férrico trivalente (Fe^{+3}) (USEPA, 2003). Em ambientes oxidantes e alcalinos ocorre a precipitação do ferro férrico, menos disponível para as plantas, enquanto em ambientes ácidos ou em condições de redução ocorre a solubilização do ferro ferroso o que facilita a sua absorção pelas plantas (USEPA, 2003).

Os microrganismos do solo também podem facilitar a absorção de ferro pelas plantas quando o elemento encontra-se escasso no solo (Sah *et al*., 2017). Além disso, a adição de matéria orgânica ou eventos de inundação podem resultar em condições redutíveis no solo, que também aumentam a biodisponibilidade do ferro para as plantas (USEPA, 2003).

No entanto, a maior parte do ferro presente no solo está na forma de ferro férrico, ligado a óxidos e, portanto, pouco biodisponível (Guerinot & Yi, 1994; Mielki *et al*.,2016). As plantas apresentam duas estratégias de absorção de Fe que foram classificadas como Estratégia I e II por Römheld & Marschner (1986). Na Estratégia I as plantas reduzem o ferro férrico para ferro ferroso através do enriquecimento de H^+ na membrana plasmática. Esta estratégia é apresentada pela maioria das plantas não-gramíneas (Römheld & Marschner, 1986; Connorton *et al*., 2017). Na Estratégia II as plantas aumentam a excreção de fitosideróforos, substâncias quelantes capazes de complexar o ferro férrico na rizosfera, promovendo sua redução a ferro ferroso e permitindo a sua absorção, como é o caso, por exemplo, de gramíneas como milho e arroz (Guerinot & Yi, 1994; Morgan & Connolly, 2013).

Após a absorção do ferro pelas raízes, este precisa ser incorporado à enzimas dependentes de ferro e complexado à quelantes para ser devidamente transportado (Tandara

& Salaminuc, 2012). Após sua passagem pela endoderme, ele é transportado via xilema para a parte aérea das plantas (Connorton *et al.*, 2017). Um dos principais órgãos de deposição de ferro nas plantas é a folha, onde participa do processo fotossintético. Posteriormente, o ferro pode ser remobilizado para outros órgãos através do floema, sendo que as plantas podem terminar por estocar o ferro em suas sementes (Grillet *et al.*, 2014; Connorton *et al.*, 2017).

É importante considerar que a ocorrência de altas concentrações de ferro nos solos também pode ser resultado natural das características geológicas. No Quadrilátero Ferrífero, região inicial do trecho impactado pelo rompimento da barragem do Fundão, os solos são naturalmente metalíferos e ricos em ferro (Rodrigues *et al.*, 2013). Assim sendo, tanto as plantas nativas, quanto as cultivadas podem apresentar teores elevados de alguns metais em seus tecidos (Skirycz *et al.*, 2014; Figueiredo *et al.*, 2016; Schettini *et al.* 2017) independentemente de estarem sob a influência de contaminação antrópica.

Tendo em vista a possibilidade de contaminação das plantas cultivadas em solos afetados pela deposição do rejeito oriundo do rompimento da barragem do Fundão, o objetivo deste trabalho foi verificar a concentração de ferro em órgãos comestíveis de plantas cultivadas no trecho inicial impactado.

Materiais e métodos

Local de estudo e áreas de amostragem

Foram selecionadas quatro áreas impactadas pelo rompimento da barragem do Fundão ao longo dos rios Gualaxo do Norte e rio do Carmo, nos municípios de Mariana, Barra Longa e Rio Doce, Minas Gerais (Figura 1). Estas áreas foram escolhidas tendo em vista sua proximidade com a barragem, onde foi depositada a maior quantidade de rejeito, assim como o uso da terra destinado a atividades agrícolas.

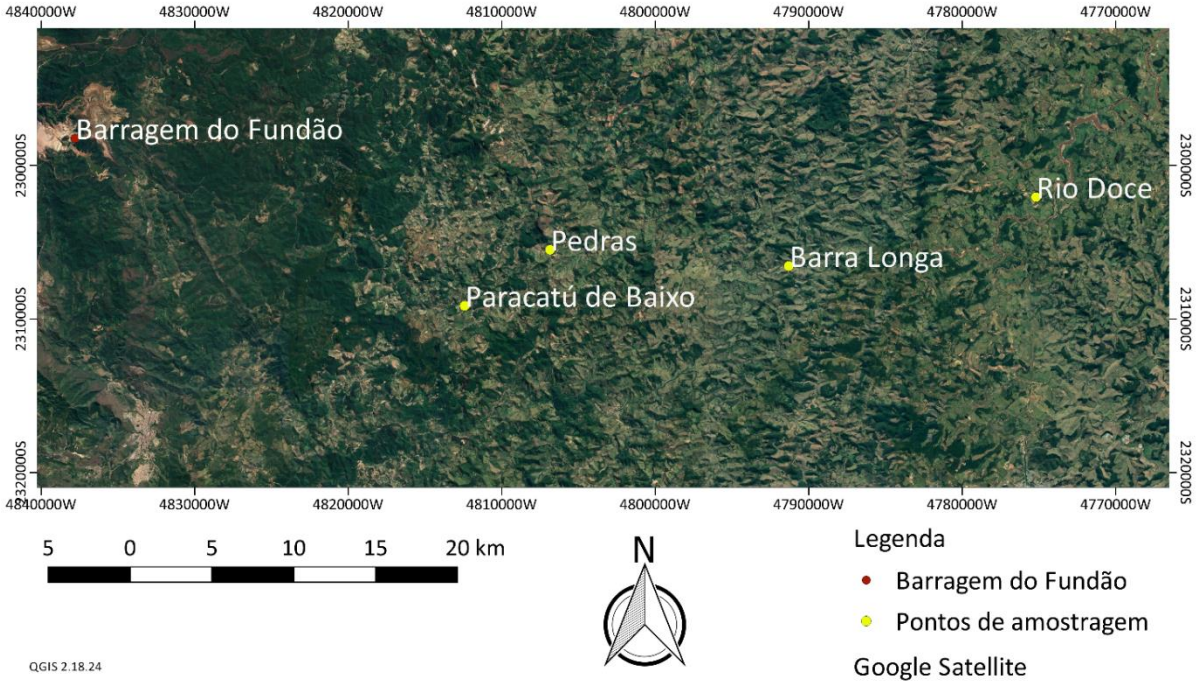


Figura 1: Áreas de estudo localizadas nos municípios de Mariana (Pedras e Paracatú de Baixo), Barra Longa e Rio Doce, Minas Gerais, Brasil.

Em cada uma das quatro áreas de estudo foram selecionados dois pontos de coleta, sendo um dos pontos em uma área onde houve deposição direta do rejeito e o outro em uma área adjacente não atingida diretamente (área controle). O controle, neste caso, foi estabelecido para verificar a concentração de metais em plantas cultivadas em solos típicos da região.

Parte da área de estudo, isto é, os três primeiros pontos de coletas, estão localizados no extremo sudeste do Quadrilátero Ferrífero, um dos maiores distritos minerais do mundo. Nesta região a geologia é marcada por várias fases de deformação o que acarretou no desenvolvimento de diversos processos mineralizantes, dentre eles a migração de material para as zonas de charneira em dobras e também a percolação de fluidos em zonas de cisalhamento, resultando em elevadas concentrações de Fe, Mn, Al e Au (Rodrigues *et al.*, 2013).

Os pontos de coleta situados no distrito de Paracatú de Baixo estão localizados no grupo geológico Dom Silvério, que é composto principalmente por rochas manganesíferas, xistos, quartzitos ferruginosos e anfibolitos. No distrito de Pedras, os pontos de coleta estão localizados sobre o Grupo Nova Lima que é composto principalmente por rochas metavulcânicas, xistos, anfibolitos, dolomitos, metagrauvacas, quartzitos, formações

ferríferas bandadas (BIF´s) e filitos. Esses dois pontos se localizam no município de Mariana. Já os pontos situados nos municípios de Barra Longa e Rio Doce pertencem ao Complexo Mantiqueira que é composto principalmente por ortognaisses e anfibolitos com intercalações de rochas supracrustais (CPRM, 2004). Os pontos de coleta em Rio Doce estão localizado fora do Quadrilátero Ferrífero, na Zona da Mata mineira.

Os solos dos pontos de coleta de Paracatu de Cima, Pedras e Barra Longa são caracterizado como latossolos vermelho-amarelo distróficos de textura argilosa (Embrapa, 2004). Os solos dos pontos de coleta da região de Rio Doce são classificados como argissolos vermelhos eutróficos (Embrapa, 2004). Segundo a classificação de Köeppen (Álvares et al. 2013) o clima da região é caracterizado como Cwb, com inverno seco e verão chuvoso, com temperaturas médias de 18ºC em meses mais frios e 22ºC em meses mais quentes.

Amostragem e análises de solo

As amostras compostas de solo foram coletadas de acordo com o protocolo estabelecido pelo Manual de Métodos de Análise de Solo da EMBRAPA (1997), no início da estação chuvosa (novembro de 2018). Nas áreas impactadas, os pontos de coleta estavam localizados sobre planícies de inundação, enquanto que nas áreas controle os pontos de coleta estavam localizados sobre meias encostas, próximas às áreas impactadas. Foram coletadas 6 amostras compostas de 1 Kg de solo a uma profundidade de 0 a 20 cm abaixo da superfície no início da estação chuvosa (novembro de 2018). As amostras foram secas, homogeneizada, quarteadas e peneiradas. As partículas menores que 0,063 mm foram selecionadas para as análises químicas.

As amostras foram solubilizadas via seca utilizando o método de digestão total ácida proposto por Moutte (1990), com os extratores ácido nítrico, ácido fluorídrico e ácido clorídrico. Foram determinadas as concentrações em ppm dos elementos Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P e Zn com Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES) (Tabela 1). Todos os procedimentos de solubilização e leitura das concentrações de metais nas amostras foram acompanhados por um branco e por um material de referência (GBW 07406) para certificar a ausência de contaminação e a eficácia dos procedimentos analíticos.

Tabela 1. Caracterização química dos solos, com os teores médios e desvio padrão dos elementos Al, Ba, Cu, Fe e Mn, em áreas diretamente impactadas e não-impactadas pela deposição do rejeito da barragem de Fundão, nos municípios de Mariana, Barra Longa e Rio Doce, MG, Brasil. (n = 6).

	Al (g/kg ±SD)	**Ba (mg/kg ±SD)**	**Cu (mg/kg ±SD)**	**Fe (g/kg ±SD)**	**Mn (mg/kg ±SD)**
Áreas Impactadas	65.18 ± 21.9	171.9 ± 61.2	18.6 ± 11.2	116.46 ± 47.4	701.7 ± 163.2
Áreas Controle	79.85 ± 9.9	465.9 ± 303.1	39.4 ± 22.7	41.46 ± 16.5	979.4 ± 560.1
	Zn (mg/kg ±SD)	**Ca (g/kg ±SD)**	**K (g/kg ±SD)**	**Mg (g/kg ±SD)**	**P (mg/kg ±SD)**
Áreas Impactadas	45.9 ± 13.2	3.79 ± 2.4	3.88 ± 1.3	1.45 ± 0.9	636.62 ± 239.1
Áreas Controle	132.1 ± 55	9.66 ± 8	9.18 ± 7.9	3.16 ± 1.8	1,862.4 ± 332.3

Seleção das espécies, coleta das amostras e análises químicas das plantas

Foram selecionadas espécies vegetais comumente cultivadas na região e a coleta de material vegetal foi determinada pela disponibilidade de partes comestíveis das plantas (Tabela 2).

Tabela 2. Espécies vegetais selecionadas, seus respectivos nomes científicos e populares e partes utilizadas para consumo.

Espécies	**Nomes populares**	**Parte usada**
Carica papaya L.	Mamão	Fruto
Mangifera indica L.	Manga	Fruto
Musa paradisiaca L.	Banana	Fruto
Psidium guajava L.	Goiaba	Fruto
Saccharum officinarum L.	Cana-de-açúcar	Colmo
Zea mays L.	Milho	Sementes

A coleta das amostras de plantas foi realizada em janeiro de 2018. Foram coletadas 33 amostras de órgãos vegetais, constituídas das partes consumidas dessas espécies, cultivadas em áreas impactadas pelo rejeito e 31 amostras em áreas adjacentes não impactadas (áreas controle), totalizando 64 amostras. Após coletadas, foram armazenadas em sacos plásticos individuais e mantidas sob refrigeração e posteriormente enviadas para a análise. As análises químicas foram realizadas no laboratório da Tommasi Ambiental.

As amostras foram lavadas em água destilada, separando-se uma subamostra de 1g de peso fresco para as análises químicas, na qual foi realizada a digestão ácida das amostras via úmida (in natura) com o auxílio de micro-ondas (Multiwave GO, Anton Paar) e o extrator ácido nítrico (10ml) (Zheljazkov & Nielsen, 1996). Posteriormente, o material foi transferido para um tubo Falcon para correção do volume para 25 ml com água ultrapura. A leitura das amostras foi feita em ICP-EOS (iCap 6000) com limite de detecção para o Fe de 0,05 mg/kg. Todos os procedimentos de solubilização e leitura das concentrações de metais nas amostras foram acompanhados por um material de referência (NIST1573a - Folhas de tomate) para certificar a ausência de contaminação e a eficácia dos procedimentos analíticos. Para cálculo do teor de umidade, parte das amostras foram secas em estufa até apresentarem peso constante. Posteriormente, os valores das concentração de Fe foram convertidos para o percentual de matéria seca das amostras de acordo com a umidade média calculada para cada espécie de planta analisada.

Análises dos dados

As concentrações de Fe nas plantas analisadas neste estudo foram comparadas com valores de referência disponíveis na Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TACO, 2011), que fornece informações sobre o teor médio de nutrientes e vitaminas normalmente encontrado em alimentos e também fontes bibliográficas relacionadas ao assunto. As concentrações observadas também foram comparadas com os limites máximo de ingestão diária de ferro por adultos sugeridos pela IOM (2001), de até 45 mg de ferro. Para comparar as concentrações de ferro apresentadas pelas diferentes espécies de plantas nas diferentes localidades, assim como diferenças encontradas entre áreas impactadas e não impactadas pelo rejeito, foram realizadas análises de variância (ANOVA), seguidas de teste de médias (Tuckey) (Zar, 1999). As análises estatísticas foram realizadas no software Minitab.

Resultados

Não foram encontradas diferenças significativas entre as concentrações de ferro entre as amostras coletadas em áreas impactadas e não-impactadas adjacentes das espécies analisadas (Tabela 3). As espécies apresentam diferentes concentrações de ferro, sendo que os frutos de mamão e os colmos de cana de açúcar apresentaram as maiores concentrações, enquanto que as amostras das sementes de milho e dos frutos de bananeira apresentaram os menores valores.

Os teores de ferro observado em todas as espécies cultivadas tanto em áreas impactadas, como nas não impactadas encontram-se em concentrações superiores aos valores utilizados como referência da Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TACO, 2011), exceto a cana cujos limites médios de ferro não constam dessa tabela.

Tabela 3. Concentração média de ferro (mg/kg de peso seco ± desvio padrão) em partes comestíveis de plantas alimentícias, teor de umidade das plantas e respectivas concentrações médias apresentadas pela Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TACO, 2011).

