



ANA PAULA VALADARES DA SILVA

**BIODISPONIBILIDADE DE METAIS PESADOS EM
PLANTAS CULTIVADAS EM REJEITO DA BARRAGEM DO
FUNDÃO, MARIANA - MG**

**LAVRAS-MG
2020**

ANA PAULA VALADARES DA SILVA

**BIODISPONIBILIDADE DE METAIS PESADOS EM PLANTAS CULTIVADAS
EM REJEITO DA BARRAGEM DO FUNDÃO, MARIANA - MG**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Lavras,
como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em
Ciência do Solo, área de concentração
em Biologia, Microbiologia e
Processos Biológicos do Solo.

Prof. Dr. Marco Aurélio Carbone Carneiro

Orientador

**LAVRAS-MG
2020**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

da Silva, Ana Paula Valadares.

Biodisponibilidade de metais pesados em plantas cultivadas em
rejeito da barragem do Fundão, Mariana - MG / Ana Paula
Valadares da Silva. - 2020.

88 p. : il.

Orientador(a): Marco Aurélio Carbone Carneiro.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de
Lavras, 2020.

Bibliografia.

1. Rejeito de mineração de ferro. 2. Acúmulo de metais em
planta. 3. Mudança de pH. I. Carneiro, Marco Aurélio Carbone. II.
Título.

ANA PAULA VALADARES DA SILVA

**BIODISPONIBILIDADE DE METAIS PESADOS EM PLANTAS CULTIVADAS
EM REJEITO DA BARRAGEM DO FUNDÃO, MARIANA - MG**

**HEAVY METAL BIOAVAILABILITY
IN CULTIVATED PLANTS WITH IRON ORE TAILINGS THE FUNDÃO
DAM, MARIANA - MG**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte da exigência do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, área de concentração: Biologia, Microbiologia e Processos Biológicos do solo, para obtenção de título de Mestre.

APROVADA em 07 de fevereiro de 2020.

Dr. Luiz Roberto Guimarães Guilherme

UFLA

Dr. Clistenes Williams Araújo do Nascimento

UFRPE

Prof. Dr. Marco Aurélio Carbone Carneiro
Orientador

**LAVRAS - MG
2020**

*A meus pais, Conceição Dias e Luciano da Silva, e minha querida irmã
Maria Valadares, por todo exemplo de amor e apoio recebido durante
toda essa jornada.*

DEDICO

AGRADECIMENTOS

À Deus por me permitir sonhar mais alto, iluminando meu caminho com aprendizados e boas pessoas.

Aos meus pais, que mesmo não tendo tido a oportunidade de estudar, jamais me privaram desse privilégio, fazendo de tudo que estava ao alcance de ambos, para me proporcionar a realização desse sonho.

A minha irmã Maria, que tenho como grande exemplo de vida, melhor amiga e fiel escudeira em todas as etapas da minha vida.

A meu irmão Gelson, minha cunhada Daiana e minha afiliada Laura Vitória, por todo acolhimento e apoio. Ao meu irmão Nelson, minha cunhada Dangla e meu afiliado Gustavo Henrique, por todo carinho e apoio.

Aos meus amigos Enivânia, Samuel e Cristina, que mesmo distantes estiveram sempre presentes em minha vida.

A meu orientador Marco Aurélio pelo acolhimento, paciência, confiança e orientação durante esses 2 anos e também ao prof. Beбето por toda colaboração.

Aos pós-doutorandos Flávio, Aline Oliveira, Marisângela e a doutoranda Francielle pelo auxílio e aprendizado nessa jornada.

Ao professor Nilton Curi e ao Laboratório de Mineralogia do solo da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pelas análises de difratograma de RX(DRX).

A todos os colegas de laboratório, pela companhia, descontração, ajuda e por ouvirem minhas lamentações sempre, sei que não é fácil.

Ao técnico Paulo por toda colaboração, incentivo e amizade.

A minha amiga Aline Franco, por sempre me ajudar, apoiar e ser minha principal incentivadora no mestrado.

Aos queridos ICs Alexandre, Rafaela, Josy e Carol, cuja ajuda foi primordial na realização desse trabalho. A toda equipe que trabalhou na coleta do rejeito de Mariana (Renato, Aline Oliveira, Mari, Alexandre, Eder, Felipe e Andreia).

As minhas amigas e companheira de república Deborah, Amanda, Patrícia e Gabi, por me proporcionar uma segunda família em Lavras, sendo meu suporte principalmente em tempos difíceis, sou muito grata. A meu namorado Lucas Benedet, por toda parceria, paciência, preocupação e ajuda nessa jornada, e por torná-la menos árdua com sua presença.

A agência de fomento CNPq pelo aporte financeiro, e a Capes e FAPEMIG pelo apoio.

“Na vida, não existe nada a temer, mas a entender”.

(Marie Curie)

RESUMO

Os Impactos na natureza causados por atividades antropogênicas vêm se tornando cada vez mais extensos, sendo decorrentes da evolução e necessidades humanas. Uma das atividades que mais causam impactos é a mineração. No Brasil, o principal mineral extraído é o ferro, retirado principalmente no Quadrilátero Ferrífero – MG. No ano de 2015, o rompimento da barragem do Fundão em Mariana – MG liberou um volume aproximado de 34 milhões de m³ de lama, provocando a destruição do subdistrito de Bento Rodrigues e Paracatu de Baixo, localizado abaixo da barragem. Alguns impactos causados pela deposição do rejeito ainda precisam ser estudados, principalmente os relacionados com a presença de metais pesados. O rejeito depositado as margens dos cursos d'água afetados apresenta elevado pH e uma concentração de metais pesados que pode provocar contaminação ao ambiente. Considerando que os processos ecossistêmicos iniciem nesse rejeito, e que com a entrada de material orgânico ocorra uma acidificação, a hipótese desse estudo é que com a redução do pH do rejeito ocorra a liberação dos metais pesados contidos no rejeito depositado ao longo da bacia hidrográfica do Rio Doce. Dessa forma, o trabalho teve por objetivo avaliar o efeito da mudança de pH sobre a disponibilidade e concentração de metais pesados no rejeito, assim como a absorção e acúmulo de metais pesados em diferentes plantas cultivadas no rejeito e em um solo de referência. Foram realizados dois estudos: o primeiro consistiu na avaliação da biodisponibilidade dos metais pesados presentes no rejeito por diferentes métodos de extração em diferentes pHs, sendo o rejeito acidificado com uma solução de HNO₃; no segundo estudo, foi avaliada a emergência, disponibilidade e a capacidade de absorção e acúmulo de metais pesados (Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) em quatro espécies de plantas (*Lactuca sativa*, *Raphanus sativus* L, *Sorghum bicolor* e *Solanum lycopersicum*), com diferentes partes comestíveis (folhos, raiz, tubérculo e fruto) destinadas ao consumo humano e animal. Em todos os estudos foi incluído um solo de referência, coletado próximo ao rejeito, em área não atingida pelo derrame. Foram realizadas caracterizações físicas, químicas e mineralógicas no rejeito. As análises químicas realizadas consistiram em extração de metais pelos métodos USEPA 3051, Mehlich-3, Mehlich-1, DTPA (Ácido dietileno-triaminopentacético) e em água. A acidificação do rejeito promoveu maior disponibilidade de Ni, Pb e Mn, porém em teores não considerados prejudiciais à saúde humana pelo COPAM (Conselho Estadual de Política Ambiental). A maioria dos metais analisados apresentou maiores concentrações em plantas cultivadas em solo referência. Ao se verificar os teores de metais em parte comestíveis das culturas cultivadas, tanto em rejeito com e sem ácido, com exceção do Cr na alface em todos os tratamentos, estavam dentro dos padrões permitidos pela ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). Assim, o rejeito de maneira geral não apresentou riscos quanto ao teor de metais, com exceção ao Cr que pode ter sido favorecido pelo cultivo em casa de vegetação, e sim prejudicial quanto ao crescimento das plantas, provocado principalmente presença elevada de silte e areia.

Palavras-chave: Tecnossolo. Metais traço. Hortaliças.