			Fe (mg/kg ± SD)		**Fe (mg/kg)**
Nome popular e científico das espécies	**Parte usada**	**Umidade (%)**	**Cultivadas em áreas impactadas**	**Cultivadas em áreas controle**	**TACO, 2011**
Banana (*Musa paradisiaca* L.)	Fruto	80.10	25.45 ± 7.78 a	26.39 ± 13.69 a	14.2
Cana-de-*açúcar* (*Saccharum officinarum* L.)	Colmo	83.00	44.76 ± 24.14 a	32.38 ± 16.88 a	-
Goiaba (*Psidium guajava* L.)	Fruto	81.98	27.09 ± 18.72 a	34.07 ± 19.03 a	13.3
Milho (*Zea mays* L.)	Semente	73.26	24.11 ± 9.81 a	22.23 5.35 a	11.0
Mamão (*Carica papaya* L.)	Fruto	91.35	39.70 ± 13.39 a	40.75 ± 6.14 a	17.5
Manga (*Mangifera indica* L.)	Fruto	82.00	35.77 ± 22.58 a	22.26 ± 27.11 a	4.9

* Letras diferentes significam diferenças significativas entre as concentrações de ferro ($p<0.05$) pelo teste de Tuckey.

Discussão

Banana *(Musa paradisiaca* L.*)*

Embora o teor de ferro no solo seja muito maior nas áreas impactadas pela lama de rejeito, até o presente momento, este fato não contribuiu para o aumento do teor de ferro nos frutos de banana, tendo em vista que não foram encontradas diferenças significativas entre os teores de ferro observados em amostras coletadas em áreas impactadas e em amostras coletadas em áreas não-impactadas. Apesar disso, ambas as concentrações foram muito superiores à concentração de ferro apresentada pela Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TACO, 2011), equivalente a 14.2 mg/kg (peso seco). As concentrações de ferro encontradas neste estudo também foram superiores às encontradas por Gondim *et al.* (2005) que encontraram média de 8.3 mg/kg de ferro em peso seco de bananas cultivadas no nordeste do Brasil.

No entanto, o teor de ferro encontrado em amostras de banana parece ser bastante variável, podendo assumir teores bem maiores. Aquino *et al.* (2014) ao analisarem frutos de bananeira cultivados a cerca de 100 Km da área estudada, a em Latossolos vermelho-amarelos, também encontraram valores superiores ao da Tabela Brasileira de Composição de Alimentos, cujas concentrações apresentaram, em média, 30.15 mg/kg de Fe (peso seco), semelhante à média encontrada neste estudo. Em São Paulo, Hiroce *et al*. (1977) também encontraram altos teores de ferro em banana (média de 44 mg/Kg).

Cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*)

Até o presente momento, a cana-de-açúcar cultivada em regiões impactadas não apresentou teores de ferro superiores àquelas cultivadas em áreas não impactadas. Coelho *et al.* (2020), que também analisaram cana-de-açúcar cultivadas em solos impactados e em solos não-impactados adjacentes da região atingida pelo rompimento da Barragem do Fundão, encontraram maiores teores de ferro em plantas coletada nas áreas não-impactadas. Segundo os autores, foram encontradas maiores concentrações de ferro nas raízes de cana-de-açúcar, seguidos por folhas e colmos. Além disso, os teores de ferro em colmos de cana-de-açúcar observados por Coelho *et al*. (2020) foram de 88.45 mg/kg em áreas impactadas e 122.54 mg/kg em áreas controles, valores bastante superiores aos encontrados neste estudo.

Além disso, os teores de ferro no colmo de cana observados no presente estudo foram inferiores aos de cana cultivada com adubação mineral e torta de filtro (um subproduto da indústria da cana) cujos valores variaram de 65,85 a 78,91 mg/kg (Almeida Júnior *et al.*, 2011).

É importante considerar também que o conteúdo mineral de colmos de cana-de-açúcar pode variar com a idade do canavial e com a época de colheita, de forma que o teor de ferro da cana-de-açúcar cultivada na região de estudo poderá sofrer alteração com o passar do tempo (Fernandes *et al*., 2003). Além disso, Silva *et al.* (2000) ao analisarem micronutrientes em cana-de-açúcar cultivada com lodo de esgoto concluíram que os metais tendem a se acumular nas raízes e que geralmente são pouco translocados para a parte aérea, semelhantemente ao também observado por Coelho *et al.* (2020).

Goiaba (*Psidium guajava*)

Embora o teor de ferro no solo seja muito maior nas áreas impactadas pela lama de rejeito, até o presente momento, este fato não contribuiu para o aumento do teor de ferro nos frutos de goiaba. No entanto, as concentrações de ferro nas amostras de goiaba analisadas neste estudo foram muito superiores a concentração média de ferro em goiaba vermelha com casca apresentada na Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (2011) de 13.3 mg/kg (peso seco). Este fato evidencia que as goiabeiras cultivadas na região, independente de estarem crescendo em locais impactados pelo rompimento da barragem, tendem a acumular altas concentrações de ferro em seus frutos. As concentrações de Fe observadas também foram superiores às apresentadas por Hiroce *et al*. (1977) que encontraram valores de 15 mg/kg de ferro em frutos de goiaba em mercados de São Paulo.

É importante considerar também que os teores de Fe em frutos de goiaba são influenciados pela quantidade de água presente no solo (Rozane *et al*., 2009), sendo esta uma provável causa de variação.

Milho (*Zea mays*)

As concentrações de Fe observadas em sementes de milho verde coletadas tanto em áreas impactadas como em áreas controle também foram de aproximadamente o dobro do valor apresentado pela Tabela Brasileira de Composição de Alimentos de 11.0 mg/Kg de

ferro em peso seco (TACO, 2011). Dessa forma, o milho cultivado na região, independente de estar sob a influência de um substrato impactado pelo rejeito, tende a apresentar maiores concentrações desse elemento em suas sementes.

As concentrações Fe observadas neste estudo foram semelhantes às obtidas por Queiroz *et al.* (2011) que analisaram diferentes linhagens de milho cultivadas em uma área experimental em Sete Lagoas, Minas Gerais, cujas concentrações de Fe variaram de 12.2 a 36.7 mg/kg com médias de 24.2 mg/kg de peso seco. Behera & Shukla (2012) também encontraram valores semelhantes de ferro em grãos de milho cultivado na Índia em vertissolo, cujos valores variaram de 19.9 a 24.5 mg/kg.

É importante considerar que as concentrações de ferro em sementes de milho podem variar de acordo com a variedade. Nagalakshmi & Kumar (2013),analisaram 14 diferentes variedades de milho e observaram que as concentrações de ferro variaram de 9.81 a 80.47 mg/kg.

Segundo Layrisse *et al*. (1968 apud Ashwortw *et al.*, 1974) apenas 5% do ferro presente em sementes de milho é absorvido por humanos adultos, sendo que em crianças a percentagem de absorção é de apenas 4.3% (Ashworth *et al*., 1974). Estes resultados evidenciam a segurança alimentar dessa espécie, com respeito aos teores de ferro elevados apresentados.

Mamão (*Carica papaya*)

Muito embora não haja diferença na concentração de ferro apresentada nos frutos de mamão cultivados em áreas impactadas e não impactadas pela lama de rejeito, as concentrações de Fe observadas tanto em áreas impactadas como em áreas controle foram muito superiores a concentração apresentada pela Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TACO, 2011). Esses valores também foram superiores aos valores encontrados por Gondim *et al.* (2005) que encontraram uma concentração média de 15.4 mg/kg de ferro (peso seco) em frutos de mamoeiros cultivados no Rio Grande do Norte. No entanto, as concentrações de ferro em frutos de mamoeiros encontradas neste estudo foram semelhantes à encontrada por Hiroce *et al*. (1977) de 33 mg/kg de ferro (peso seco) em frutos de mamoeiros cultivados em São Paulo.

Manga (*Mangifera indica)*

Não foram observadas diferenças significativas entre os valores do teor de ferro nos frutos das mangueiras cultivadas em áreas impactadas e em áreas não impactadas adjacentes, embora os valores de ferro tenham sido maiores nas áreas impactadas,. De todas as espécies analisadas, as concentrações de Fe encontradas nas amostras de manga foram as mais discrepantes (cerca de sete vezes maior) em relação ao valor de 4.9 mg/kg de peso seco apresentado pela Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (2011),.

As concentrações médias de ferro encontradas neste estudo também foram superiores às relatadas por Mendes-Filho *et al.* (2014) e por Marques *et al*. (2010) que encontraram 17.7 e 5.6 mg/kg de Fe (peso seco) em mangas comercializadas no Maranhão e da variedade Tommy no Rio de Janeiro, respectivamente. Hiroce *et al*. (1977) também encontraram menores concentrações de Fe em mangas cultivadas no Estado de São Paulo, cujas concentrações variaram de 13 a 15 mg/kg (peso seco).

As altas concentrações de Fe em mangas observadas neste estudo indicam que tanto em áreas impactadas como em áreas controles, as condições edafo-climáticas facilitam o acúmulo de grandes teores de Fe em seus frutos. Considerando que a ingestão máxima de ferro recomendada para adultos é de 45gm/dia (IOM, 2001) e que a cada quilo de manga fresca (*in natura*) contém aproximadamente 7mg de ferro, uma pessoa teria que consumir ao menos 7 kg de manga para exceder o limite diário em ferro. Porém, deve-se levar em consideração também que os frutos de mangueira não são a única fonte de ferro ingerido por uma pessoa diariamente.

Diversos estudos têm apontado o potencial do uso da espécie *M. indica* como bioindicadora de contaminação. De Castro *et al.* (2020) ao analisarem folhas de mangueiras em zonas industriais do Espírito Santo, concluíram que estas podem ser utilizadas como um bioindicador de poluição atmosférica por Al, Ba, Fe, Zn e S. Além disso Prasetia *et al.* (2018) também evidenciaram o potencial de cascas de árvores de mangueiras como bioindicadoras de As, Co, Fe, Mn, Hg, Pb e Zn.

Discussão geral

Dessa forma, embora o substrato das áreas impactadas pelo rejeito contenham teores de ferro mais elevados que os solos das áreas controle, não foram encontradas diferenças significativas entre as concentrações de Fe das amostras de plantas cultivadas em áreas controle e em áreas impactadas. Portanto, não se verificou a influência do rejeito sobre os

teores de ferro encontrados nas partes comestíveis das plantas analisadas. Isso indica que essas espécies provavelmente apresentam estratégias fisiológicas que limitem a absorção desse elemento, independentemente de seus teores no solo (Dickinson *et al*., 1992; Pál *et al.* 2006; Gomes *et al*. 2011). No entanto, é importante considerar que as áreas controle, apesar de não terem sido impactadas diretamente pela deposição da lama oriunda do rompimento da barragem, podem ter sido afetadas pela poeira proveniente do rejeito ou da própria atividade de mineração nos arredores. A poeira ao ser carregada pelo vento pode se acumular nos solos superficiais ou ainda sobre na superfície foliar das plantas (Kuki *et al.*, 2008, Shahid *et al.*, 2016).

Altos valores de desvio padrão nas concentrações de Fe, especialmente em goiaba, cana-de-açúcar e manga provavelmente são devidos à variações pedológicas da região, diferenças nas técnicas de cultivo, variações genéticas das espécies e da idade das plantas (Fernandes *et al*., 2003; Rozane *et al.*, 2009; Nagalakshmi & Kumar, 2013; Souza *et al.*, 2017).

Apesar da lama não ter ocasionado elevação significativa dos teores de ferro nas partes consumidas das plantas, todas as espécies apresentaram teores de ferro significativamente maiores que os fornecidos pela Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TACO, 2011), inclusive aquelas cultivadas em áreas sem deposição da lama. Altos teores de ferro são comuns na região e estão relacionados, não apenas às rochas supracrustais ricas em ferro do Quadrilátero Ferrífero, compostas principalmente por hematita, goethita e magnetita (CPRM, 2004), mas também a eventuais vazamentos de rejeito de ferro nas barragens na cabeceira do Rio Gualaxo do Norte, que anos antes do rompimento da barragem já podiam ser notados pela presença de partículas de óxido de Fe nas margens do rio (Rodrigues *et al*, 2013). Assim, é evidente que mesmo antes do colapso da barragem de Fundão, essa região já estava contaminada com materiais provenientes processo de beneficiamento de minério de ferro.

Davila *et al*. (2020) também observaram altos teores de ferro em amostras de solo coletadas em planícies de inundação impactadas pelo rejeito ao longo dos rios Gualaxo do Norte e do Carmo, com uma média de 130 g/kg em áreas impactadas e 75 g/kg em áreas não impactadas, cujos valores são superiores aos observados neste estudo. No entanto, segundo esses autores, 98.5% do conteúdo de ferro do solo estão associados à fração residual, em formas não disponíveis para as plantas.

O pH dos solos também foi bastante alterado pela deposição de rejeito. Logo após o rompimento da Barragem, o pH tornou-se alcalino nas áreas atingidas (Silva *et al.*, 2015). Em análises posteriores (Coelho *et al.*, 2020), o pH dessas áreas mostrou-se menor, evidenciando a tendência a retornar à condição ácida original. Coelho *et al*. (2020) observaram que o pH dos solos de áreas impactadas apresentavam valores próximos ao neutro (pH=6.7), enquanto que as áreas controle, sem impacto, apresentavam valores menores pH (pH = 5.1). Além disso, Cruz *et al*. (2020) evidenciaram um baixo conteúdo de nutrientes dos solos impactados pelo rejeito, ocasionando na redução do crescimento de plantas nativas.

Apesar de os teores de ferro nas partes consumidas das espécies analisadas estarem acima dos valores de referência, o consumo desses alimentos não excederiam ao limite máximo de ingestão diária de ferro sugeridos pelo IOM (2001), de até 45 mg de por dia para adultos.

Além disso o conteúdo de ferro em plantas, caracterizado como ferro não-heme, é pouco absorvível pelo organismo humano. A absorção de ferro não-heme é de aproximadamente 10%, enquanto que o ferro heme (predominantemente presente em tecidos de animais) é de 15 a 35% absorvível (Hurrell & Egli, 2010). Além do mais, muitas plantas também contêm grande quantidade de ácido fítico (fitato; inositol; fosfatos) e compostos fenólicos que complexam com o ferro e o cálcio, inibindo ainda mais a absorção de ferro pelo organismo (Kumar *et al.*, 2010).

Assim sendo, os teores de ferro observados nas partes consumidas das espécies estudadas não denotam risco à saúde humana.

Conclusão

Todas as espécies analisadas, em especial os frutos de manga, apresentaram concentrações de Fe muito superiores às concentrações médias apresentadas pela Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TACO, 2011). Apesar disso, em nenhuma das espécies analisadas foram verificadas diferenças significativas entre as concentrações de Fe em amostras coletadas em áreas impactadas e em áreas controle, o que indica que, mesmo quando cultivadas em áreas controle, as espécies também tendem a acumular altas concentrações de ferro em seus tecidos vegetais comestíveis.

Considerando que a biodisponibilidade de ferro no solo depende do potencial de redução e do pH e que o pH dos solos impactados (atualmente básicos) poderão acidificar com o tempo, retornando à condição original ácida, os teores de ferro nas plantas cultivadas nessa região podem sofrer alterações. A acidificação do solo, assim como o incremento de matéria orgânica, pode acarretar em maior solubilização dos componentes de ferro ferroso, facilitando ainda mais sua absorção pelas plantas (USEPA, 2003).

Portanto, muito embora os teores de ferro encontrados nas espécies analisadas estejam dentro dos limites permitidos de ingestão diária de ferro, estudos a longo prazo se fazem necessários para garantir a segurança alimentar dos moradores locais.

Referências Bibliográficas

Almeida Júnior, A. B.; Nascimento, C. W. A; Sobral, M. F.; da Silva, S. B. V.; Gomes, W. A. Fertilidade do solo e absorção de nutrientes em cana-de-açúcar fertilizada com torta de filtro. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.15, n.10, p.1004-1013, 2011.

Álvares, C.A.; Stape, J.L.; Sentelhas, P.C.; Gonçalves, J.L.M.; Sparovek, G. 2013. Koppen's climate classification map for Brazil Meteorologische Zeitschrift, 22(6): 711–728.

Aquino, C. F.; Salomão, L. C. C.; Siqueira, D. L. De; Cecon, P. R. e Sônia Machado Rocha Ribeiro, S. M. R. Teores de minerais em polpas e cascas de frutos de cultivares de bananeira. *Pesq. agropec. bras*., Brasília, v.49, n.7, p.546-553, 2014.

Ashwortw, A.; Milner, P. I.; Waterlow, J. C.; R. B. Walker, R. B. Absorption of iron from maize (*Zea mays L.)* and soya beans (Glycine hispida Max.) in Jamaican infants. *BY. J. Nutr.* V. 29, p. 269-278,1973.

Behera, S. K.; Shukla, A. K. Yield and zinc, copper, manganese and iron concentration in maize (*Zea mays L.)* grown on Vertisol as influenced by zinc application from various zinc fertilizers. *Agrotechnol*, v. 1, 2p., 2012.

Brasil. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. *Laudo Técnico Preliminar: Impactos ambientais decorrentes do desastre envolvendo o rompimento da barragem de Fundão, em Mariana, Minas Gerais.* Rio de Janeiro, RJ, 2015.

Coelho, D. G.; Marinato, C. S.; Matos, L. P. De; Andrade, H. M. de; Silva, V. M. da; Neves, P. H. S.; Oliveira, J. A. de. Evaluation of heavy metals in soil and tissues of economic-interest plants grown in sites affected by the Fundão dam failure in Mariana, Brazil. Society of Environmental Toxicology and Chemistry, Special Series, 38 p., 2020.

Colombo, C.; Palumbo, G.; He, J.; Pinton, R.; Cesco, S. Review on iron availability in soil: interaction of Fe minerals, plants, and microbes. *J Soils Sediments,* v. 14, p. 538–548, 2014.

Connorton, J. M.; Balk, J.; Rodríguez-Celma, J. Iron homeostasis in plants: a brief overview. *Metallomics*. v. 19, n. 9, ed. 7, p. 813-823, 2017.

CPRM. Serviço Geológico do Brasil. GeoSBD. Unidades Litoestratigráficas – Carta Geológica da Folha Rio de Janeiro. Escala 1: 1.000.000 2004. Disponível em: <http://geowebapp.cprm.gov.br/ViewerWEB/>. Acessado em: 20/02/2020

Cruz, F. V. da S.; Gomes, M. P.; Bicalho, E. M.; Torre, F. D.; Garcia, Q. S. Does Samarco's spilled mud impair the growth of native trees of the Atlantic Rainforest? *Ecotoxicology and Environmental Safety,* v. 189, 2020.

Davila, R. B.; Fontes, M. P. F.; Pacheco, A. A.; Ferreira, M. D. S. Heavy metals in iron ore tailings and floodplain soils affected by the Samarco dam collapse in Brazil. *Sci Total Environ*. v. 709, 11 p., 2020.

De Castro, L. Z.; da Silva, T. R. B.; Ronchi, S. N.; Guimarães, A. A. T.; Nalini Júnior, H. A.; Ribeiro, J. S. Endringer, D. C. *Mangifera indica L*. as Airborne Metal Biomonitor for Regions of the State of Espírito Santo (Brazil). *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 231, ed. 2, 16p., 2020.

Dickinson, N. M.; Turner, A. P.; Watmough, S. A.; Lepp, N. W. Acclimation of Trees to Pollution Stress: Cellular Metal Tolerance Traits, *Annals of Botany*, v. 70, n. 6, Pages 569–572, 1992.

Duruibe, J. O.; Ogwuegbu, M. O. C.; Egwurugwu, J. N. Heavy metal pollution and human biotoxic effects. *International Journal of Physical Sciences,* v. 2, p. 112-118, 2007.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. *Manual de métodos de análise de solo***.** 2. ed.,Rio de Janeiro, 1997.

EMBRAPA. Relatório Técnico. *Avaliação dos impactos causados ao solo pelo rompimento da barragem de rejeito de mineração em Mariana.* Apoio ao Plano de Recuperação Agropecuária Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento Embrapa Solos. Rio de Janeiro, 2016.

Fernandes, À. M.; Queiroz, A. C. De; Pereira, J. C.; Lana, R. de P.; Barbosa, M. H. P.; Fonseca, D. M. Da; Detmann, E.; Cabral, L. da S.; Pereira, E. S.; Vittori, A. Composição químico-bromatológica de variedades de cana-de-açúcar (*Saccharum spp L.*) com diferentes ciclos de produção (precoce e intermediário) em três idades de corte. *Revista Brasileira de Zootecnia*, v. 32, ed. 4, p. 977-985, 2003.

Figueiredo, M. A.; Leite, M. G. P.; Kozovits, A. L. Influence of soil texture on nutrients and potentially hazardous elements in *Eremanthus erythropappus***.** *International Journal of Phytoremediation.* p.487-493, 2016.

Fleming, R. E.; Ponka, P. Iron Overload in Human Disease. *New England Journal of Medicine,* v. 366, ed. 4, p. 348–359, 2012.

Fundação Renova. 2020. *A Fundação.* Disponível em: https://www.fundacaorenova.org/a-fundacao/

Ginocchio, R; Narváez, J**.** Importancia de la Forma Química y de la Matriz del Sustrato en la Toxicidad por Cobre en Noticastrum Sericem (less) less.ex Phil. *Revista Chilena de Historia Natural*, v.75, p.603-612, 2002.

Giona, F. di; Petropoulos, S. A.; Hampton M. O.; Morgan, K.; Rosskopf, E. N. Zinc and Iron Agronomic Biofortification of Brassicaceae Microgreen. *Agronomy*, v. 9, 20 p., 2019.

Gondim, J. A. M.; Moura, M.de F. V.; Dantas, A. S.; Medeiros, R. L. S.; Klécia M.. S. Composição centesimal e de minerais em cascas de frutas. *Food Science and Technology*, v. 25, ed. 4, p. 825-827, 2005.

Gomes, M. P.; Marques, T. C. L. L. de S. M.; Oliveira, M. de; Nogueira, G.; Silva, G. H.; Castro, E. M. de; Soares, A. M. Efeitos dos rejeitos da indústria de zinco na anatomia e crescimento de plantas jovens de Salix humboldtiana Willd. (salgueiro). *Hoehnea*, v. 38, n. 1, p. 135-142, 2011.

Guimarães, L. C.; Milanez, B. Mineração, impactos locais e os desafios da diversificação: revisitando Itabira.. *Desenvolv. Meio Ambiente*, v. 41, p. 215-236, 2017.

Guerinot, M. L.; Yi, Y. Iron: Nutritious, Noxious, and Not Readily Available. *Plant Physiology*, v. 104, p. 815-821, 1994.

Grillet, L.; Ouerdane, L.; Flis, P.; Hoang, M. T.; Isaure, M. P.; Lobinski, R.; Curie, C.; Mari, S. Ascorbate efflux as a new strategy for iron reduction and transport in plants. *The Journal of biological chemistry*, v. 289 ed. 5, p. 2515–2525, 2014.

Hansel, C. M.; Fendorf, S.; Sutton, S.; Newville, M. Characterization of Fe Plaque and Associated Metals on the Roots of Mine-Waste Impacted Aquatic Plants. *Environmental Science & Technology*, v. 35, ed. 19, p. 3863–3868, 2001.

Hallberg, L.; Brune, M.; Rossander L. The role of vitamin C in iron absorption. *Int J Vitam Nutr Res Suppl*, v. 30, p. 103-8, 1989.

Hiroce, R. C.; Carvalho, A. M. De,; Bataglia, O. C.; Furlani, P. R., Furlani, Â. M. C., Santos, R, R. Dos.; Açu, E. E. de P.; Gallo, J. R. Composição mineral de frutos tropicais na colheita. *Bragantia*, v. 36, ed. 1, p. 155-164, 1977.

Hurrell, R.; Egli I. Iron bioavailability and dietary reference values. *Am J Clin Nutr*, v. 91, ed. 5, p. 1461-1467, 2010.

Institute of Medicine. Food and Nutrition Board. *Dietary Reference Intakes for Vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iodine, Iron, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium, and Zinc. Report of the Panel on Micronutrients.* Washington, DC: National Academy Press, 2001.

Zheljazkov, V. D., & Nielsen, N. E. Effect of heavy metals on peppermint and cornmint. Plant and Soil, v. 178, ed. 1, p.59–66, 1996.

Kabata-Pendias, A; Pendias, H. *Trace Elements in Soils and Plants***.** 3 ed. Florida CRC Press, Boca Raton, 2000.

Kohogo, Y.; Ikuta, K.; Ohtake, T.; Torimoto, Y.;& Kato, J. Body iron metabolism and pathophysiology of iron overload. *International journal of hematology*, v. 88, ed. 1, p. 7–15, 2008.

Kuki, K.; Oliva M. À; Pereira E. G. Iron Ore Industry Emissions as a Potential Ecological Risk Factor for Tropical Coastal Vegetation. *Environmental Management*, v. 42, p.111–121. 2008.

Kumar, V. S.; Amit K. M.; Harinder P.S.; Becker, K. Dietary roles of phytate and phytase in human nutrition: A review. *Food Chemistry*, v. 120, ed. 4, p. 945–959, 2010.

Kushner, J. P.; Porter, J. P.; Olivieri, N. F. Secondary iron overload. *Am Soc Hematol Educ Program*. p. 47-61, 2001.

Mendes-Filho, N. E; Carvalho, M. P.; Souza, J. M. T. de; Determination of macroconstituents and minerals nutrients of the mango pulp (*Mangifera indica L.*). *Perspectivas da Ciência e Tecnologia*, v.6, n. 1 - 2, 2014.

Morrissey, J.; Guerinot, M. L. Iron uptake and transport in plants: The good, the bad, and the Ionome. *Chem Rev.* v. 109, ed. 1, p. 4553–4567, 2009.

Lynch, S. R.; Cook, J. .D. Interaction of vitamin C and iron. *Ann N Y Acad Sci., v.* 355, p. 32-44, 1980.

Mielki, G. F.; Novais, R. F.; Ker, J. C. Vergütz, L.; Castro, G. F. de. Iron Availability in Tropical Soils and Iron Uptake by Plants. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 40, 14p., 2016.

Marques, A. C G.; Araujo, M. T; Manhães, L. R. T. & Sabaa-Srur, A. U. O. Composição centesimal e de minerais de casca e polpa de manga (*Mangifera indica L.)* cv. Tommy Atkins. *Revista Brasileira de Fruticultura,* v. 32, ed.4 , p.1206-1210, 2010

Morgan, J.; Connolly, E. Plant-Soil Interactions: Nutrient Uptake. *Nature.* Education Knowledge, v. 4, ed. 8, 2 p., 2013.

Moutte, J. Procedure for multiacid digestion of rocks and minerals. *Département GSE, Géosciences et Environnement.* France: École des Mines de Saint Etienne, 1990.

Nagalakshmi, S.; Kumar, A. P. Importance of Iron in Maize (*Zea mays L.)* genotypes and quantification of iron content by Atomic Absorption Spectrophotometry. *International Journal of Scientific Research,* v. 2, ed. 5, 2013.

Pál, M.; Horváth, E.; Janda, T.; Páldi, P.; Szalai, G. Physiological changes and defense mechanisms induced by cadmium stress in maize. *JournalJournal of Plant Nutrition and Soil Science*, v. 169, n. 2, p. 239-246, 2006.

Pereira, R. C.; Diniz, A. da S.; Ferreira, L. O. C. New findings on iron absorption conditioning factors. Revista Brasileira de Saúde Materno Infantil, v. 4, ed. 3, p. 241-248, 2004.

Pietrangelo, A. Mechanisms of iron hepatotoxicity. *Journal of Hepatology,* v. 65, p. 226–227, 2016.

Prasetia, H.; Sakakibara, M.; Omori, K.; Laird, J.S.; Sera, K.; Kurniawan, I.A. Mangifera indica as Bioindicator of Mercury Atmospheric Contamination in an ASGM Area in North Gorontalo Regency, Indonesia. Geosciences, v. 8, ed. 31, 9p., 2018.

Queiroz, V. A. V.; Guimarães, P. E. O.; Queiroz, L. R.; Guedes, E. O.; Vascocelos, V. D. B.; Guimarães, L. J.; Ribeis, O, P. E. A.; Schaffert, R. E. Iron and zinc availability in maize lines Disponibilidade de ferro e zinco em linhagens de milho. *Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas*, v. 31 ed. 3, p. 577-583, 2011.

Rodrigues, A. S. L.; Malafaia, G.; Costa, A. T.; Júnior, H. A. N. Evaluation of the mineral exploration influence on sediment composition in the Gualaxo do Norte River Basin (MG-Brazil) based on geochemical and stratigraphic data. *Environ Earth Sci*, v. 68, p.965–972, 2013.

Römheld, V.; Marschner, H. Evidence for a specific uptake system for iron phytosiderophores in roots of grasses. *Plant Physiol*, v. 80, ed.1, p. 175-80, 1986.

Rozane, D. E.; Prado, R. M.; Barbosa, J. C., Natale, W. Tamanho da amostra foliar para avaliação do estado nutricional de goiabeiras com e sem irrigação. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 13, ed. 3, p. 233-239, 2009.

Sah, S.; Singh, N.; Singh, R. Iron acquisition in maize (*Zea mays L.*) using Pseudomonas siderophore. *3 Biotech*, v. 7, ed. 2, p. 121, 2017.

Sarma, K. V. R.; Brahmam, G. N. V.; Reddy, C. G.; Ravindranath, M.; Rao, N. P., 1992. Iron fortified salt distribution through integrated child development services in Orissa an assessment. *Asia Pacific Journal of Clinical Nutrition*, v. 1, p. 239-243, 1992.

Segura, F. R.; Nunes, E. A.; Paniz, F. P.; Paulelli, A. C. C.; Rodrigues, G. B.; Braga, G. U. L.; Pedreira-Filho, W. R.; Barbosa-Júnior, F.; Cerchiaro, G.; Ferreira-Silva, F. B. Potential risks of the residue from Samarco's mine dam burst (Bento Rodrigues, Brazil). *Environ Pollut*, v. 218, p. 813-825, 2016.

Shahid, M.; Dumat, C.; Khalid, S.; Schreck, E. Xiong, T. Foliar heavy metal uptake, toxicity and detoxification in plants: A comparison of foliar and root metal uptake. *Journal of Hazardous Materials*, v. 325, p. 36-58, 2016.

Souza, H. A.; Amorim, D. A.; Rozane, D. E.; Natale, W. Quantificação de nutrientes nos frutos de goiabeiras adubadas com subproduto da agroindústria processadora de goiabas. *Revista de Ciências Agrárias*, v. 40, ed. 2, p. 390-395, 2017.

Silva, D. L.; Ferreira, M. C.; Scotti. M. R. O maior desastre ambiental brasileiro: de Mariana (MG) a Regência (ES). *Arquivos do Museu de História Natural e Jardim Botânico*, v.24, n. 1/2, p.156-158, 2015.

Silva, P. F.; Fante, L.; Pilotto, J. E.; Rodrigues, J. A.; Boaretto, A. E.; Oliveira, J. C.; Berton, R. S.; Zotelli, H. B. Evaluating the residual effects of sludge in root distribution of heavy metals in sugarcane crops. International Sugar Journal, Glamorgan, v. 102, n. 1220, p. 424-30, 2000.

Skirycz, A.; Castilho, A.; Chaparro, C.; Carvalho, N.; Tzotzos, G.; Siqueira, J. O. Canga biodiversity, a matter of mining. *Frontiers in Plant Science* v.5, n.653, p.1-9, 2014.

TACO – Universidade Estadual de Campinas. Tabela brasileira de composição de alimentos, ed. 4, 161 p., 2011.

Taiz, L.; Zeiger, E. *Fisiologia Vegetal.* 4.ed. Porto Alegre: Artmed, 2009.

Tandara, L.; Salamunic, I. Iron metabolism: current facts and future directions. *Biochemia Medica*, v. 22, n. 3, p. 311-328, 2012.