ABSTRACT

Impact on nature caused by anthropogenic activities has become increasingly extensive, as a result of human evolution and needs. One of such activities is mining. In Brazil, the main mineral extracted is iron, mainly taken from the Quadrilátero Ferrífero. In 2015, the rupture of the dam, released an approximate volume of 34 million m³ iron ore tailings, causing the destruction of the sub-district of Bento Rodrigues and Paracatu de Baixo, located below the dam. Some impacts caused by tailings deposition still need to be studied, especially those related to the presence of heavy metals. The tailings deposited on the banks of the affected watercourses have a high pH and a concentration of heavy metals that can cause contamination to the environment. Considering that the ecosystem processes start in this tailings and with the entry of organic material an acidification occurs, the hypothesis of this study is that with the reduction of the tailings pH, the release of heavy metals contained in the tailings deposited in the Rio Doce watershed occurs. Thus, the work aimed to evaluate the effect of changing pH and availability and concentration of heavy metals as well as the absorption and accumulation of heavy metals in different plants grown without and with tailings acidification and in a reference soil. Two studies were carried out: the first consisted of assessing the bioavailability of the heavy metals present tailings by different extraction methods at different pHs, the tailings being acidified with an HNO₃ solution; in the second study, consisted of assessing evaluating the initial growth of plants, availability and absorption capacity heavy metal in four plant species (*Lactuca sativa*, *Raphanus sativus* L, *Sorghum bicolor* e *Solanum lycopersicum*), with different edible parts (leafy, tuberous and fruitful) that are used for human and animal consumption was analyzed. In all studies, a reference soil was collected, collected close to the tailings, in an area not affected by the spill. They were analyzed for physical, chemical and mineralogical composition. The chemical analyzes performed consisted of the extraction of metals by the USEPA 3051, Mehlich-3, Mehlich-1, DTPA (ácido dietileno-triaminopentacético) and water methods. The acidification of the tailings promotes greater availability of Ni, Pb and Mn, however at levels not considered harmful to human health by COPAM (State Council for Environmental Policy). The levels of heavy metals in tailings are lower than those found in the soil. When checking the levels of metals in the edible part of the cultivated plants, both in tailings with and without acid, with the exception of Cr, they were within standards those allowed by ANVISA (National Health Surveillance Agency). Therefore, the tailings in general did not present risks in terms of metal content, with the exception of Cr, which may have been favored by cultivation in a greenhouse, but harmful in terms of plant growth, mainly caused by the high presence of silt and sand.

Keywords: Technosol. Trace metals. Vegetables.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	14
2.1 Objetivo geral.....	14
2.2 Objetivos específicos.....	14
3 REFERENCIAL TEÓRICO	14
3.1 Município de Mariana e as atividades de mineração	14
3.1.1 Desastre de Mariana	16
3.2 O Rejeito de Mariana.....	18
3.2.1 Minério de ferro	18
3.2.2 Formação do rejeito	20
3.2.3 O Rejeito.....	21
3.3 Contaminação do solo por metais pesados.....	23
3.3.1 Fatores envolvidos na disponibilidade de metais pesados no solo	24
3.3.2 pH.....	26
3.3.3 Acúmulo de metais pesados em plantas	26
4 MATERIAL E MÉTODOS	28
4.1 Área de estudo.....	28
4.2 Estudo I - Disponibilidade de metais pesados em diferentes faixas de pH em área impactada por rejeito de mineração de Ferro	29
4.2.1 Ensaio experimental: Acidificação	29
4.2.2 Capacidade de retenção de água.....	30
4.2.3 Determinação da dose de HNO₃.....	30
4.2.4 Incubação	32
4.3 Estudo II – Disponibilidade, absorção e acumulação de metais em plantas cultivadas em rejeito de mineração de ferro	33

4.3.1	Teste de germinação.....	33
4.3.2	Efeito do rejeito sobre a emergência de plantas	33
4.3.3	Acumulação de metais em plantas	34
4.4	Análises Laboratoriais	35
4.4.1	Análises de caracterização.....	35
4.4.1.1	Caracterização química.....	35
4.4.1.2	Caracterização física.....	36
4.4.1.3	Caracterização mineralógica.....	36
4.4.2	Análise de pH.....	36
4.4.3	Determinação dos teores totais e disponíveis de metais no solo.....	37
4.4.4	Concentração e acúmulo de metais no tecido das plantas.....	38
4.4.5	Análises Estatística.....	39
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
5.1	Caracterização do rejeito e solo	39
5.2	Estudo I - Disponibilidade de metais pesados em diferentes faixas de pH em área impactada por rejeito de mineração de Ferro	43
5.2.1	Efeito da acidificação do rejeito no ensaio experimental.....	43
5.2.2	Incubação	47
5.3	Estudo II – Disponibilidade, absorção e acumulação de metais em plantas cultivadas em rejeito de Mineração de Ferro.....	54
5.3.1	Efeito do rejeito sobre a germinação e emergência de plantas	54
5.3.2	Experimento em casa de vegetação.....	57
5.3.2.1	Teores de metais em solo e rejeito cultivado com diferentes plantas ...	57
5.3.2.2	Crescimento de plantas cultivadas em rejeito	59
5.3.2.3	Teores de metais pesados em plantas cultivadas em rejeito.....	61
5.3.2.3.1	Alface	61
5.3.2.3.2	Rabanete	63
5.3.2.3.3	Sorgo	65

5.3.2.3.4 Tomate	66
5.3.2.3.5 Acúmulo de metais pesados em plantas cultivadas em rejeito	68
6 CONCLUSÕES.....	71
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	72
REFERÊNCIAS	73

1 INTRODUÇÃO

A bacia do Rio Doce é de grande importância socioambiental, contendo 228 municípios, uma população estimada em 3,5 milhões de pessoas e uma elevada biodiversidade, visto que está inserida entre os biomas Mata Atlântica e Cerrado. Economicamente, destaca-se pelas atividades de mineração, industriais, siderúrgicas e agrícolas (ALMEIDA et al.,2018; ANDRADE et al., 2018; OMACHI et al.,2018).

A principal atividade de mineração nessa região é a de ferro, que representa em torno de 80% do PIB local (SALINAS, 2016). Apesar de ser uma atividade essencial e lucrativa, a mineração é uma das que mais afetam os ecossistemas, causando impactos diretos e indiretos sobre as áreas exploradas e no seu entorno, pois perturba / modifica / remove grandes quantidades de solo e rochas para a extração do minério, gerando grande quantidade de resíduos e estéreis (SCHOENBERGER, 2016). Os resíduos produzidos nos processos de mineração de ferro são, geralmente, armazenados em barragens de contenção, e sua composição é essencialmente água, óxidos de ferro e quartzo (SEGURA et al., 2016). Algumas dessas bacias podem apresentar uma alta instabilidade, com potencial em ocasionar acidentes como o de Mariana em 2015 e o de Brumadinho em 2019 (SANTAMARINA et al., 2019).

O rompimento da Barragem de Fundão, em Mariana (MG), foi um dos mais impactantes acidentes de mineração ocorridos no Brasil. Os rejeitos da barragem foram transportados por mais de 600 km, impactando os estados de Minas Gerais e Espírito Santo, chegando até ao oceano. Esse fato representou uma das maiores falhas de uma barragem de rejeitos já registrada (HATJE et al., 2017) e causou extensos danos ecológicos, socioambientais e econômicos a toda população que vivia próximo às margens dos rios afetados (CARMO et al., 2017).

De todos os danos, a preocupação quanto à disponibilidade de metais pesados no rejeito tem se tornado cada vez maior, principalmente, após a hipótese levantada por Queiroz et al. (2018), considerando o rejeito uma bomba relógio devido a contaminação com metais pesados. O principal aspecto defendido por esses autores seria que a concentração dos metais pesados presente no rejeito, apesar de estarem na forma não disponível, poderiam ser disponibilizados com a diminuição do pH do mesmo.

A presença de metais pesados no rejeito já foi relatada por alguns trabalhos realizados após o rompimento da Barragem de Fundão em Mariana (MG) (ANA, 2016; SILVA et al.,

2017; GOMES et al., 2017; QUEIROZ et al., 2018). Embora os teores de metais, com exceção do Fe e Mn, não tenham sido evidenciados em concentrações acima do preconizado pela legislação em solos, ainda persistem dúvidas quanto à possibilidade do aumento da disponibilidade desses elementos no rejeito. Uma das suspeitas reside, principalmente, na retenção de metais pelo pH alcalino do rejeito, que pode ser enfraquecida com a redução natural do pH com o passar dos anos. O pH é um dos mais importantes componentes para a limitação da disponibilidade dos metais pesados no solo, principalmente, quando estão próximos aos valores alcalinos, reduzindo a disponibilidade de elementos catiônicos (LINDSAY, 1978; BRUMMER, 1986). No entanto, quando o pH do solo se torna ácido, a disponibilidade de metais catiônicos bivalentes, por exemplo, pode elevar-se em até 100 vezes por unidade de pH reduzida (LINDSAY, 1978).

A exposição do rejeito a ambientes aquáticos e também sobre o solo fará com que o rejeito, ao longo do tempo, seja exposto a inúmeros processos ecossistêmicos com reações químicas e bioquímicas, como as promovidas pela ação das raízes (acidificação pela rizosfera através da rizodeposição principalmente de ácido orgânicos), microrganismos (decomposição, oxidação do nitrogênio e enxofre), lixiviação (percolação das bases), precipitação (deposição atmosférica de HNO_3), acúmulo de material orgânico (decomposição) e, principalmente, desprotonação de cargas dependentes de pH (QUAGGIO et al., 1982; MOREIRA & SIQUEIRA 2006; BRADY & WEIL, 2009), podem acarretar na diminuição do pH e consequentemente, contribuir com o aumento da disponibilidade dos metais pesados catiônicos contidos no rejeito.

Atrelado ao processo natural de acidificação do solo, o retorno das atividades agropecuárias e agrícolas desenvolvidas nas regiões atingidas pelo rompimento da barragem, que já estão em curso, é ainda mais preocupante, pois se desconhece a dinâmica dos metais presentes no rejeito e o risco quanto ao acúmulo desses elementos em plantas destinadas à alimentação humana e animal. Dessa forma, torna-se importante identificar os teores disponíveis de metais no rejeito sob condições naturais e em condições simuladas de acidificação (rejeito acidificado artificialmente), a fim de se prever um possível risco às populações afetadas pela deposição do rejeito, assim como identificar os teores acumulados em espécies vegetais cultivadas no rejeito.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar o efeito da mudança de pH sobre a disponibilidade de metais pesados no rejeito e sobre os conteúdos desses metais acumulados em diferentes espécies vegetais cultivadas no rejeito oriundo de áreas afetadas pelo rompimento da barragem de Fundão, em Mariana-MG.

2.2 Objetivos específicos

- a) Caracterização física, química e mineralógica do rejeito.
- b) Determinar a relação entre pH e a disponibilidade de metais pesados no rejeito.
- c) Avaliar a disponibilidade de metais em rejeito, por diferentes métodos de extração em diferentes pHs.
- d) Avaliar a concentração de metais pesados em diferentes partes de plantas destinadas à alimentação humana e animal.
- e) Analisar a germinação e o desenvolvimento de diferentes espécies vegetais cultivadas em rejeito com e sem acidificação.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Município de Mariana e as atividades de mineração

O Município de Mariana está localizado na região Centro Sul do estado de Minas Gerais, a aproximadamente 110 km da capital Belo Horizonte, apresentando uma área de 1.194 km² (PREFEITURA DE MARIANA, 2019) e uma população de 54.219 habitantes (IBGE, 2010). O município foi nomeado como cidade de Mariana em 1745, sendo a primeira vila, cidade e capital do estado de Minas Gerais (IBGE, 2010; PREFEITURA DE MARIANA, 2019).

Mariana apresenta relevos suave ondulado (33% do território), suave, escapado e montanhoso e vegetação rupestre em regiões de elevada altitude, seguido por unidades de Mata Atlântica no topo e nas encostas (SOUZA et al., 2005). Apesar do município não

apresentar um perfil agropecuário bem desenvolvido, em virtude de relevos mais acentuados, a maior parte da vegetação é composta por campo, pastagem e áreas de plantios de eucalipto, que pertencem às companhias florestais e mineradoras instaladas no município (PDUAM, 2003; SOUZA et al., 2005). Em relação à rede hidrográfica, Mariana está inserida na Bacia do Rio Doce, tendo como principais rios, dentro dos limites do município, o Rio Gualaxo do Norte, Gualaxo do Sul e Ribeirão do Carmo (SOUZA et al., 2005).

O clima da região é do tipo temperado quente, segundo a classificação climática de Köppen, com verão chuvoso, no período de outubro a março, e inverno seco com temperaturas mais baixas ($< 10^{\circ}\text{C}$), devido, principalmente, à formação de bolsões de ar frio e neblina, que surgem na região em decorrência da topografia muito montanhosa (SOUZA et al., 2005). A temperatura média anual do município é de 19,5 a 21,8°C, e índice médio pluviométrico anual de 1800 mm (STRAHLER, 1963; CPRM, 1993; SÁ JÚNIOR 2012; PREFEITURA DE MARIANA, 2019). No que se referem aos solos, o município apresenta em sua maior parte solos rasos, de baixa fertilidade, com altos teores de ferro oxidado, com presença de rocha na massa do solo e afloramento de rochas (SCHAEFER et al., 2015).

O município de Mariana é composto por 9 distritos e 11 subdistritos, tendo como principal atividade econômica a exploração do minério de ferro e ferro-manganês, principalmente na região noroeste, onde se localiza o distrito de Santa Rita Durão e seu subdistrito Bento Rodrigues (SOUZA et al., 2005; WANDERLEY et al., 2016). A economia local tem 95% de toda a sua atividade econômica dependente da mineração, realizada pela empresa Samarco, sendo responsável por 54% de toda a receita do município (WANDERLEY et al., 2016; SAMARCO, 2019). Em três décadas de funcionamento, a empresa foi a maior responsável pela elevação do PIB *per capita* do município, chegando a ocupar em 2013 a 5ª posição no ranking estadual e 31ª no nacional (SALINAS, 2016; IBGE, 2019). A interferência das atividades da mineradora na economia de Mariana fica ainda mais evidente quando observado que no período de 2010 a 2013 houve uma elevação de 37% da capacidade produtiva da empresa. Isso refletiu diretamente em um aumento de 80% do PIB do município, passando de 3,7 bilhões para 6,59 bilhões por ano (SALINAS, 2016).

As atividades mineradoras iniciaram-se no município na segunda metade do século XVII, motivadas pela exploração do ouro, que conseqüentemente provocou o deslocamento populacional para os distritos e subdistritos em direção à sede de Mariana. Um dos principais subdistritos neste percurso foi o de Bento Rodrigues (PASSOS et al., 2017).

Bento Rodrigues foi um importante centro de mineração construído no século XVIII, pelos primeiros mineradores da região. Na década de 70 do século XX, o pequeno subdistrito,

já consolidado com uma população de 600 habitantes, recebeu a construção da mina Germano pela empresa Samarco com objetivo explorar o minério de ferro, presente em grande quantidade na região (SALINAS, 2016). Assim, deu-se início a construção de um grande complexo de exploração no município, denominado Complexo Alegria, com reserva de minério estimada em 4 bilhões de toneladas, composto por duas minas (Germano e Alegria), duas barragens de rejeito (Germano e Fundão), uma barragem de contenção (Santarém), além de uma usina de acúmulo de minério (SALINAS, 2016; PASSOS et al., 2017).

Deste complexo, a barragem do Fundão foi à última a ser instalada, em 2007, com o intuito de aumentar a produção e encerrar as atividades da Germano, a maior e mais velha barragem do complexo até aquele momento (SALINAS, 2016). No entanto, a barragem do Fundão funcionou apenas até o ano de 2015, quando se rompeu e provocou uma das maiores tragédias ambientais do país.

O rompimento da barragem liberou um volume aproximado de 34 milhões de m³ de lama, contendo rejeito de mineração, provocando a destruição do subdistrito de Bento Rodrigues, localizado abaixo da barragem. Além disso, comprometeu os demais distritos, vilarejos e cidades presentes no vale do rio Gualaxo, ao entorno do rio Carmo e rio Doce, até atingir a sua foz no estado do Espírito Santo (FREITAS et al., 2016; WANDERLEY et al., 2016).

3.1.1 Desastre de Mariana

No dia cinco de novembro de 2015, o município de Mariana foi surpreendido com um dos maiores desastres socioambientais do país até então, em decorrência do rompimento da barragem de Fundão, pertencente à mineradora Samarco. O rompimento culminou na morte de 19 pessoas e na destruição dos povoados próximos a barragem, além de diversos outros impactos que se estenderam por mais de 600 km até atingir o estuário na vila de Regência no estado do Espírito Santo (ANA, 2016). Durante o percurso da lama e do rejeito, houve destruição de patrimônios históricos e arquitetônicos, hidrelétricas, obras de infraestrutura, além de desabrigar e desalojar centenas de pessoas (SALINAS, 2016).