Toyokuni, S. Iron and carcinogenesis: from Fenton reaction to target genes, *Redox Report*, v. 7, ed.4, p.189-197, 2002.

Urriago-Ospina, L.M.; Jardim, C.M.; Rivera-Fernández, G.;Kozovits, A. R.; Leite, M. G. P. Messias, M. C. T. B. Traditional ecological knowledge in a ferruginous ecosystem management: lessons for diversifying land use. *Environ Dev Sustain*, 2020. doi:10.1007/s10668-020-00665-6

U.S. Environmental Protection Agency. *Ecological Soil Screening Levels for Iron Interim Final.* Office of Solid Waste and Emergency Response, 44p., 2003.

Zar, J. H. Biostatistical analysis. 4ªed. New Jersey, Prentice-Hall, Inc., 663p., 1999.

Zeng, F.; Ali S.; Zhang H.; Ouyang Y.; Qiu B.; Wu F.; Zhang G. The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants. *Environmental Pollution*, p.84–91, 2011.

CAPÍTULO 2. EVALUATION OF METAL ACCUMULATION IN THE FORAGE GRASS *Brachiaria decumbens* Stapf CULTIVATED IN CONTAMINATED SOILS WITH IRON TAILING

Daniela Arcanjo Paiola Ferreira; Lucas Mardones Gaião; Maria Cristina Teixeira Braga Messias; Alessandra Rodrigues Kozovits

*Artigo submetido ao periódico *Environmental Toxicology and Chemistry*.

Abstract

A tailing dam rupture can contaminate the soil and consequently increase the concentration of toxic elements in plants. Samarco's dam in Mariana, Brazil, broke up in November 2015, releasing approximately 39 million m^3 of iron tailings. *Brachiaria decumbens* stands out as the most cultivated grass in the affected areas and is widely used as cattle feed. This present study verified the metal contents in soils and in samples of *B. decumbens* grown in the initial pathway of the impacted region. It was noticed that the tailing deposition altered chemically the substrate, increasing Fe and reducing Ba, Cu, and Zn in soil contents. Also, samples of *B. decumbens* collected in affected areas closer to the dam presented higher concentrations of Al, Ba, Cd, Fe, Mn and Pb. However, the metal contents in the forage grass were below the toxic limit for cattle feed. The results also suggest that the natural geological characteristics of the region also influenced in the metal contents in plants, since that plants grown in nom-affected areas also presented high metal concentrations. Considering that in the future the impacted area soils would return to its natural acid state, the metal contents in plants grown in the affected regions will probably increase. Thus, long-term studies are needed to ensure the food safety of the forage production in these areas.

Key-words: Iron mining waste, metal bioaccumulation, mine dam collapse, soil contamination.

Introduction

Soil contamination from environmental disasters can affect the bioavailability of essential elements for plants and also amplify the concentration of potentially toxic elements in plant organs, including in edible parts of them (Intawongse and Dean, 2006; Galan and Romero, 2008; Violante *et al.,* 2010). Considering the possible accumulation of these toxic elements along the food chain, such contamination events can also become harmful to human health (Duruibe *et al.,*2007; Santos, 2017).

Samarco's iron tailing dam collapsed on November 5th of 2015, in Mariana, Minas Gerais, Brazil, and released approximately 36 million m^3 of tailings (Hatje, 2017). This dam collapse directly affected more than 660 km of watercourses in the Doce River basin, until the tailing tidal wave reached the Atlantic Ocean. The effects of the dam rupture were most noticeable in the initial stretch of the affected region, where the mud avalanche eroded the slopes, removed vegetation and modified chemically and physically the riparian zones soils.

The iron mining waste sediment from the dam is composed by a high percentage of a fine particle size, with high levels of iron oxides and silica, with a slightly basic pH (8.0) and low organic matter content (Brasil, 2015; Embrapa, 2016). Currently, part of the impacted areas has been reoccupied and some farmers restarted the farming practices, which consists mainly in the cultivation of forage grasses for cattle feed and subsistence food crops such as beans, corn, vegetables and fruits. *Brachiaria decumbens* stands out among the grasses cultivated in the affected areas, widely used for cattle feed.

Grasses are highly recommended for degraded areas recovery due to their low nutritional requirements, rapid growth, high biomass production, metal tolerance in contaminated soils and high phenotypic plasticity, in addition it can promote structural, chemical and biological improvements in the soil (Santos *et al.,*2006; Gomes *et al.,* 2011; Stumpf, *et al.,*2014). Also, *B. decumbens* is among the forages well adapted to acid and low fertility soils, common in the weathering Brazilian soils (Euclides *et al.* 2010).

In Brazil, grass pasture is the main source of cattle feed. However, farmers, local residents, public agencies and environmental organizations are concerned about pastures of *B. decumbens* cultivated on the affected substrates, considering the potential of this grass species to accumulate metals when grown on contaminated soils (Santos *et al.,* 2006). In addition to the environmental effects of the Samarco´s dam burst, the soils of the affected areas are naturally metalliferous. Thus, native and cultivated plants can present high levels of

some metals in their organs when cultivated in this region (Costa *et al.*,2007; Skirycz *et al.*,2014; Figueiredo, *et al.*,2016; Rodrigues *et al.*, 2015; Schettini *et al*., 2017) regardless of being under the influence of contaminated substrates.

In order to check the safety of growing pastures in the affected riverine areas by the Samarco's dam rupture, this present study analyzed the metal contents in the forage grass *B. decumbens* and in soils.

Materials and methods

Study area

The study area is located in the initial stretch of the affected area by the tailings of the Samarco's dam, in the municipalities of Mariana and Barra Longa, Minas Gerais, Brazil, along the riparian zone of the North Gualaxo River and Carmo River. These regions have been selected due to its proximity to the Samarco's dam, where was been deposited the highest amount of tailing, and due to its land use for beef cattle pasture. Three sampling points were selected, about 10 km away from each other. In each of them two composed samples of *B. decumbens* pasture were collected - one in a directly affected area and another sample in an adjacent non-impacted area (without tailing deposition), which was used as a control site (Table 1 and Figure 1). On the affected areas the samples were collected in floodplains close to the main river, and in the control sites the samples were collected in upper parts of the terrain close to the affected area.

Table 1. Sampling sites of *B. decumbens* pasture along the stretch affected by the tailings of the Samarco's dam, and its respective location and distance to the Samarco's dam (Km).

Sampling Sites	Coordinate	Distance to Samarco's dam (Km)
1.a – Paracatú de Cima - Affected area	20º18'11.16"S 43º14'38.39"W	26.28
1.c – Paracatú de Cima - Control area	20º18'23.84"S 43º13'24.86"W	28,58
2.a – Gesteira - Affected area	20º15'46.7"S 43º08'12"W	35.90
2.c – Gesteira - Control area	20º15'46.8"S 43º08'12.4"W	36.00
3.a – Barra Longa - Affected area	20º17'07.88"S 43º02'54.23"W	45.66
3.c – Barra Longa - Control area	20º17'00.4"S 43º02'33.4"W	46.13

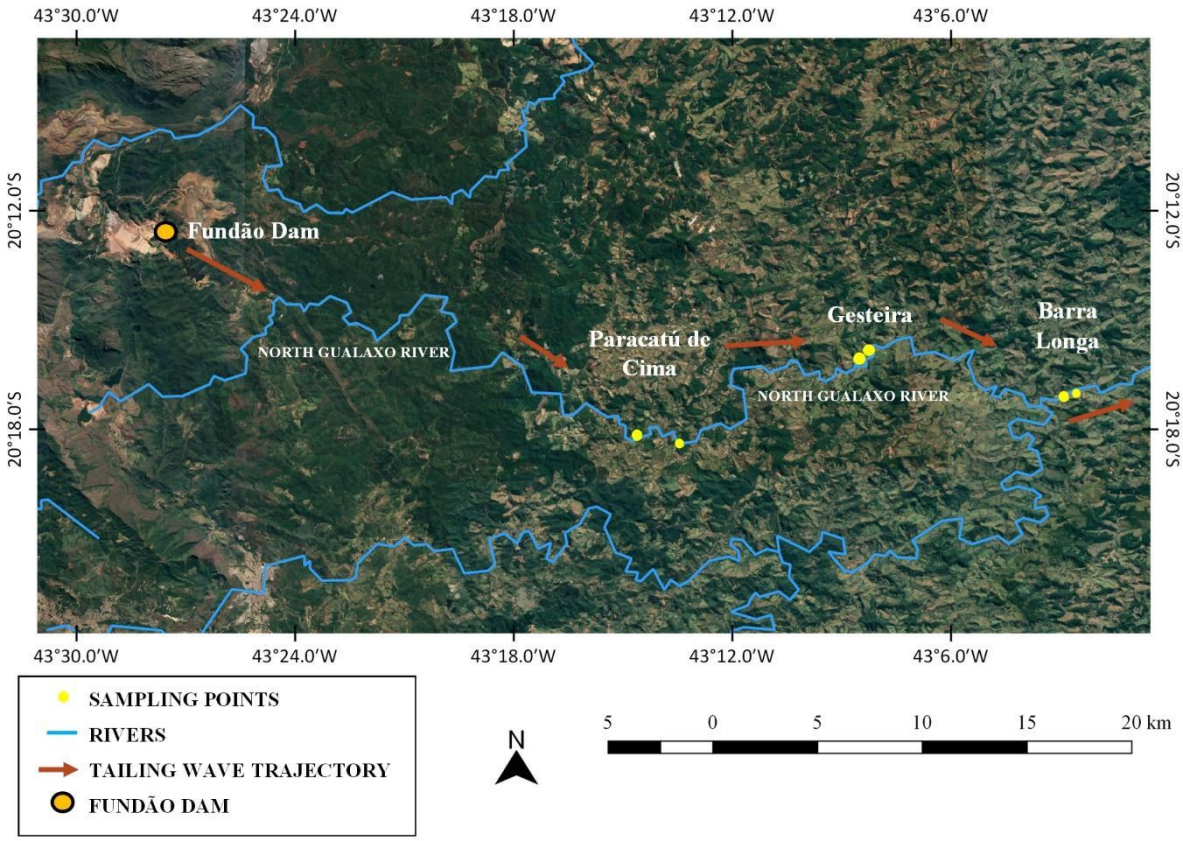


Figure 1. Sampling points locations on the stretch affected by the tailings in the municipalities of Mariana and Barra Longa, Minas Gerais, Brazil.

The study area is located in the southeast of the Quadrilátero Ferrífero, one of the largest iron ore deposits in the world. The region's geology is marked by several metamorphism processes and has high exploitable levels of Fe, Mn, Al and Au, in addition to the occurrence of precious stones such as topaz. The sampling points are located in different geological units. Paracatú de Cima is located in Dom Silverio geological group composed mainly of manganese rocks, shale, amphibolite, ferruginous quartz, biotite, garnet, kyanite and sericite (Evangelista, 1992; CPRM, 2004). Gesteira is located in the Rio das Velhas Supergroup in Nova Lima Group and is mainly composed of metavolcanic rocks, green shale, amphibolite, dolomite, quartzite, banded iron formations and phyllite. Barra Longa is located in the Mantiqueira Complex and is composed mainly of orthogneiss and amphibolite with intercalations of supracrustal rocks (CPRM, 2004)

All sampling points soils are classified as dystrophic red-yellow *Latosoil*, with clayey texture, with high contents of Fe_2O_3 (EMBRAPA, 2004).

B. decumbens sampling and chemical analysis

Plant samples were collected randomly in each sampling point in November of 2018, totaling 10 different individuals in each point. They were washed with distilled water, weighted and dried in an oven with continued air circulation at 40°C until they reached constant weight. After drying, the samples were weighed to calculate the moisture content. Subsequently, the samples were ground in a knife mill and the fraction smaller than 200 mesh was separated for chemical analysis.

For chemical analysis, *B. decumbens* samples were solubilized using the total acid digestion methodology in microwave (Gonzalez *et al.*, 2009). For digestion, ultrapure nitric acid (7 ml, 4 mol/L) and ultrapure hydrogen peroxide (1 ml) were used. The concentrations of As, Cd and Pb were verified with the ICP-MS (Agilent 7700), and the concentrations of Al, Ba, Cu, Fe, Mn and Zn were verified with the ICP-EOS (Agilent 725). All the solubilization procedures and metal content determination were also executed on a control sample (blank) and on a reference material (NIST 1515 - Apple leaves) to verify the absence of contamination and the effectiveness of the analytical procedures.

Soil sampling and chemical analysis

The soil was sampled according to the protocol established by EMBRAPA (1997). Composite soil samples (1 Kg) were collected at a depth of 0-20 cm below surface at the beginning of the rainy season (November, 2018). The samples were dried, homogenized and sieved. The particles smaller than 0.063mm were selected for the chemical analyses.

To determine Al, Ba, Cu, Fe, Mn and Zn concentration in the soil samples, the total acid digestion methodology (Moutte, 1990) was carried out with the extractors hydrochloric acid, nitric acid and hydrofluoric acid. The metal contents were determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP OES - Agilent 725), in ppm. A blank and a certificated reference material (GBW 07406) were used to validate the analyses.

Element comparison in soil and in *B. decumbens* samples

The metal content in soil samples of the affected and control areas were compared to the maximum safe limit concentrations for agricultural soils established by CONAMA 2009 Resolution (Table 2). Only Ba, Cu and Zn have established safe limits.

Table 2. Safe limits of Ba, Cu and Zn (mg/kg) in agricultural soils according to CONAMA Resolution (2009).

	Al	Ba	Cu	Fe	Mn	Zn
Max. safe limits for agricultural soils	-	300	200	-	-	450

Among the analyzed elements (Al, As, Ba, Cd, Cu, Fe, Mn, Zn and Pb) in *Brachiaria decumbens* samples (Figure 3), only Al, As, Cd, Cu, Fe, Mn, Zn and Pb have safe limits for feeding beef cattle established by United States National Research Council (2000) (Table 3).

Table 3: Mineral requirement and maximum safe limit of Al, As, Cd, Cu, Fe, Mn, Zn and Pb (In mg/kg of dry matter) in beef cattle feed, according to the National Research Council (2000).

	Al	As	Ba	Cd	Cu	Fe	Mn	Zn	Pb
Nutrient requirement	-	-	-	-	10	50	20	30	-
Max. safe limit	1000	50	-	0,5	100	1000	1000	500	30

Statistical analysis

The comparison between the metal concentrations of *B. decumbens* cultivated on affected and control areas were examined through the ANOVA two-way analyses followed by Tukey post-hoc test.

The comparison between metal contents in soil and in *B. decumbens* in relation to its distance to Samarco's dam were examined through linear regression analysis. The Pearson correlation test was used to compare the correlation between the metal contents in soil and in *B. decumbens*. All the statistical analyses were made using the Minitab software.

Results

Soil contents of Al, Ba, Cu, Fe, Mn and Zn

Metal contents of the soil samples varied widely, however in affected areas the soil samples presented higher concentrations of iron (F=6.69, p=0.061). The highest iron content

was found in the soil sample collected in the closest affected area to the dam (Paracatú de Cima), with iron concentration of (170,779.7 mg/kg), while the respective control area presented the lowest value of 26,083.20 mg/kg (Figure 2).