Com a tragédia, 35 cidades de Minas Gerais e 4 pertencentes ao estado do Espírito Santo tiveram o fornecimento de água paralisado, deixando aproximadamente 1,2 milhão de pessoas sem abastecimento (LACAZ et al., 2017). Além disso, comunidades indígenas como as de Krenak (MG), Tupiniquim e Guarani (ES), também foram afetadas, culminando no descumprimento da Convenção 169 da Organização Internacional do Trabalho sobre Povos

Indígenas e Tribais (MINAS GERAIS, 2016; LACAZ et al., 2017). O rompimento também infringiu os direitos das populações rurais e ribeirinhas, arruinando as condições cotidianas de vida e a geração de renda local, em especial da agricultura familiar (WANDERLEY et al., 2016). As atividades agropecuárias representavam parte significativa do sustento da população na área rural, resultando em um prejuízo estimado de R\$ 23 milhões (FREITAS et al., 2016). Desse prejuízo, grande parte está relacionada com a degradação/contaminação do solo causada pelo depósito de rejeito.

Além dos prejuízos socioeconômicos, vários outros problemas foram observados, principalmente do ponto de vista ambiental. Houve assoreamento dos rios Carmo, Gualaxo do Norte e parte do rio Doce, atingindo faixas marginais em uma extensão de 77 km, e danificando parte da Mata Atlântica (511,08 ha), áreas de preservação permanente e curso dos rios. A maior parte das terras atingidas se localizava em áreas de baixadas (vales), que correspondiam às melhores áreas para produção agrícola e pecuária, além de unidades beneficiadoras (EMBRAPA, 2015; IBAMA, 2015).

De acordo com o relatório técnico realizado pela EMBRAPA Solos e EMBRAPA Milho e Sorgo (EMBRAPA, 2015), pouco tempo após a tragédia no município de Mariana, cerca de 1400 hectares foram atingidos. Isso pode ter comprometido a capacidade de desenvolvimento de atividades agropecuárias, pois houve degradação e erosão do solo além do depósito de uma espessa camada de lama ferruginosa sobre o solo. O relatório alerta que o rejeito pode ter comprometido a infiltração da água, o nível de matéria orgânica, fertilidade, os microrganismos do solo e a germinação de sementes, além de alterar a variabilidade genética de matas ciliares por tempo indeterminado (EMBRAPA, 2015). Além disso, a lama pode intensificar os processos erosivos, elevando a ocorrência de deslocamento de terra em períodos chuvosos, intensificando o processo de assoreamento dos rios já atingidos pelos rejeitos (FREITAS et al., 2016).

A deposição da lama também provocou a contaminação por metais. Em áreas afetadas foram identificados altos teores de óxidos de ferro, manganês e sílica, que apesar de não serem tóxicos, em altos teores são limitantes para o desenvolvimento das plantas (EMBRAPA, 2015). Também foi detectada a presença de metais pesados como arsênio (As), alumínio (Al), cobre (Cu), cromo (Cr), cádmio (Cd), além de mercúrio (Hg) e chumbo (Pb) que se encontravam entre 1.465 e 165 vezes superior ao limite permitido pela resolução CONAMA nº 357/2005, um ano após o desastre, conforme primeiro relatório da Agência Nacional das Águas (ANA 2016). Esse relatório ressalta que estes teores também podem estar relacionados com o revolvimento do solo no fundo dos rios, o que provocou a suspensão de

sedimentos contaminados de processos de mineração do passado, principalmente o Hg, muito usado por garimpeiros na extração do ouro (ANA, 2016).

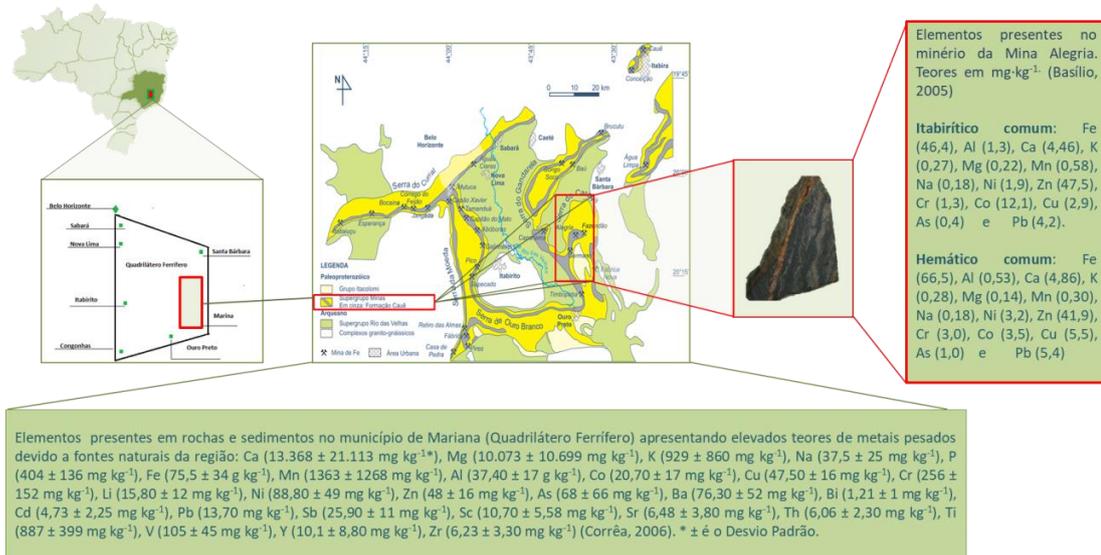
Dessa forma, a condição de vida dos agricultores, pescadores e indígenas que vivem na área afetada se encontra em risco, principalmente em relação ao uso do solo nas áreas, pois a reabilitação poderá levar muito tempo, exigindo assim, muitos esforços e pesquisas visando mitigar tais problemas (FELIPPE, 2016).

3.2 O Rejeito de Mariana

3.2.1 Minério de ferro

Os resíduos que são gerados na atividade de mineração dependem da composição mineralógica do material de origem e do minério extraído. Na região de Mariana, no Quadrilátero Ferrífero em Minas Gerais, a atividade de mineração ocorre na área do Complexo Alegria que pertence à mineradora Samarco, e está inserida na Fazenda Alegria. Essa região é formada por rochas de origem vulcânica e sedimentar, que fazem parte de uma unidade litológica denominada formação Cauê pertencente ao grupo Itabira (PEREIRA 2005). Esse grupo é formado principalmente pelo itabirito (sílica + óxido de ferro), no qual o minério de ferro se encontra principalmente nas formas de hematita, magnetita e goethita (DORR II, 1964; PEREIRA 2005). Estas formas apresentam maior teor de ferro (Fe), resultando em maior interesse para as mineradoras. Esses minerais apresentam também outros metais como Mn, Ni, Cu, Pb, Cr, etc., que podem ter sua disponibilidade alterada em decorrência do processo de moagem do minério, o que permite a quebra de estruturas rochosas, elevando a superfície de contato. Assim, esses metais podem ser concentrados no rejeito, o que potencializa o poder de contaminação do mesmo. Na Figura 1 há um resumo da composição química dos principais minerais presentes no Quadrilátero Ferrífero com ênfase nos que estão inseridos no Complexo Alegria.

Figura 1 - Composição química dos principais elementos presentes nos minerais do Quadrilátero Ferrífero com ênfase nos que estão inseridos no Complexo Alegria.



Fonte: Mapa adaptado de Lobato & Costa (2018).

A hematita é o segundo óxido de ferro mais abundante na natureza, sendo comum em solos e em rochas metamórfica (itabirito), sedimentar e magmática, principalmente em regiões tropicais (LINDSAY, 1991). Este óxido apresenta diferentes colorações de acordo com o tamanho das partículas, podendo variar de vermelho a cinza. Sua composição química é descrita pela fórmula $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, composto por aproximadamente 70% de ferro e 30% de oxigênio (DANA, 1974).

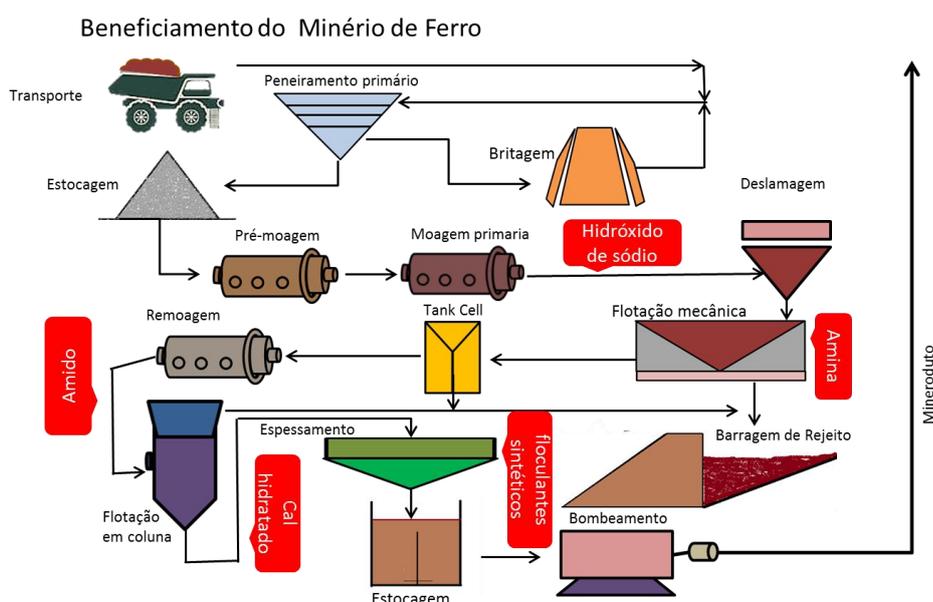
A magnetita é caracterizada por apresentar Fe^{2+} e Fe^{3+} em sua constituição química, tendo sua fórmula descrita como Fe_3O_4 , com teor de ferro variando de 20 a 50% em itabirito. Este mineral possui coloração cinza escura, sendo de fácil identificação no campo, uma vez que apresenta propriedades magnéticas (CURI & FRANZMEIER, 1987; COSTA, 2013), e também concentrações menores de elementos como Mg, Mn, Zn, Al, Ti, entre outros, em sua estrutura (DANA, 1974).

A goethita, considerada o óxido de ferro ($\alpha\text{-FeOOH}$) mais comum na natureza, é composta por aproximadamente 60% de ferro, 30% de oxigênio e 10% de água, podendo apresentar Mn em proporção superior a 5% no Quadrilátero Ferrífero, além da presença de fósforo também ser comum (GUIMARÃES et al., 2008; NASCIMENTO, 2014). Outros minerais como quartzo, caulinita e gibbsita também podem ser observados no Complexo Alegria (NASCIMENTO, 2014).

3.2.2 Formação do rejeito

A escolha do método de extração do minério de ferro está diretamente ligada ao teor deste minério nas jazidas. O método empregado pela mineradora Samarco consiste em 12 etapas (peneiramento primário, britagem primária, britagem secundária, pré-moagem, moagem primária, deslamagem, flotação mecânica, *tank cell*, remoagem, flotação e espessamento), nas quais pode ocorrer a adição de diferentes materiais que, eventualmente, irão compor o rejeito final (MAPA, 2006). Todo o processo está resumido na Figura 2.

Figura 2 - Beneficiamento do minério de ferro e as principais substâncias adicionadas ao processo.



Legenda: Esquema do beneficiamento do minério de ferro.

Fonte: Esquema adaptado de Ferreira (2014).

No processo de extração do minério de ferro, a primeira substância adicionada às rochas fragmentadas é o hidróxido de sódio. Em seguida, o material é encaminhado a outro processo no qual é adicionado a amina (éter monoamina (25%) + éter diaminas (75%)) (LUZ et al., 2010), e antes do material ir ao processo de flotação em coluna é adicionado o amido. No processo seguinte é adicionado cal hidratada, a fim de coagular a lama formada, e em seguida são adicionados floculante sintético com intuito de aumentar a sedimentação das partículas (MAPA, 2006).

Dentre os processos citados, o de flotação é um dos mais importantes na concentração do minério de ferro, pois permite a redução dos teores de sílica (MAPA, 2006). Além disso, o processo permite a recuperação de grande quantidade de ferro em minério com baixo teor, diminuindo a quantidade desse elemento nos depósitos de rejeito, o que conseqüentemente melhora o aproveitamento econômico e diminui os impactos ambientais (MAPA, 2006; RABELO, 1994). A adição da amina, embora seja necessária nesse processo, gera grande preocupação. As aminas são materiais tóxicos, que quando adicionadas em ambientes aquáticos e no solo provocam contaminação (COLLING & RIZZO, 2017). Além disso, acredita-se que essa substância seja carcinogênica e mutagênica (HAUGMO et al., 2009; RAMÍREZ et al., 2015) e ao ser submetida ao processo natural de decomposição causa a formação de nitritos e nitratos (TEODORO & LEÃO, 2004), que também atuam como substâncias carcinogênicas.

Outro fato importante no processo de flotação é a elevação do pH, mantido em torno de 9,2, a fim de proporcionar condições para dispersão do minério presente na lama (MAPA, 2006). Ao final do processo, o concentrado de minério de ferro é encaminhado através de mineroduto para o estado de Espírito Santo, na unidade Industrial Ponta Ubu, e o rejeito formado, principalmente no processo de flotação, é encaminhado para barragem de rejeito.

3.2.3 O Rejeito

Após o processo de obtenção do minério de ferro, os resíduos (rejeito) com baixo valor econômico são descartados pela mineradora. Porém, esses rejeitos podem apresentar alto poder de contaminante químico, uma vez que ocorre adição substâncias químicas na extração e ou devido a presença de metais em teores elevados nas rochas em que foi extraído o minério de ferro. O rejeito é classificado pela mineradora como rejeito fino e/ou grosso de acordo com a granulometria. Os rejeitos finos, também denominados de lama, são originados a partir do processo de floculação, composto por material extremamente fino, apresentando frações granulométricas correspondentes a silte e argila, e em alguns casos podem apresentar plasticidade (PEREIRA, 2005). Já os rejeitos grosseiros, também chamados de rejeitos granulares, contêm partículas das frações areia fina a média. Ambos os rejeitos são encaminhados à mesma barragem para decantação, sendo compostos basicamente por quartzo, hematita, goethita e óxido de alumínio (em menor proporção), quando o material de origem é o itabirito (PEREIRA, 2005).

A composição química do rejeito varia conforme a composição mineralógica do material de origem. Pires et al. (2003) estimaram a composição de um rejeito de mineração na barragem Germano em: 63,6% goethita; 24,6% hematita, 11,0% quartzo e 6,7% de caulinita. A composição física do material também é variável. Em rejeito oriundo da mineração de ferro na mina Alegria, Silva et al. (2006) observaram as seguintes frações: argila 21 g kg⁻¹, silte 122 g kg⁻¹, areia grossa 54 g kg⁻¹, areia fina 729 g kg⁻¹, com macroporosidade de 38,5% e microporosidade de 7,8%. Após o rompimento da barragem do Fundão, Silva et al. (2017) analisaram as características químicas, físicas e mineralógicas do rejeito depositado as margens do Rio Carmo, em que foi identificado um predomínio de areia e silte e baixo teor de argila, além de uma elevada densidade e baixa porosidade do rejeito. Também foi observado um pH alcalino e teores de matéria orgânica, nutrientes e CTC muito baixos. Em relação aos metais pesados disponíveis no rejeito (Zn, Cd, Cu, Pb e níquel (Ni)), estes se encontravam em teores muito baixos, com exceção para o Mn trocável.

Os efeitos do rejeito também foram observados na foz do Rio Doce no estado do Espírito Santo, sendo identificadas as concentrações (em mg kg⁻¹) de Mn (433 ± 110), Cr (63,9 ± 15,1), Zn (62,4 ± 28,4), Ni (24,7 ± 10,4), Cu (21,3 ± 4,6), Pb (21,3 ± 4,6) e cobalto (Co) (10,7 ± 4,8) (QUEIROZ et al., 2018). A deposição do rejeito provocou um enriquecimento desses metais pesados principalmente nas margens das várzeas, porém menos de 2% dos metais estavam prontamente disponíveis. Os autores, no entanto, alertam quanto à expansão da vegetação sobre o rejeito, pois pode aumentar a atividade microbiana e exsudatos radiculares, aumentando a solubilidade do ferro, ou até mesmo promover a formação de complexos organometálicos que podem resultar no aumento da biodisponibilidade dos metais pesados.