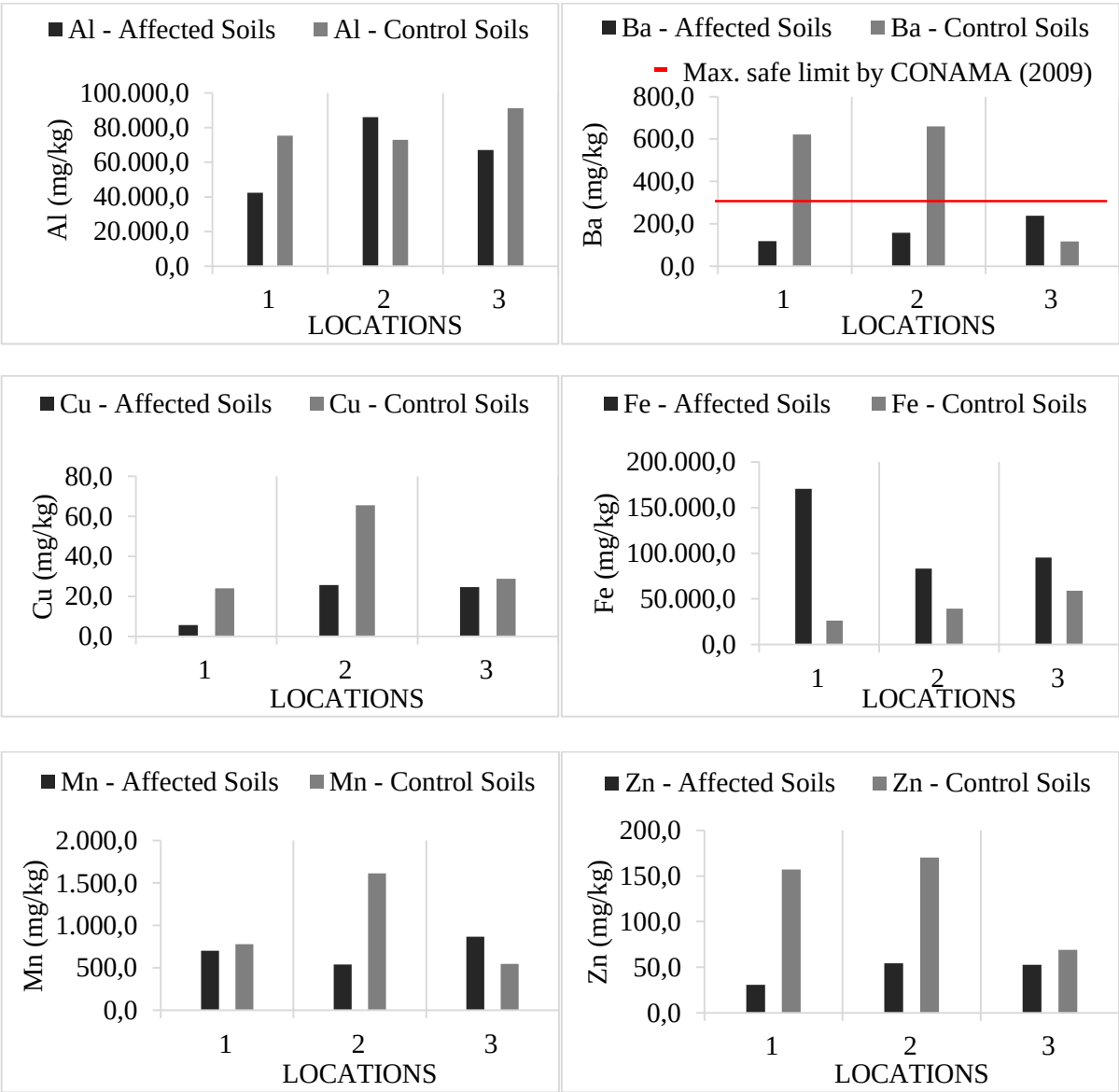


Figure 2. Concentration of Al, Ba, Cu, Fe, Mn and Zn in soil samples collected on affected areas and on control areas of three different locations (1= Paracatú de Cima; 2= Gesteira; 3= Barra Longa), along the initial riverine area affected by the Samarco's tailing dam rupture, in Mariana and Barra Longa, Brazil.

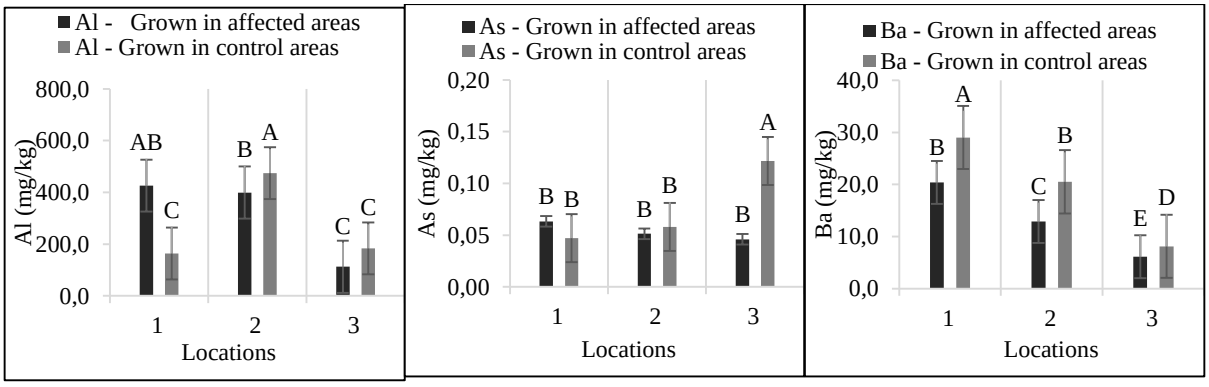
It was also noticed that the soil of the affected areas presented lower concentrations of Ba, Cu, Mn and Zn, except on Barra Longa location, where the soil of the control site

presented lower concentration of Ba, Mn and Zn. The soil samples of the control areas of Paracatú de Cima and Gesteira presented the highest contents of barium, with concentrations higher than the safe limit of 300 mg/kg established by the CONAMA (2009) resolution (Figure 2). The soil of the control areas of Paracatu de Cima and Barra Longa presented higher concentrations of Al when compared to their respective affected areas. Otherwise, in Gesteira (site 2), the affected area soil presented higher Al concentrations than the control one (Figure 2).

B. decumbens contents of Al, As, Ba, Cd, Cu, Fe, Mn, Zn and Pb

B. decumbens samples of the control areas presented the higher concentrations of Ba ($F=705.46$, $p<0.005$), Cu ($F=126.09$, $p<0.001$), and Pb ($F=6211.06$, $p<0.005$) (Figure 3). Also *B. decumbens* shoots collected in affected and control areas closer to the dam presented higher concentrations of Ba, Mn, and Pb. Considering only the impacted areas it was also noticed that *B. decumbens* grown in affected areas closer to the Samarco's dam presents higher contents of Al ($R^2=76.2\%$), As (R^2 78.8%) and Cd ($R^2=69\%$) (Figure 4). However, the highest concentrations of As and Cd in *B. decumbens* shoots were found in the control area of Barra Longa.

Samples of *B. decumbens* collected in affected areas presented low concentrations of Ba, Cu, and Pb. Also the highest Fe, and Zn concentrations were found in shoots of *B. decumbens* collected in the affected area of Paracatú de Cima (Figure 3).



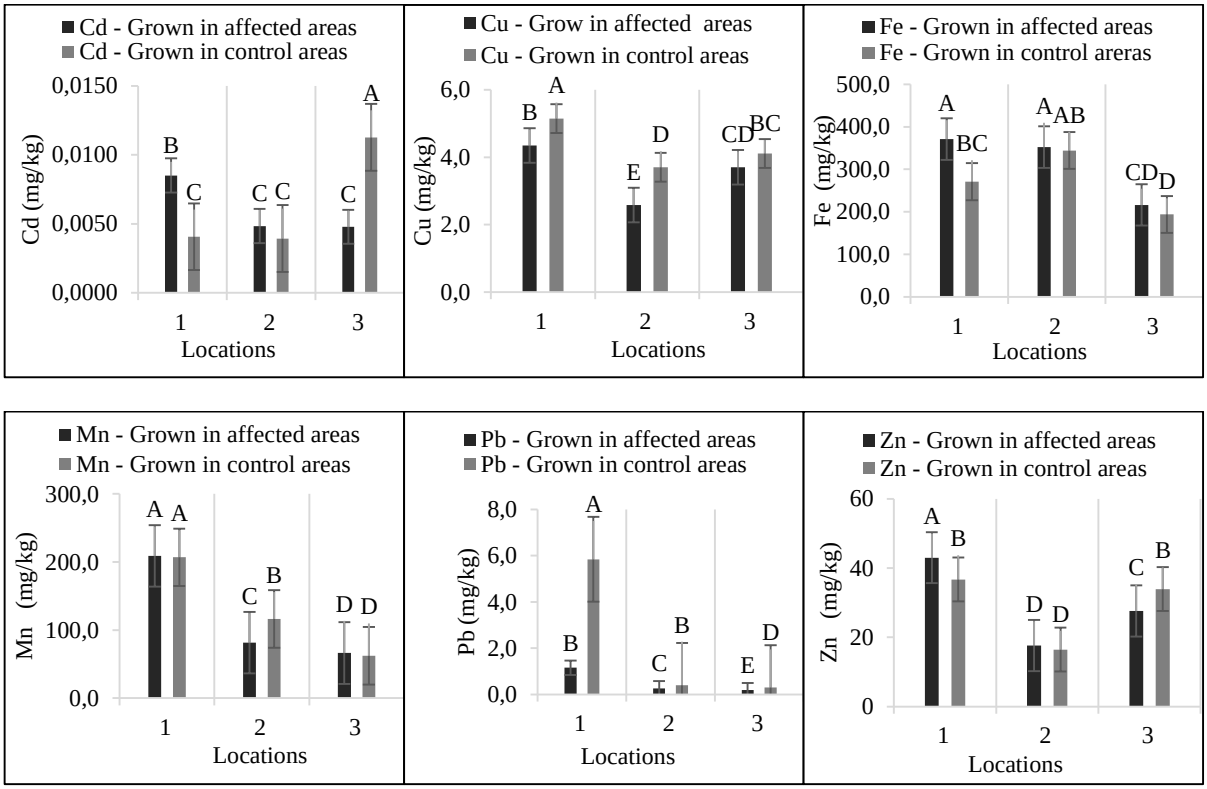
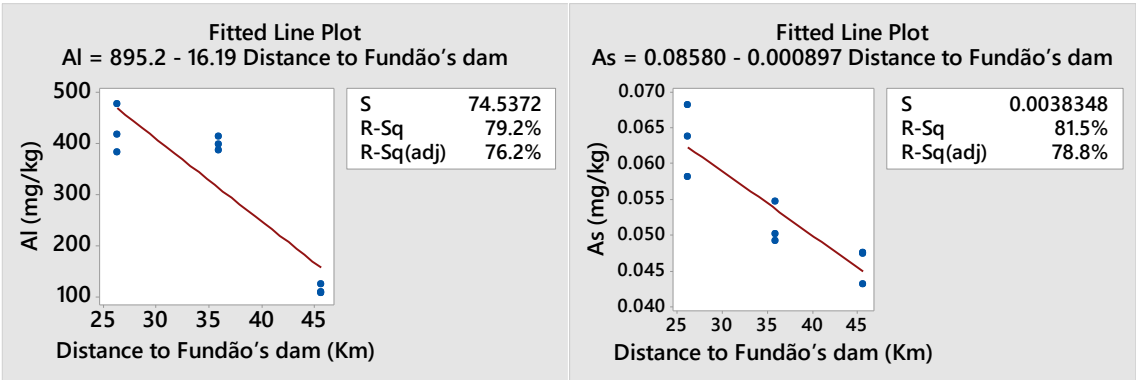


Figure 3. Concentration (mean and standard deviation) of Al, As, Ba, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn (mg.kg$^{-1)}$ in *B. decumbens* collected on affected and control areas of three different locations (1= Paracatú de Cima; 2= Gesteira; 3= Barra Longa) along the Doce River Basin. Different letters mean significant differences (p <0.05) among the element concentration in the different locations.



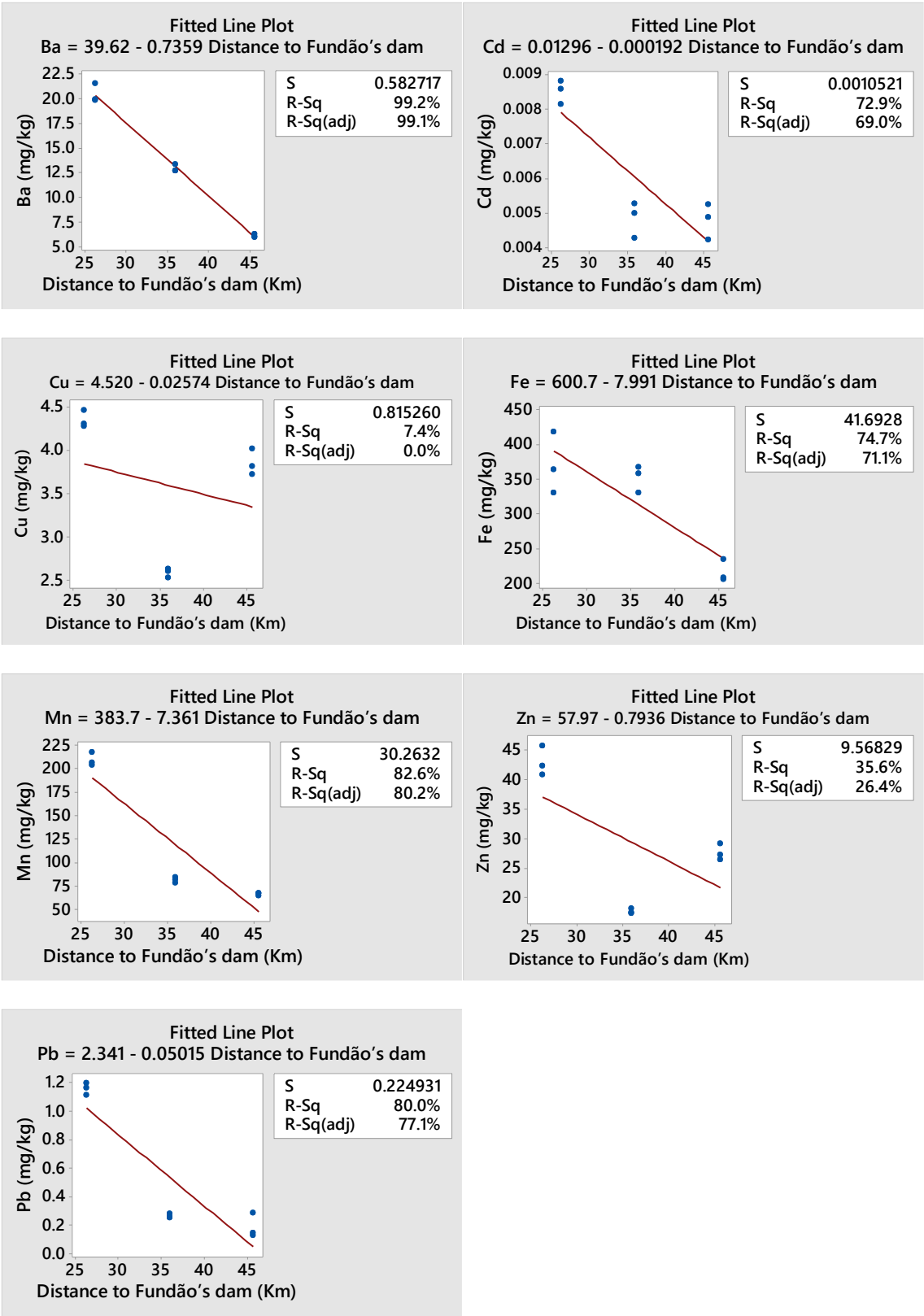


Figure 4. Linear regression analysis between the variables Al, As, Ba, Fe, Mn and Pb (mg/kg) in samples of *B. decumbens* collected in affected areas and its distances to Samarco's dam (km).

Correlation between Al, Ba, Cu, Fe, Mn and Zn concentrations in *B. decumbens* shoots and in soils.