A elevação do teor de metal pesado também foi verificada por Gomes et al. (2017), ao comparar análises de metais em solos de estuários realizadas 11 dias antes da chegada do rejeito na foz do Rio Doce, com coletas realizadas em intervalos de dois dias após a chegada da lama. Os autores identificaram aumentos nas concentrações de Cr (5x), Fe (3x), Al (3x), Zn (2x) e bário (Ba) (2x).

Todavia, o rejeito de minério de ferro pode apresentar variações quanto a sua composição com passar dos anos, e a constante presença de metais pesados faz com que este material apresente propriedades prejudiciais a diversos *habitats* e à própria saúde humana e animal.

3.3 Contaminação do solo por metais pesados

A contaminação do solo tem se tornado uma preocupação cada vez maior, em decorrência do aumento das atividades antropogênicas, que acometem grandes extensões de terra, contaminando com elementos metálicos, organometálicos, radioativos e compostos orgânicos (xenobióticos). Esses elementos em determinadas concentrações (acima do limite recomendado) oferecem riscos ambientais, afetando a vegetação, os organismos e a qualidade da água superficial ou subterrânea, além de oferecer perigo à saúde humana (ACCIOLY & SIQUEIRA, 2000).

Os metais pesados são encontrados no solo de forma natural, fazendo parte do material de origem ou de minerais secundários, podendo estar precipitados com outros compostos, adsorvidos em coloides do solo, dissolvidos na solução do solo, ou incorporados em plantas, microrganismos e animais (SCHMITT & STICHER 1991). As concentrações naturais desses elementos no solo podem ser modificadas através de práticas como aplicação de insumos agrícolas e biossólidos, queima de combustível fóssil, indústrias químicas, metalúrgicas, eletrônicas e depósitos de resíduos (caça, pesca, esporte) (ADRIANO, 1986; ALLOWAY, 1995). Além disso, a atividade de mineração também gera uma grande quantidade de resíduo com metais disponíveis, que quando não armazenado de forma correta pode gerar sérios problemas ambientais, e à saúde humana e animal.

A presença de metais no solo é avaliada com base no material de origem, onde um solo é considerado contaminado quando a concentração de um determinado elemento químico está acima das condições naturais esperadas, o que torna importante a determinação das quantidades totais e formas de biodisponibilidade do elemento no solo. Essas informações facilitam identificação dos níveis de contaminação e estratégias de remediação (ACCIOLY & SIQUEIRA, 2000).

Órgãos regulamentadores estabelecem níveis adequados de metal pesado em solo e água, com a finalidade de subsidiar ações de controle e prevenção em áreas susceptíveis à contaminação (CETESB, 2014; CONAMA, 2009). Além disso, muitas pesquisas são realizadas com intuito de analisar a interferência desses elementos no funcionamento e biodiversidade do ecossistema solo (SCHMITT & STICHER 1991; SIQUEIRA, 2000; GUILHERME et al., 2005; ANDRADE et al., 2009). Pesquisas envolvendo principalmente a análise de risco são de grande importância na minimização dos impactos causados a humanos expostos a estes poluentes (GUILHERME et al., 2005).

Os principais elementos químicos que são considerados poluidores do solo são: As, berílio (Be), Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn (GUILHERME et al., 2005). Destes, Cd, Cu, Zn e Pb apresentam riscos consideráveis devido ao seu potencial de bioacumulação e toxicidade (CHANG et al., 1984; TILLER, 1989; GUILHERME et al., 2005). Adicionalmente, a mobilidade dos metais no solo potencializa sua absorção e bioacumulação, sendo variável para cada elemento, devido às suas configurações eletrônicas, o que determina seu raio iônico e capacidade de doar ou receber elétrons (McBRIDE, 1989). Por exemplo, o Zn, Mn, Ni e Cd são mais móveis no solo, já Cr, Cu e Pb apresentam menor mobilidade (FONTES et al., 1993; MATOS, 1995).

Os diferentes comportamentos desses metais no solo e sua biodisponibilidade também dependem, principalmente, das propriedades químicas, físicas e biológicas do solo, e das interações que ocorrem entre diferentes fatores (pH, textura, tipo de argila, potencial redox, competição por sítios de adsorção, matéria orgânica, reações de complexação, temperatura e atividade microbiana) (BERTONCINI & MATTIAZZO, 1999).

3.3.1 Fatores envolvidos na disponibilidade de metais pesados no solo

O efeito tóxico por metais pesados está ligado a várias reações químicas e atributos do solo, como teor de matéria orgânica e CTC, que influenciam na disponibilidade desses elementos na solução do solo e nas formas trocáveis (ALLOWAY, 1995). Os processos químicos mais importantes na disponibilidade dos metais pesados no solo são os relacionados à adsorção e dessorção (BRUMMER, 1986). A adsorção consiste na retenção de um dado elemento ou substância na interface entre a fase sólida e a solução do solo, que reage a diferentes concentrações de íons e complexos metálicos na solução do solo (BRUMMER, 1986). Essa ligação pode ocorrer através de dois mecanismos, adsorção não específica e adsorção específica (ALLOWAY, 1995; FERREIRA et al., 2001).

A adsorção não específica ocorre como resultado da ação de força eletrostática entre cargas negativas presentes na superfície dos coloides do solo e os cátions metálicos presentes na solução do solo (ALLOWAY, 1995). Essa adsorção, também chamada de complexo de esfera externa, apresenta características importantes como a alta reversibilidade. Já a adsorção específica envolve ligações de elevada afinidade, por meio de ligações iônicas ou covalentes entre a superfície dos coloides e os elementos (ANDRADE, 2009). Essas relações, na maioria das vezes, possuem seletividade quanto ao íon, em razão do raio iônico hidratado dos cátions e sua valência. Dessa maneira, um íon com maior raio iônico é retido mais fracamente na

parede dos coloides, ao passo que, um de menor raio fica mais perto da superfície, sendo assim, mais fortemente retido. Esses raios iônicos também influenciam a permanência ou não da água de solvatação que envolve o metal e que permanece entre os grupos funcionais e o metal. Em relação à valência, quanto maior, mais forte será a energia de ligação, sendo o hidrogênio uma exceção a esta regra (GAST, 1979; FERREIRA et al., 2001).

Adicionalmente, essas ligações são influenciadas pelo pH, uma vez que quanto menor o seu valor, menor será a carga líquida negativa dos coloides do solo e menor sua capacidade adsorptiva dos metais pesados (BRUMMER, 1986). Nesse sentido, a teor e tipos de argilominerais e matéria orgânica do solo (MOS) são fatores importantes para a capacidade máxima de adsorção de um solo. Em solos tropicais, os óxidos de ferro, alumínio e manganês são os principais responsáveis pela adsorção dos metais pesados (KEENEY, 1979; BRUMMER, 1986; UREN, 1992). Os metais como Pb, Cu e prata (Ag) apresentam mobilidade moderada no solo em decorrência da formação de ligação forte e de baixa reversibilidade nos coloides, no entanto, a maior retenção aumenta a permanência desses metais no solo (HAYES & TRAINA, 1998).

A complexação dos metais na matéria orgânica do solo (M.O) é capaz de reduzir a sua mobilidade, adsorvendo esses elementos químicos em compostos orgânicos formados por distintos materiais e em diferentes estágios de decomposição (GRIFFITH & SCHNITZER, 1975). A matéria orgânica trata-se de um material complexo, pode ser dividida em substâncias húmicas e não húmicas, com diferentes capacidades de complexação dos metais pesados (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1984). Essas substâncias são compostas por grande quantidade de grupos funcionais, capazes de se ligarem a íons e formando complexos organometálicos, diminuindo a disponibilidade de metais pesados no solo (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1984). Analisando a influência da matéria orgânica na solubilidade de Cu, Zn, Cd e Pb, em solos fortemente ácidos, as substâncias húmicas diminuem as concentrações desses metais na solução do solo na ordem de $Cu > Zn > Cd > Pb$. Concomitantemente, em reações nos solos alcalinos, esses elementos são mobilizados na mesma ordem por substâncias orgânicas solúveis, principalmente quando adicionado material vegetal em processo inicial de decomposição (BRÜMMER & HERMS, 1983).

Em contrapartida, a dessorção ocorre pela liberação de metais ligados à superfície dos coloides para a solução do solo, sendo responsável pela sua disponibilidade para as plantas. O processo de dessorção dos metais no solo é dependente da quantidade do elemento na solução do solo, da temperatura, da quantidade de metal adicionada ao solo, do tempo de contato e do pH (GAO et al., 2003).

3.3.2 pH

O pH é considerado um dos atributos do solo mais importantes na disponibilidade dos metais. O aumento da concentração de íons de H^+ resulta na competição deste com os metais catiônicos pelos sítios de troca, elevando a disponibilidade dos metais no solo (McBRIDE, 1989). Por outro lado, o aumento do pH diminui a disponibilidade, pois as cargas negativas oriundas do processo de desprotonação dos componentes do solo tendem a ser balanceada pelos metais (IMPELLITTERI et al., 2001). A ampliação do número de sítios de ligação com carga negativa no solo, a partir da elevação do pH, é o que promove o aumento da CTC, o que aumenta a adsorção de metais catiônicos (SPOSITO, 2008). Além disso, com o pH elevado ocorre a formação de precipitados insolúveis como carbonatos, hidróxidos e complexos orgânicos, capazes de diminuir a disponibilidade de alguns metais pesados. Como exemplo disso, pode-se citar a formação de $CdCO_3$, sendo este o principal responsável pelo controle da solubilidade de Cd em pH alto (ALLOWAY, 1995).

A solubilidade de Cr também é fortemente controlada pela formação de precipitado, a partir de sua ligação com carbonato, em valores de pH acima de 5,5 (McGRANTH, 1995). Já o Pb, considerado um dos metais menos móveis no solo em condição de pH elevado, também pode precipitar com carbonato, hidróxidos e fosfatos ou ainda ser adsorvido pela matéria orgânica (McBRIDE, 1994). O aumento do pH de 4,5 para 6,5 pode causar uma elevação da adsorção do Pb em até 16,7 vezes, mas a quantidade adsorvida se diferencia em relação ao tipo do solo, principalmente os que apresentam maior teor de óxido de ferro, que tem maior afinidade por Pb (PIERANGELI et al., 2001). Adicionalmente, o Ni e Zn apresentam formas trocáveis e solúveis em pH ácido pela redução das ligações com a matéria orgânica e óxidos (McBRIDE, 1994). A diminuição de uma unidade do pH pode elevar em até 100 vezes a disponibilidade de metais catiônicos bivalentes (LINDSAY, 1978).

Portanto, a disponibilidade de metais pesados no solo é governada por uma série de fatores no solo, sendo uma variável importante para a determinação dos riscos ecossistêmicos associados a eles. Nesse sentido, uma das principais preocupações está relacionada à entrada desses elementos na cadeia alimentar, pelo consumo de plantas.

3.3.3 Acúmulo de metais pesados em plantas

O acúmulo dos metais pesados nos tecidos das plantas depende da disponibilidade, pois quanto maior a quantidade desses elementos na solução do solo, maior poderá ser sua concentração na raiz e parte aérea (MARQUES et al., 2000). Além disso, o acúmulo desses elementos é variável conforme os órgãos da planta e as diferentes espécies vegetais (PORTO, 1986; MENGEL & KIRKBY, 1987).

Os elementos como Mn, Ni e Zn são encontrados relativamente uniformes nas raízes e partes aéreas das plantas, ao passo que Co, Cu, molibdênio (Mo) e Cd apresentam-se em maiores concentrações nas raízes e em moderadas quantidades na parte aérea (ADRIANO, 1986). Adicionalmente, o Cr, Pb, Ag, Ti e vanádio (V) concentram-se principalmente nas raízes com pouca distribuição na parte aérea (ADRIANO, 1986). No entanto, o padrão de distribuição pode sofrer modificações em decorrência da espécie vegetal e da quantidade do elemento presente na solução do solo.

Em um dos primeiros estudos realizados em áreas atingidas pela lama da Samarco em Mariana foi observado que o arroz cultivado em solo contendo 50% de rejeito, apresentou pequeno acúmulo de elementos tóxicos nos grãos (As, Cd, Hg e Pb), enquanto que a mobilidade de elementos nas raízes ocorreu na ordem $Cd > Cu > Zn > As > Mn$, tendo maior acúmulo nas raízes do que na parte aérea (ANDRADE et al., 2018). Também foram encontrados níveis tóxicos de Fe para cultura do arroz, porém sem sintomas de toxidez (ANDRADE et al., 2018).

Os níveis de toxidez por metais nas plantas são variáveis conforme a espécies, que podem tolerar determinadas concentrações de acordo com os mecanismos de defesa da espécie vegetal. Os sintomas de toxidez podem ser verificados conforme o metal e tipo de cultura. Para o Cd, as raízes de rabanete apresentaram menor desenvolvimento radicular e praticamente nenhum crescimento da parte aérea em relação ao milho (SOUZA, 2003).

A manifestação de toxidez pelas plantas por metais pesados pode ocorrer em concentrações superiores aos níveis permitidos para os seres humanos (VINHAL-FREITAS et al., 2010). As concentrações de metais pesados em partes comestíveis das plantas e os níveis permitidos para ingestão humana e animal são controlados por órgãos regulamentadores. De acordo com a resolução RDC N° 42, do Ministério da Saúde, o limite máximo de As permitido em hortaliças de folha, leguminosas, tubérculos e cereais são 0,30, 0,10, 0,20 e 0,30 $mg\ kg^{-1}$ respectivamente. Já para Pb e Cd os valores permitidos em leguminosa e tubérculos é o mesmo (0,10 $mg\ kg^{-1}$), e diferem em relação a folhas (0,30 e 0,20 $mg\ kg^{-1}$) e cereais (0,20 e 0,10 $mg\ kg^{-1}$) (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2013). Os metais pesados podem apresentar efeito cumulativo nos seres humanos, o que pode acarretar em intoxicações crônicas, problemas

cardíacos e respiratórios, cânceres, alergias, entre outros (CASSARET & DOULL'S, 1986). Assim, os níveis dos elementos químicos que são prejudiciais à saúde nos alimentos devem permanecer abaixo do limite recomendado (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2013).

4 MATERIAL E MÉTODOS

O estudo foi realizado no Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras (UFLA), Lavras-MG, Brasil. As amostras de rejeito utilizadas foram oriundas de uma área atingida pelo rompimento da barragem de Fundão, em Mariana - MG. No primeiro estudo, foi avaliada a disponibilidade dos metais pesados presentes no rejeito por diferentes métodos de extração, em diferentes valores de pH. No segundo estudo, foram avaliadas a disponibilidade e a capacidade de absorção, translocação e acúmulo de metais pesados em quatro espécies de plantas, com diferentes partes comestíveis (folhosa, tuberosa, frutífera e granífera), destinadas ao consumo humano e animal.

4.1 Área de estudo

A coleta do rejeito foi realizada em 19 de fevereiro de 2019 em uma área atingida pelo rompimento da barragem, na qual a vegetação natural foi totalmente recoberta pelo rejeito a uma profundidade superior a 1 metro. Na época da coleta, essa área apresentava-se revegetada com plantas de pequeno porte (*Cynodon dactylan*, *Cajanus cajan*, *Neonotomia wightii* e *Mimosa sp*), que foram introduzidas pela Fundação RENOVA com o intuito de atenuar o efeito do rejeito naquele ambiente. Esta área se encontra às margens do Rio Gualaxo do Norte, no subdistrito de Paracatu de Baixo (Figura 3), (20°16'24.01''S 43°12'05.25''O). Foram coletados aproximadamente 200 kg de rejeito, que foi acondicionado em sacos identificados. Também foi realizada a coleta de amostras de um solo em área que não foi atingida pelo rejeito, como uma amostra de referência. As amostras de solo foram encaminhadas ao Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras – UFLA, para condução dos experimentos.

Figura 3 - Vista aérea da área de coleta do rejeito e solo próximo ao Rio Gualaxo do Norte.



Legenda: A seta em azul representa a extensão da área impactada pelo rejeito. O ponto amarelo representa o local da coleta da amostra de rejeito, já o ponto vermelho representa o local da coleta da amostra de solo de referência.