According to the Pearson correlation test, no significant correlations were found between Al, Cu, Fe, Mn and Zn concentrations in soil and in *B. decumbens* (Figure 5). However, for barium, a substantial correlation of 0.68 was observed (Table 5). Locations that presented high barium soil contents, like the control areas of Paracatú de Cima and Gesteira (Figure 2), also presented the highest values of Ba in *B. decumbens* shoots.

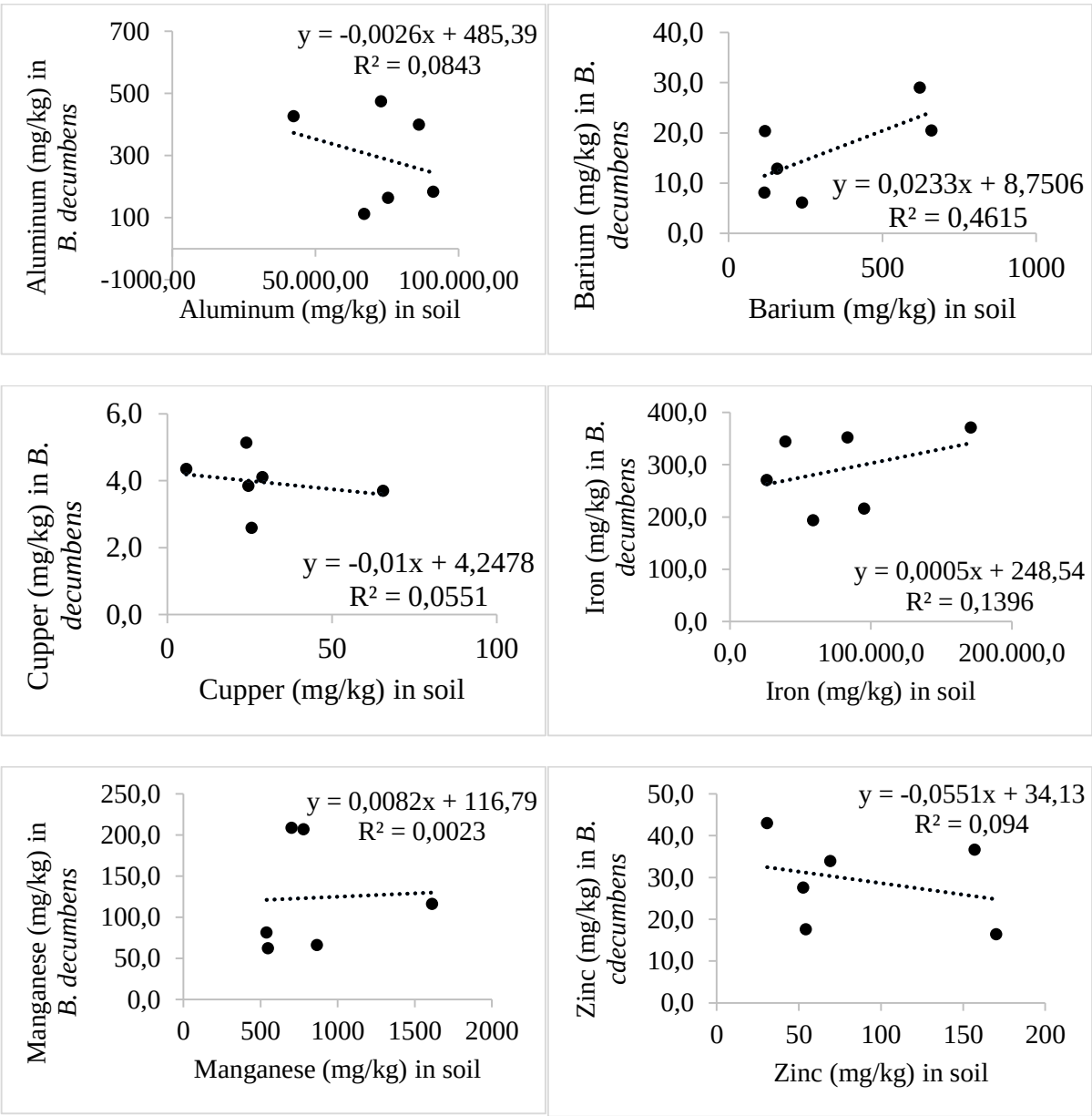


Figure 5. Correlation between elements in soil and *B. decumbens* shoots grown along the initial riverine area affected by the Samarco's dam rupture, in Mariana and Barra Longa, Brazil.

Table 5. Pearson correlation between elements in *B. decumbens* and soil.

Al	Ba	Cu	Fe	Mn	Zn
-0.290	0.679	-0.235	0.373	0.048	-0.306

Discussion

Al, Ba, Cu, Fe, Mn and Zn soil contents

In spite of all the three study area soils being classified as dystrophic red-yellow *Latosol* by the Brazilian Soil Classification System (CPRM, 1993), their metal content varies widely. These variations may be related to the litotypes and geomorphological features of the areas. In addition, the agriculture techniques used by each farmer can also print variation in the soil metal content. According to the information provided by the sampling sites owners, the most frequently fertilizer used in soil is ox manure.

Among the analyzed metals, iron is the element that presents the greatest discrepancy between the affected and control areas. Iron contents in affected areas were higher than in control areas in all locations as a consequence of the tailing contamination. Also, affected areas closer to Samarco's dam presented higher concentrations of Fe due to the higher amounts of iron tailing deposition. This tendency was also found by Hatje *et al*. (2017) in river sediments collected 75 days after this dam failure. High contents of iron in the affected area soils were also found by Segura *et al*. (2016), Coelho *et al.* (2020), Cruz *et al*. (2020) and Davila *et al*. (2020).

The iron contents in both affected and control soils found in this present study were lower than the values obtained by Davila *et al*. (2020), that found 75 g/kg of iron in control soils and 130 mg/kg in affected area soils. However, the iron values found in this present study were higher than the values found by Coelho *et al*. (2020) and Segura *et al*. (2016), that found in control areas soils approximated averages of 7.5 and 11 g/kg respectively, and in affected areas soil approximated averages of 38.8 and 27 g/kg, respectively.

However, high concentrations of Fe are common in the region and were also found by Rodrigues *et al.* (2013b) in sediments from alluvial terraces collected in areas close to the sampling sites of this present study, four years before the dam collapse. According to the

authors, the contents of Fe in the region were related, not only to the presence of iron-rich supracrustal rocks composed mainly of hematite, goethite and magnetite, but also to previous eventual leaks of iron tailing from Samarco's dam, that could have been noticed by the presence of oxide particles of Fe on the banks of the river. Thus, it's evident that even before the Samarco's Dam collapse, this region was already contaminated with materials from the iron ore beneficiation process.

Lower contents of Ba, Cu, Mn and Zn in soil collected in affected areas, may be a result of the large input of mining tailing, that consist mainly in iron oxides which may have diluted the contents of the other elements in the region substrate. Low Al, Zn and Cu content in soils of the impacted region were also verified by Coelho *et al.* (2020), Cruz *et al*. (2020) and Segura *et al*. (2016). However, the aluminum concentration present in the analyzed soils, both in control and affected areas, were higher than the concentrations found by Segura *et al*. (2016) that presented approximates averages of 4,000 mg/kg in the control areas and 1000 mg/kg in the affected areas. The aluminum content in the natural region soils are related to the presence of amphibole and hornblende in amphibolite, epidote, albite and biotite in green schist, and kaolinite and muscovite in amphibolite (CPRM, 2004).

Segura *et al.* (2016) and *Davila et al*. (2020) found in control areas an approximate average of 50 and 120 mg/kg of Ba, respectively, values lower than the ones found in this present study. However, according to *Davila et al*. (2020) approximately 71.4% of Ba contents were associated with the residual fraction of the soil.

In spite of that, the soils samples collected in the non-affected (control) areas of Paracatú de Cima and Gesteira presented Ba concentrations 107% and 120% higher than the safe limit (300mg/kg) established by CONAMA resolution (2009). According to Rodrigues *et al.*(2013b) that analyzed sediments from cutbacks and alluvial terraces in the North Gualaxo River basin, high contents of barium are common in sediments from this region and barium concentrations up to 141.4 mg/kg may be related to the natural presence of the element mainly associated with clays (kaolinite and montmorillonite) and Fe/Mn oxides-hydroxides. However, concentrations above this value could be related to gold mining activities in the region or to contaminations from the iron-manganese mining activities at the area (Rodrigues *et al*., 2013a). Also, according to Rodrigues (2012) barium contents in this region are associated with the reducible fraction of the sediments. This association is

worrying given that reductions in the pH or reduction conditions in the substrate could release Ba from its reducible fraction to a bioavailable form.

Soils of the non-affected areas presented higher concentrations of Cu and Zn. This results were also found by Cruz *et al*. (2020), Davila *et al*. (2020) and Segura *et al*. (2016). Copper concentrations in soil samples may be related to the natural presence of amphibole and biotite-gneiss in the region (Costa, 2001, CPRM, 2004). Also, according to Rodrigues *et al.* (2013b) the Zn contents in sediments from alluvial terraces and cutbacks of this region are related to the natural occurrence of the sulfide-bearing rocks containing chalcopyrite and galena. However, most of Zn contents in sediments are associated with the residual fractions and therefore are not bioavailable for plants (Rodrigues *et al.* 2015).

Davila *et al*. (2020), that also analyzed the North Gualaxo River and Carmo River, observed lower levels of Zn and Cu than the values found in this present study. The soils analyzed by the author presented an approximate average of 23 mg/kg of zinc and 7 mg/kg of copper in the affected soils, and 30 mg/kg of zinc and 15 mg/kg of copper in the control areas.

Coelho *et al*. (2020) also found high concentrations of Zn in the control area, however, in affected areas the author found high concentrations of Cu, with averages of 20 mg/kg of zinc and 17 mg/g of copper in the affected areas, and 54.5 mg/kg of zinc and 7.25 mg/kg of copper in the control areas.

It is noteworthy that besides the direct deposition of iron tailing, dust from tailings and mining activities can also be accumulated on the topsoil and consequently affected metal concentrations in plants (Entwistle *et al*., 2019). In addition, metals can also enter in plants via foliar transfer (Shahid *et al*., 2016).

The deposition of iron tailings also changed the pH of the substrate. Just after the dam collapse it was verified that the pH in the areas were slightly basic (8.0), because of the characteristics of the mining waste (Brasil, 2015; EMBRAPA, 2016). Further studies presented a pH value of 6.7 in the affected areas, while the not-affected soil presented pH value of 5.1 (Coelho *et al.* 2020). Higher levels of pH in affected soils were also found by Cruz *et al*. (2020) that found 6.1 in soils with tailings and 4.8 in soils of the control area. Also according to these authors pH levels of the affected areas soils will probably reduce returning to its natural acid state, typical of the local soils.

Metals in *B. decumbens*

Generally, the effects of the Samarco's dam rupture can be noted on the tendency of *B. decumbens* shoots collected in affected areas closer to the dam to have higher concentrations of Al, As, Ba, Cd, Fe, Mn and Pb. However, natural and anthropic differences of each sampling point can also affect the metal contents in *B. decumbens*, mainly when considering the geological variation in the area and the different soil management used by each farmer of the sampling sites.

Also, the low concentration of Ba, Cu and Pb in *B. decumbens* collected in affected areas may be a result of the dilution of these elements in the soil caused by the tailing deposition.

Aluminum concentrations in the forage species wasn't high enough to be a concern, since the values fit into the safe limits. According to the Nutrient Requirements of Beef Cattle, National Research Council (2000) the maximum concentration of Al in beef cattle feed is 1,000.0 mg/kg of dry matter. Also, according to Paitnaik (2002) aluminum is almost nontoxic by ingestion, however chronic inhalation of the powder in dust can cause aluminizes, a type of pulmonary fibrosis.

B. decumbens are known to have high resistance to Al toxicity, showing intoxication signs mainly on roots (Rao *et al.*, 2005; Bitencourt *et al*., 2012; Arroyave *et al.*, 2013). Also, in this study the Al contents in *B. decumbens* did not follow the same variation pattern of the soil contents (Figure 5).

Arsenic is considered one of the most toxic elements for humans by the Agency for Toxic Substances and Disease Registry of the United States (ATSDR, 2007). Higher arsenic content in soil leads to higher arsenic content in plants (Punshona *et al*., 2016). Pesticides and herbicides are considered the main contamination source of arsenic in agricultural soil (Codling *et al.*, 2016; Punshona *et al.*, 2016). Also arsenic ingestion by humans can provoke systemic skin and gastrointestinal disorders and cause hepatic disease and renal failures, besides being highly carcinogenic, inducing liver tumors (Patnaik, 2002).

Arsenic is present in the study area mainly in minerals forms, like arsenopyrite, common in the Quadrilátero Ferrífero (Rodrigues *et al*., 2013). However, the small-scale gold mining in the region is probably the reason for the high contents of arsenic in the soils, as well for the Ba and Cd levels. When the small-scale mining workers mixed the river sediment layers in the pursuit of gold, the arsenopyrite minerals became exposed. This fact caused the oxidation and release of arsenic into the environment (Rodrigues *et al.* 2013). Over time,

probably this arsenic compounds were covered by fluvial sediments, but the wave caused by the dam break mobilized these arsenic substances and cause its co-precipitation with oxi-hydroxides of Fe and Mn in the superficial soils of the affected areas.

Arsenic contents in soil and water is highly affected by the presence of iron oxides, because arsenate and arsenite are strongly adsorbed onto the surfaces of this oxides, forming inner-sphere complexes that retards the release of arsenite from solid phase to soil solution and consequently decreases the bioavailability of As to plants (Matsumoto *et al*., 2016). However, in reducing conditions such as floods, arsenic may be released to the soil solution (Warren, *et al*., 2003; Matsumoto *et al*., 2016).

The highest concentrations of As and Cd was found in *B. decumbens* collected in the control area of Barra Longa, that may be related to the small-scale gold mining near Barra Longa (Rodrigues, 2012; Rodrigues *et al.*, 2015). The low concentrations of As found in *B.* shoots grown in affected areas could be explained by the low bioavailability of this element, that have been adsorbed in iron oxides from the tailing. Still, the arsenic contents in *B. decumbens* shoots are lower than the maximum safe concentration of As for beef cattle feed of 50.0 mg/kg of dry matter, established by NRC (2000).

Araújo *et al.* (2011) evaluated the phytoextraction potential of As by *B. decumbens* growing under six different types of soil and concluded this species cannot be considered an As phytoextractor due to the fact that this species does not accumulate high amounts of this element. According to this author, *B. decumbens* can be considered a tolerant species, since this species tends to concentrate the As contents mostly in roots. Thus, *B. decumbens* could be indicated for revegetation programs in As contaminated soils.

Cadmium is considered the 8º most toxic element for humans and ingestions of even low amounts of Cd in a long term may cause stomach disorders, vomits, diarrhea, renal disease, and reduce osseous strength (ATSDR, 2012). Cd overload may also affect nervous systems and cause lung and prostate cancer (Klaassen, 2001). However, the Cd concentration in *B. decumbens* shoots are below the maximum safe concentration of Cd (0,5 mg/kg) in forage for beef cattle, established by NRC (2000).

A high correlation was found between barium in *B. decumbens* shoots and barium in soil contents. The higher the Ba contents in soil, the higher Ba concentration in *B. decumbens* (Figure 5), and higher barium content was found in *B. decumbens* shoots and in soil samples collected in the control areas of Paracatú de Cima and Gesteira. The lower concentrations of

Ba found in *B. decumbens* shoots grown in affected soils could be related to adsorption of this element with iron, manganese and aluminum oxides and hydroxides present in the area. This adsorption limits Ba mobility and increases its stability in the solid-phase of the soil, thus consequently decreases its bioavailability (USEPA, 2005). However, barium content may also be released to the soil solution at reduction conditions, caused by pH decreases, floods or during decomposition of organic matter content (USEPA, 2005).

Copper concentration in *B. decumbens* shoots analyzed in this present study were similar to those obtained by Silva (2011) in an evaluation of micronutrients in *B. decumbens* fertilized with chicken manure, whose Cu values ranged from 0.33 to 7.96 mg/kg. According to Carvalho *et al.* (2003) Cu concentrations in forage grass below 7 mg/kg are considered deficient in copper, considering that the minimal requirement for beef cattle feed is 10mg/kg of dry mass, according to the Nutrient Requirements of Beef Cattle, National Research Council, 2000.

Copper deficiency is a widespread problem in many areas of the United States and Canada (NRC, 2000), and also in Brazil (Carvalho *et al*., 2003). Lack of fur pigmentation is generally the earliest clinical sign of copper deficiency. In the long term, Cu deficiency can cause anemia, cardiac failure, diarrhea, and also reduced growth and bone strength. Thus, considering that in the study region, *B. decumbens* is the main cattle feed fodder, it is even recommended a Cu supplementation for cattle raised in the area.

Coelho *et al*. (2020) also analyzed *B. decumbens* cultivated in the affected region by the iron tailings and found similar copper contents that ranged from 21.11 to 48.27 mg/kg. Unlike the present study, these authors found higher levels of copper in the affected areas compared with control ones.

Iron is an essential element for all living beings, however, iron overload in plants can reduce their growth (Gioia *et al.*, 2016), decrease leaf strength (Rhoads, 1971 apud USEPA, 2003) and also induce a formation of an iron-plaque in aquatic plants roots, which reduces micronutrients absorption (Hansel *et al.*, 2001). Also, iron excess may be toxic through Fenton reactions that can cause oxidative problems in the human genome (Morrissey & Guerinot, 2009). Iron is the transition metal most abundant in the human body (Toyokuni, 2002). However, free iron, not complexed with proteins, may increase the production of reactive oxygen species (ROS) that are related to a vast variety of pathologic phenomena,

such as carcinogenesis caused by DNA damage, inflammation and reperfusion injury (Toyokuni, 2002).

The effects of the tailing contamination is clearly detectable by the iron concentration of the *B. decumbens* samples that tend to be higher in affected areas and also increases with the proximity to the Samarco's dam. Also, samples of *B. decumebns* collected in soils with higher contents of iron tend to have higher iron concentrations (Figure 5). The Fe contents found in *B. decumbens* in the present study are higher than those found by Crispim *et al.* (2003) that ranged from 88.4 to 137.5 mg/kg in samples of *B. decumbens* grown in the Brazilian Pantanal region. In another study, Silva *et al.* (2011) found average iron concentrations of 847.5 mg/kg in *B. decumbens* grown in a red-dystrophic *Latosols* fertilized with chicken manure. However, the concentration level found in *Brachiaria* samples of this present study is under the tolerable limit for feeding beef cattle, that is up to 1000 mg/kg (NRC, 2000).

Despite the high content of iron in the region soils, most of that is not in a bioavailable form, and it's present in oxides, such as hematite and goethite, which present a low mobility in soil and consequently a low bioavailability (Kämpf and Curi, 2000). The iron bound to organic compounds is the fraction most available to plants (USEPA, 2003; Mielki *et al*.,2016). The pH also plays an important role in iron availability for plants, because in alkaline or oxidizing conditions oxides of ferric iron (Fe^{3+}) precipitate and became insoluble, in another hand, in acidic and reducing conditions occurs the solubilization of the ferrous (Fe^{+2}) compounds (USEPA, 2003). Therefore, changes in the pH in the soils of the impacted areas by the tailings will influence in the iron concentration in the plants.

Also, the addition of organic matter on soils or floods events can cause reduction conditions and increase the iron availability to plants (USEPA, 2003). Moreover, it is known that some plants roots have the ability to reduce iron from the ferric to the ferrous state, and thus allow iron uptake into the plant (Grussak, 1996).

Many species have evolved mechanisms to cope with high contents of metal in the soil, they also present adaptive strategies to avoid absorption and/or metal accumulation, which would be toxic (Haydon & Cobbett, 2007). So, when challenged by the extra Fe soil content, plants limit the absorption of this element up to a certain limit using homeostatic mechanisms that correct the metals concentrations in the cell (Clemens, 2001).

Coelho *et al*. (2020) also found high levels of iron in *B. decumbens* collected in the affected region by the tailings from Samarco's dam, and observed averages of 862.90 mg/kg of iron in the soils on the affected areas and 357 mg/kg in the soils of the control area. Also, according to these authors *B. decumbens* leaves present higher iron contents than stems.

Similar to iron, *B. decumbens* grown in affected areas closer to the dam tend to present higher Mn content. However, in one of the study sites (Gesteira), no significant difference was found between the Mn content in shoots collected in affected areas and control areas (Figure 3). This fact indicates that the effect of the local geology is also relevant in the explanation of the Mn content in *B. decumbens*. It is noteworthy that the Mn contents in *B. decumbens* do not follow the same pattern variation of the soil contents among the different locations (Figure 5).

However, the Mn concentrations in *B. decumbens* shoots are within the tolerable safe limit for feeding beef of 1000 mg/kg. Crispim *et al.* (2003) found similar Mn concentrations, that varied from 165 to 391.7 mg/kg in samples of *B. decumbens* grown in the Brazilian Pantanal biome. Coelho *et al*. (2020) also found similar concentrations of manganese in the affected region by the tailings, that varied from 106.48 to 373.69 mg/kg.

The high concentrations of lead in *B. decumbens* shoots collected in the control area of Paracatu de Cima may be a result of the presence of granitoid rocks rich in galena from the Mantiqueira Complex or due to the anthropic contamination from the gold exploitation, similar to As and Ba contaminations (Rodrigues *et al.* 2013b).

The tendency of *B. decumbens* samples collected in affected areas closer to the dam to present higher Pb concentration may be a result of the side effects of the tailing wave caused by the rupture of the Samarco’s dam, that could have mixed the sediment layers, exposing the Pb contents.

Lead is considered one of the most toxic elements even in low concentrations, and also does not have any known physiological function in plants (Fernandes, 2006). Lead intoxication in humans can cause acute effects such as ataxia, headache, vomiting, tremors, hallucinations and convulsions, and also chronic symptoms such as weight loss, anemia, kidney damage and memory loss. Also, long term accumulation in children may induce permanent brain damage (ATSDR, 2020).

Lead presents low mobility in soils and pH elevation promotes the formation of Pb precipitates as hydroxides and insoluble complexes with organic matter, slowing the Pb

absorption by plants (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). However, Pb contents from this fraction can be released to water and plants in the decomposition of the organic compounds (Torri & Lavado, 2009).

High concentration of Pb in soils can decrease the growth of *B. decumbens*, however, lead tend to be concentrated mainly in its roots due to the immobilization of this element by insoluble complexes present in the plant tissues (Nascimento *et al.*, 2014). Despite the high concentration of Pb in *B. decumbens* samples collected in the control area of Paracatú de Cima, this concentration is under the safe limit of 30 mg/kg established by NRC (2001).

The zinc contents of *B. decumbens* samples are under the safe limit according to NRC (2000). However, half of the *B. decumbens* samples analyzed in this present study presented Zn contents lower than the requirement for cattle beef feed of 30 mg/kg (NRC, 2000). This low zinc contents in the forage may induce a Zn deficiency in cattle, considering that *B. decumbens* is the main constituent of cattle feed in the region.

Samples of *B. decumbens* collected in the affected areas presented lower zinc concentrations. These results were also observed by Coelho *et al*. (2020), and these low zinc contents in samples of *B. decumbens* collected in the affected areas may be a result of the low zinc content in the affected soils, as a consequence of the tailings deposition that diluted the contents of these element in the substrate.

Conclusion

The content of Al, Ba, Fe, Mn and Pb in leaves and stems of *B. decumbens* are influenced not only by the iron tailing deposition, but also by the geologic characteristics of each sampling point, and by others anthropic contaminations in the region.

However, all samples of *B. decumbens* presented metals concentrations below the safe limit for cattle feed (NRC, 2000). *B. decumbens*, like others plant species, present mechanisms and adaptive strategies to cope with high metal concentrations in soil, so it can limit or avoid absorption and/or accumulation of elements that could be toxic.

Cattle production for meat and milk plays an important role in the economy of the studied area. In Brazil, most cattle are raised on pastures and *B. decumbens* is one of the most grown forages of this region, and all over the country. Thus, the safe use of this species as a forage is of great importance in order to guarantee the health safety of the consumers.

So far, the metal contents of *B. decumbens* grown in the region affected by the mining dam tailing seems to be safe, and under the toxic limits established by the health agencies. However, it is important to consider that currently the soils of the affected areas present a slightly basic pH due to the deposition of the large amount of iron tailing. This pH condition hinders the bioavailability of most metals (Zeng *et al.*, 2011). Over time, because of the natural process of acidification, the soil of the affected areas will get back to its acidy condition which will probably increase the contents of these some metals in plants.

Thus, a long term study is necessary, since the environmental conditions can affect the bioavailability of toxic elements of the affected region and therefore the safety of its food production.

References

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological profile for Arsenic. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Atlanta, GA: U.S., 2007.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological profile for Cadmium. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Atlanta, GA: U.S., 2012.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). *Toxicological profile for Lead.* Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, GA: U.S. 2020.

Araújo, A. S. A.; Guimarães, G. L. R.; Lopes, G.; Campos, M. L. Fitorremediação de solos contaminados com arsênio (As) utilizando braquiária. *Ciência e Agrotecnologia*, v. 35, ed. 1, p. 84-91, 2011.

Arroyave, C.; Tolrà, R.; Thuy, T.; Barceló, J.; Poschenrieder, C. Differential aluminum resistance in Brachiaria species. *Environ. Exp. Bot.*, v. 89, p.11–18, 2013.

Bitencourt, G. A.; do Valle, l. C. C; Laura, V. A.; Moro, J. R. Avaliação da tolerância de duas cultivares de braquiárias submetidas a doses crescentes de alumínio. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento. *Embrapa Gado de Corte*, 20 p., 2012.

Brasil. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. *Laudo Técnico Preliminar: Impactos ambientais decorrentes do desastre envolvendo o*

rompimento da barragem de Fundão, em Mariana, Minas Gerais. Rio de Janeiro, RJ, 2015.

Carvalho, F. A. N.; Barbosa, F. A.; McDowell, L. R. *Nutrição de Bovinos a pasto.* Belo Horizonte, 439 p., 2003.

Clemens, S. Molecular mechanisms of plant metal tolerance and homeostasis. *Planta*, v. 212, n. 4, p. 475-86, 2001.

Codling, E. E; Chaney, R. L.; Green, C. E. Accumulation of lead and arsenic by potato grown on lead-arsenate-contaminated orchard soils. *Commun Soil Sci Plant Anal*, v. 47, p. 799-807, 2016.

Coelho, D. G.; Marinato, C. S.; Matos, L. P. De; Andrade, H. M. de; Silva, V. M. da; Neves, P. H. S.; Oliveira, J. A. de. Evaluation of heavy metals in soil and tissues of economic-interest plants grown in sites affected by the Fundão dam failure in Mariana, Brazil. *Environ Toxicol Chem,* Special Series, 38 p., 2020.

CPRM. Levantamentos geológicos básicos do Brasil, Mariana – Folha SF.23-XB-1. Estado de Minas Gerais. Escala 1:100.000. Org. por Orivaldo Ferreira Baltazar e Frederico Ozanam Raposo. Brasília, DNPM/CPRM, 196p., 1993.

CPRM. Serviço Geológico do Brasil. GeoSBD. Unidades Litoestratigráficas – Carta Geológica da Folha Rio de Janeiro. Escala 1: 1.000.000 2004. Disponível em: <http://geowebapp.cprm.gov.br/ViewerWEB/>. Acessado em: 20/02/2020.

Cruz, F. V. da S.; Gomes, M. P.; Bicalho, E. M.; Torre, F. D.; Garcia, Q. S. Does Samarco's spilled mud impair the growth of native trees of the Atlantic Rainforest? *Ecotoxicol Environ Saf,* v. 189, 2020.

Davila, R. B.; Fontes, M. P. F.; Pacheco, A. A.; Ferreira, M. D. S. Heavy metals in iron ore tailings and floodplain soils affected by the Samarco dam collapse in Brazil. *Sci Total Environ*. v. 709, 11 p., 2020.

Duruibe, J. O.; Ogwuegbu, M. O. C.; Egwurugwu, J. N. Heavy metal pollution and human biotoxic effects. *International Journal of Physical Sciences*, v. 2, p.112-118, 2007.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. *Manual de métodos de análise de solo*. Rio de Janeiro v. 1, ed. 2, 1997.

EMBRAPA. Relatório Técnico. *Avaliação dos impactos causados ao solo pelo rompimento da barragem de rejeito de mineração em Mariana.* Apoio ao Plano de Recuperação Agropecuária Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento Embrapa Solos. Rio de Janeiro, 20p., 2016.

Entwistle, J. A.; Hursthouse, A. S; Marinho, P. A. R.; Stewart A. G. Metalliferous Mine Dust: Human Health Impacts and the Potential Determinants of Disease in Mining Communities. Curr Pollution Rep, v. 5, p. 67–83, 2019.

Euclides, V. P. B.; Valle, C. B. do, Macedo, M. C. M.; Almeida, R. G. de.; Montagner, D. B.; Barbosa, R. A. Brazilian scientific progress in pasture research during the first decade of XXI century. *Revista Brasileira de Zootecnia*, v. *39*, p. 151-168, 2010.

Evangelista, H. J. O grupo Dom Silvério, SE de Minas Gerais : petrografia, metamorfismo, geoquímica e geologia econômica. Revista Escola de Minas, Ouro Preto, v. 45, n.1-2, p. 140-142, 1992.

Fernandes, M. S. *Nutrição Mineral de Plantas.* Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 432p., 2006.

Figueiredo, M. A.; Leite, M. G. P.; Kozovits, A. L. Influence of soil texture on nutrients and potentially hazardous elements in *Eremanthus erythropappus*. *Int J Phytoremediation*. p.487 - 493, 2016.

Galan, H. E.; Romero, B. A. Contaminación de Suelos por Metales Pesados. Conferencia Contaminación de Suelos por Metales Pesados**.** *Revista de la Sociedad Española de Mineralogía*. MACLA, v. 10, p. 48 - 60, 2008.

Gomes, M. P.; Marques, T. C. L. L. de Sá. N.; Gonçalves, M. O.; Castro, E. M. de; Soares, A. M. Ecophysiological and anatomical changes due to uptake and accumulation of heavy metal in *Brachiaria decumbens*. *Sci Agric*, v. 68, ed. 5, p. 566-573, 2011.

Hansel, C. M.; Fendorf, S.; Sutton, S.; Newville, M. Characterization of Fe Plaque and Associated Metals on the Roots of Mine-Waste Impacted Aquatic Plants. *Environ Sci Technol*, v. 35, ed. 19, p. 3863–3868, 2001.

Hatje, V.; Pedreira, R. M. A.; de Rezende, C.E. *et al*. The environmental impacts of one of the largest tailing dam failures worldwide. *Sci Rep* v. 7, n. 10706, 2017.

Haydon M. J.; Cobbett, C. S. Transporters of ligands for essential metal ions in plants. *New Phytol.*, v. 174, p. 499–506, 2007.

Intawongse, M.; Dean, J. R.; Uptake of heavy metals by vegetable plants grown on contaminated soil and their bioavailability in the human gastrointestinal tract. *Food Addit Contam*, v. 23, ed. 1, p.36-48, 2006.

Kabata-Pendias, A.; Pendias, H. *Trace elements in soils and plants*. Boca Raton Press, ed. 2, 413p., 2001.

Kämpf, N.; Curi, N. Óxidos de ferro: Indicadores de ambientes pedogênicos e geoquímicos. *Tópicos Ci Solo*, v. 1, p 107-138, 2000.

Klaassen, C. D. Toxicology: The Basic Science of Poisons. 6 ed. McGraw-Hill, p.812-837, 2001.

Krishnamurti, G.S.R.; Naidu, R. Chemical speciation and bioavailability of trace metals. In: A. Violante, P.M.; Huang, G.M. (editors). *Biophysical-chemical processes of heavy metals and metalloids in soil environments*. Wiley Interscience, p. 419-466, 2008.

Krishnamurti, G.S.R.; Naidu, R. Solid solution speciation and phytoavailability of copper and zinc in soils. *Environ. Sci. Technol.* v. 36, p. 2645-2651, 2002.

Matsumoto S.; Kasugaa, S.; Makinob, T.; Araob, T. Evaluation of the effects of application of iron materials on the accumulation and speciation of arsenic in rice grain grown on uncontaminated soil with relatively high levels of arsenic. *Environ. Exp. Bot.*, v.125, p. 42-51, 2016.

Melo, É. E.; Nascimento, C. De; Santos, C. W. A.; Da, A. C. Q.; Silva, A. S. da. Disponibilidade e fracionamento de Cd, Pb, Cu e Zn em função do pH e tempo de incubação com o solo. *Ciência e Agrotecnologia***,** n. 32, p. 776-784, 2008.

Mielki G. F.; Novais R. F.; Ker J. C.; Vergütz L.; Castro G. F. Iron Availability in Tropical Soils and Iron Uptake by Plants. *Rev Bras Cienc Solo*. v. 40, 2016.

Moutte, J. Procedure for multiacid digestion of rocks and minerals. *Département GSE, Géosciences et Environnement.* France: École des Mines de Saint Etienne, 1990.

Nascimento, S. S.; Silva, E. B.; Alleoni, L. R. F.; Grazziotti, P. H.; Fonseca, F. G.; Nardis, B. O. Availability and accumulation of lead for forage grasses in contaminated soil. *J Soil Sci Plant Nutr*, v. 14, ed. 4, p.783-802, 2014.

Patnaik, P. Handbook of Inorganic Chemicals, McGraw Hill, New York, 2003.

Punshona, T.; Jacksonb, B. P.; Mehargc, A. A.; Warczacka, T.; Scheckeld, K.; Guerinot. M. L. Understanding arsenic dynamics in agronomic systems to predict and prevent uptake by crop plant. *Sci. Total Environ.*, v. 581–582, p. 209-220, 2017.

Rao, I.; Wenzl, P.; Arango, A.; Miles, J.; Watanabe, T.; Shinano, T.; Osaki, M.; Wagatsuma, T.; Manrique, G.; Beebe, S.; Tohme, J.; Ishitani, M.; Rangel, A.; Horts, W. Advances in developing screening methods and improving aluminum resistance in common bean and Brachiaria. Anais. In: *Workshop on advances improving acid soil adaptation of tropical crops and forages and management of acid soil. Brasilia*, Brasil, p.7-10, 2005.

Rieuwerts, J. S.; Thornton, I.; Farago, M. E.; Ashmore, M. R. Factors influencing metal bioavailability in soils: preliminary investigations for the development of a critical loads approach for metals. *Chemical Speciation & Bioavailability*, v. 10, ed. 2, p. 61-75, 1998.

Rodrigues A. S. L. Caracterização da bacia do rio Gualaxo do Norte, MG, Brasil: avaliação geoquímica ambiental e proposição de valores de background. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Ouro Preto. *Contribuições às Ciências da Terra*, v.28, n. 46, 162 p., 2012.

Rodrigues, A. S. L., Malafaia, G., Costa, A. T., Júnior, H, A, N. Background values for chemical elements in sediments of the Gualaxo do Norte River Basin, MG, Brazil. *Revista de Ciências Ambientais*, vol. 7, n. 2, p. 15-32, 2013a.

Rodrigues, A. S. L.; Malafaia, G.; Costa, A. T.; Júnior, H, A, N. Evaluation of the mineral exploration influence on sediment composition in the Gualaxo do Norte River Basin (MG-Brazil) based on geochemical and stratigraphic data. *Environ Earth Sci*, v. 68, p.965–972, 2013b.

Rodrigues, A. S. L; Júnior, H, A, N; Costa, A. T; Malafaia, G. Construção de mapas geoquímicos a partir de sedimentos ativos de margens oriundos do Rio Gualaxo do Norte, MG, Brasil. *Multi-Science Journal*, v.1, ed. 1, p. 70-78, 2015.

Santos, F. S.; Hernández-Allica, J.; Becerril, J. M.; Amaral-Sobrinho, N.; Mazur, N.; Garbisu, C. Chelate-induced phytoextraction of metal polluted soils with Brachiaria decumbens. *Chemosphere*, v. 65, ed. 1, p. 43–50, 2006.

Segura, F. R.; Nunes, E. A.; Paniz, F. P.; Paulelli, A. C. C.; Rodrigues, G. B.; Braga, G. U. L.; Pedreira-Filho, W. R.; Barbosa-Júnior, F.; Cerchiaro, G.; Ferreira-Silva, F. B. Potential risks of the residue from Samarco's mine dam burst (Bento Rodrigues, Brazil). *Environ Pollut,* v. 218, p. 813-825, 2016.

Skirycz, A., Castilho, A., Chaparro, C., Carvalho, N., Tzotzos, G., Siqueira, J. O. Canga biodiversity, a matter of mining**.** *Front Plant Sci* v.5, n.653, 9p., 2014.

Stumpf, L., Pauletto, E. A., Castro, R. C., Pinto, L. F. S., Fernandes, F. F., Silva, T. S., Ambus, J. V. Garcia, G. F., Lima, C. L. R., Nunes, M. R.. Capability of grass in recovery of a degraded area after coal mining. *Agrociencia*, v. 48, ed. 5, p. 477-487, 2004.

Torri, S.; Lavado, R. Plant absorption of trace elements in sludge amended soils and correlation with soil chemical speciation. *J Hazard Maters*, v. 166, n. 3, p. 1459-1465, 2009.

U.S. Environmental Protection Agency. *Ecological Soil Screening Levels for Barium Interim Final.* Office of Solid Waste and Emergency Response, 85p., 2005.

U.S. Environmental Protection Agency. *Ecological Soil Screening Levels for Iron Interim Final.* Office of Solid Waste and Emergency Response, 44p., 2003.

Violante, A; Cozzolino, V; Perelomov, L; Caporale, A.G; Pigna, M. Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments. *J Soil Sci Plant Nutr*, v. *10*, ed. 3, p. 268-292, 2010.

Warren, G. P.; Alloway, B. J.; Lepp, N. W., Singh, B., Bochereau, F. J. M.; Penny, C. Field trials to assess the uptake of arsenic by vegetables from contaminated soils and soil remediation with iron oxides. *Sci. Total Environ.*, v. 311, ed.1-3, p. 19–33, 2003.

Zeng, F.; Ali S.; Zhang H.; Ouyang Y.; Qiu B.; Wu F.; Zhang G. The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants. *Environmental Pollution*, p.84–91, 2011.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foi verificado que a deposição do rejeito proveniente da barragem alterou a composição química do substrato das áreas impactadas, aumentando o conteúdo de ferro e diminuindo o conteúdo dos micronutrientes Ba, Cu e Zn no solo. Também foi encontrada uma tendência de amostras de *B. decumbens* cultivadas em áreas impactadas mais próximas da barragem de apresentarem maiores concentrações de Al, As, Ba, Cd, Fe, Mn e Pb. No entanto, até o presente momento, não foram encontrados teores de metais em concentrações consideradas tóxicas na forrageira.

As plantas alimentícias analisadas apresentaram teores de ferro superiores aos apresentados pela Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (2011), principalmente nas amostras de manga (*Mangifera indica*). Apesar disso, em nenhuma das espécies analisadas foi verificada uma diferença significativa entre as concentrações de ferro presentes em amostras coletadas em áreas impactadas e em áreas controle. Isso indica que, mesmo quando cultivadas em áreas comuns do Quadrilátero Ferrífero, isto é, em áreas não afetadas pelo rejeito, estas espécies também podem acumular altas concentrações de ferro em seus tecidos vegetais comestíveis.

Dessa forma, foi verificado que as características geológicas da região também influenciam nas concentrações de metais das plantas analisadas. No entanto, as áreas controle apesar de não terem sido impactadas diretamente pela deposição do rejeito podem ser afetadas pela poeira oriunda do rejeito, que ao ser carregada pelo vento pode ser acumulada nos solos superficiais (Kuki, *et al.*, 2008), podendo assim influenciar no conteúdo de metais no solo e nas plantas cultivadas na região.

É importante considerar que a biodisponibilidade de diversos elementos depende do pH do substrato (Zeng *et al.*,2011). Além disso, os solos das áreas impactadas tenderão a acidificar com o tempo retornando ao seu estado ácido natural, de forma que os teores de metais das plantas cultivadas na regiões impactadas poderão sofrer alterações elevando suas concentrações. Devido à importância dos cultivos de milho, frutíferas e de forrageiras para a subsistência dos moradores e para diversificar a economia da região, estudos a longo prazo se fazem necessários para garantir a segurança alimentar da população local.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological profile for Arsenic. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Atlanta, GA: U.S., 2007.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological profile for Cadmium. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Atlanta, GA: U.S., 2012.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). *Toxicological profile for Lead.* Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, GA: U.S., 2020.

Brasil. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. *Laudo Técnico Preliminar: Impactos ambientais decorrentes do desastre envolvendo o rompimento da barragem de Fundão, em Mariana, Minas Gerais.* Rio de Janeiro, RJ, 2015.

Brasil. Ministério Público Federal. Força-tarefa. *Avaliação dos efeitos e desdobramentos do rompimento da barragem de Fundão e Mariana-MG.* Belo Horizonte: Secretaria de Estado de Desenvolvimento Regional. Política Urbana e Gestão Metropolitana – Governo de Minas Gerais, 273p, 2016.

Codling, E. E; Chaney, R. L.; Green, C. E. Accumulation of lead and arsenic by potato grown on lead-arsenate-contaminated orchard soils. *Commun Soil Sci Plant Anal*, v. 47, p. 799-807, 2016.

Duruibe, J. O.; Ogwuegbu, M. O. C.; Egwurugwu, J. N. Heavy metal pollution and human biotoxic effects. *International Journal of Physical Sciences*, v. 2, p.112-118, 2007.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. *Manual de métodos de análise de solo*. 2. ed.,Rio de Janeiro, 1997.

EMBRAPA. Relatório Técnico. *Avaliação dos impactos causados ao solo pelo rompimento da barragem de rejeito de mineração em Mariana.* Apoio ao Plano de Recuperação Agropecuária Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento Embrapa Solos. Rio de Janeiro, 2016.

Figueiredo, M. A.; Leite, M. G. P.; Kozovits, A. L. Influence of soil texture on nutrients and potentially hazardous elements in *Eremanthus erythropappus*. *International Journal of Phytoremediation.* p.487-493, 2016.

Fundação Renova. 2020. *A Fundação.* Disponível em: https://www.fundacaorenova.org/a-fundacao/ .

Galan, H. E., Romero, B. A., Contaminación de Suelos por Metales Pesados. Conferencia Contaminación de Suelos por Metales Pesados. *Revista de la Sociedad Española de Mineralogía*. MACLA, v. 10, p. 48 - 60, 2008.

Ginocchio, R; Narváez, J. Importancia de la Forma Química y de la Matriz del Sustrato en la Toxicidad por Cobre en *Noticastrum sericem* (Less) Less.ex Phil. *Revista Chilena de Historia Natural*, v.75, p.603-612, 2002.

García-Giménez, R., Jiménez-Ballesta, R. Mine tailings influencing soil contamination by potentially toxic elements. Environ Earth Sci, v. 76, n. 51, 2017.

Hatje, V.; Pedreira, R. M. A.; de Rezende, C.E. *et al*. The environmental impacts of one of the largest tailing dam failures worldwide. *Sci Rep* v. 7, n. 10706, 2017.

Intawongse, M, Dean, J. R. Uptake of heavy metals by vegetable plants grown on contaminated soil and their bioavailability in the human gastrointestinal tract. *Food Additives and Contaminants*, v. 23, ed. 1, p.36-48, 2006.

Kabata-Pendias, A; Pendias, H. *Trace Elements in Soils and Plants*. 3 ed. Florida CRC Press, Boca Raton, 2000.

Klaassen, C. D. Toxicology: The Basic Science of Poisons. 6 ed. McGraw-Hill, 2001.

Kohogo, Y.; Ikuta, K.; Ohtake, T.; Torimoto, Y.;& Kato, J. Body iron metabolism and pathophysiology of iron overload. *International journal of hematology*, v. 88, ed. 1, p. 7–15, 2008.

Kushner, J. P.; Porter, J. P.; Olivieri, N. F. Secondary iron overload. *Am Soc Hematol Educ Program*. p. 47-61, 2001.

Patnaik, P. Handbook of Inorganic Chemicals, McGraw Hill, New York, 2003.

Pietrangelo, A. Mechanisms of iron hepatotoxicity. *Journal of Hepatology,* v. 65, p. 226–227, 2016.

Punshona, T.; Jacksonb, B. P.; Mehargc, A. A.; Warczacka, T.; Scheckeld, K.; Guerinot. M. L. Understanding arsenic dynamics in agronomic systems to predict and prevent uptake by crop plant. *Sci. Total Environ.*, v. 581–582, p. 209-220, 2017.

Rodrigues, A. S. L, Júnior, H, A, N; Costa, A. T; Malafaia, G. Construção de mapas geoquímicos a partir de sedimentos ativos de margens oriundos do Rio Gualaxo do Norte, MG, Brasil. *Multi-Science Journal*, v.1, ed. 1, p. 70-78, 2015.

Santos, J. A. D; Ferreira, F. F.; Pinho, F. M. Primeiro levantamento de ictiofauna da bacia do rio Doce após o rompimento da barragem de rejeito da Samarco, em Mariana, MG. *Minas Gerais: Universidade Federal de Viçosa*, 2017.

Schettini, A. T.; Leite, M. G. P.; Messias, M. C. T. B.; Gauthier, A. Li, R.; Kozovits, A. R. Exploring Al, Mn and Fe phytoextraction in 27 ferruginous rocky outcrops plant species. *Flora*, v. 238, p. 175–182.

Silva, D. L.; Ferreira, M. C.; Scotti. M. R. O maior desastre ambiental brasileiro: de Mariana (MG) a Regência (ES). *Arquivos do Museu de História Natural e Jardim Botânico,* v.24, n. 1/2, p.156-158, 2015.

Skirycz, A., Castilho, A., Chaparro, C., Carvalho, N., Tzotzos, G., & Siqueira, J. O. Canga biodiversity, a matter of mining. *Frontiers in Plant Science* v.5, n.653, p.1-9, 2014.

Souza-Junior, T. F.; Moreira, E. B.; Heineck, K. S. Barragens de contenção de rejeitos de mineração no Brasil. *Holos*, v., 05, n. 34, 2018.

Taiz, L.; Zeiger, E. *Fisiologia Vegetal.* 4.ed. Porto Alegre: Artmed, 2009.

Torri, S.; Lavado, R. Plant absorption of trace elements in sludge amended soils and correlation with soil chemical speciation. *J Hazard Maters*, v. 166, n. 3, p. 1459-1465, 2009.

Violante, A; Cozzolino, V; Perelomov, L; Caporale, A.G; Pigna, M. Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments. *Journal of soil science and plant nutrition*, v. *10*, ed. 3, p. 268-292, 2010.

Zeng, F.; Ali S.; Zhang H.; Ouyang Y.; Qiu B.; Wu F.; Zhang G. The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants. *Environmental Pollution*, p.84–91, 2011.

Wuana, R. A.; Okieimen, F. E. Heavy metals in contaminated soils: A review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. *Ecology,* p.1-20, 2011.