Fonte: Google Earth (acesso em 11. Jan.2020).

4.2 Estudo I - Disponibilidade de metais pesados em diferentes faixas de pH em área impactada por rejeito de mineração de Ferro

4.2.1 Ensaio experimental: Acidificação

No Estudo 1 foi conduzido um ensaio experimental com o intuito de avaliar a alteração do pH do rejeito a partir da utilização de ácido nítrico (HNO_3). Foram utilizadas concentrações crescentes de HNO_3 para atingir os valores de pH entre 7,0 e 2,0. Com os resultados, foram identificadas as doses adequadas de ácido para a obtenção de valores de pH desejados (2,0; 3,0; 4,0; 5,0; e 6,0), que foram utilizados para a realização da curva de incubação. Essa curva permitiu determinar a disponibilidade dos metais pesados em valores decrescentes de pH.

4.2.2 Capacidade de retenção de água

Antes da aplicação das doses de HNO_3 no ensaio experimental, foi determinada a capacidade de retenção de água (CRA) do rejeito e do solo de referência. A CRA foi avaliada por meio da pesagem de 50 g de rejeito/solo, previamente seco e peneirado, acondicionado em funil de vidro com filtro de papel de filtragem lenta. Em seguida, foi adicionado ao funil, 100 mL de água, de modo gradual. Após a percolação da água foi calculada a CRA de acordo com a equação 1.

$$CRA = \frac{(100 - \text{volume de água drenada no funil})}{50 \text{ g solo seco ou rejeito seco}} \quad \text{Eq. 1}$$

A CRA obtida para o rejeito foi de 313 mL kg^{-1} , na qual 70% da CRA do rejeito consistiram em $219,1 \text{ mL kg}^{-1}$. Para o solo foi alcançado o valor de 350 mL kg^{-1} a 70% da CRA.

4.2.3 Determinação da dose de HNO_3

A acidificação das amostras de rejeito no teste preliminar foi realizada através de incubação, conforme proposto por Domingues (2009). Foram utilizadas 100 g de rejeito previamente seco e peneirado em peneira de 2 mm de abertura. Com base na CTC do rejeito ($23,1 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$) e sua densidade ($1,62 \text{ kg dm}^{-3}$), calculou-se a quantidade de íons H^+ (mmol kg^{-1}) ($[\text{H}^+]$) necessária para saturar a CTC do rejeito (Equações 2 e 3). Em seguida, foi calculada a concentração da solução de ácido nítrico (mmol L^{-1}) ($[\text{HNO}_3]$) necessária para suprir a quantidade de íons H^+ da massa de rejeito (100 g) utilizada na incubação (Equação 4). As soluções de HNO_3 adicionadas ao rejeito para incubação foram correspondentes a 0,25; 0,50; 1; 2 e 3 vezes a CTC do rejeito, conforme Tabela 1, a partir de 70% da CRA do rejeito

$$CTC \text{ mmol kg}^{-1} = \frac{(CTC \text{ do rejeito} \times 1 \text{ kg})}{\text{densidade da amostra}} \quad \text{Eq. 2}$$

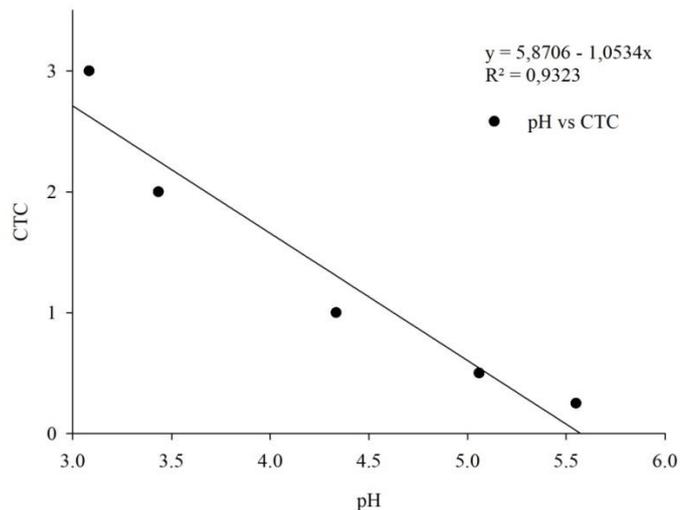
$$[\text{H}^+] = CTC \text{ mmol kg}^{-1} \times (0,25; 0,50; 1,0; 2,0; \text{ e } 3,0) \quad \text{Eq. 3}$$

$$[\text{HNO}_3] = \frac{([\text{H}^+] \text{ em } 100 \text{ g}^{-1} \text{ de rejeito} \times 1000 \text{ mL})}{\text{CRA (70\%)}} \quad \text{Eq. 4}$$

A incubação foi realizada utilizando-se potes plásticos de 200 mL. Foram realizadas 5 repetições para cada concentração de HNO_3 e o rejeito foi mantido úmido (70% CRA) durante todo o período de condução do teste (30 dias). As análises de pH foram realizadas a cada 10 dias por um período de 30 dias.

A partir das análises de pH, foi obtida uma curva correlacionando os valores de CTC e pH, cuja equação forneceu os valores de CTC necessários para atingir determinados pHs, (Figura 4), e as concentrações de HNO_3 necessárias, conforme Domingues (2009). Além disso, o pH 5,0 foi selecionado para ser utilizado no Estudo 2 a fim de atender as necessidades das culturas e por apresentar proximidade com o pH do solo referência (pH 5,2 em água). Após o período de incubação do teste preliminar, uma amostra de cada tratamento foi encaminhada para análise dos teores disponíveis de elementos (As, Cr, Cu, Fe, Mn, Na, Ni, P) em extrator Mehlich-1 (MEHLICH, 1953).

Figura 4 - Curva de variação do pH conforme alteração da CTC com a adição de ácido nítrico.



Fonte: Da autora (Laboratório de Biologia, Microbiologia e Processos Microbianos do Solo da UFLA), 2020

Tabela 1 - Concentrações de soluções de HNO₃ correspondentes a diferentes valores de CTC.

	Quantidade de H ⁺ mmol kg ⁻¹	Quantidade de H ⁺ mmol kg ⁻¹	Concentração da solução de HNO ₃ mmol L ⁻¹	pH atingido
0,25 CTC	3,56	0,35	16,27	5,55
0,50 CTC	7,13	0,71	32,54	5,06
1,00 CTC	14,26	1,42	65,08	4,33
2,00 CTC	28,52	2,85	130,16	3,43
3,00 CTC	42,77	4,28	195,24	3,08

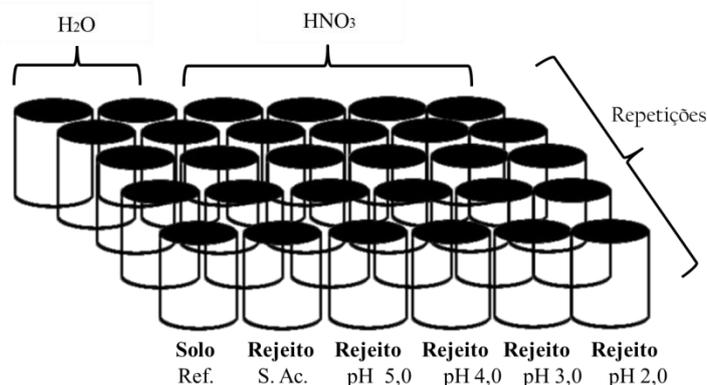
Fonte: Da autora (Laboratório de Biologia, Microbiologia e Processos Microbianos do Solo da UFLA), 2020.

4.2.4 Incubação

A avaliação da disponibilidade dos metais pesados em valores decrescentes de pH foi realizada por meio do experimento com curva de incubação em casa de vegetação. O delineamento experimental utilizado foi inteiramente casualizado, com cinco tratamentos, correspondentes aos valores de pH (2; 3; 4; 5; e 6), além de uma testemunha (solo referência), com cinco repetições (Figura 5).

Em todos os tratamentos, o rejeito foi homogeneizado e peneirado em peneira de 2 mm de abertura. Em seguida, foi adicionada em vasos contendo 1,0 kg de rejeito, uma solução de HNO₃, em um volume correspondente a 70% da CRA do rejeito, com a concentração estipulada para cada tratamento, a partir dos resultados do teste preliminar. Para a testemunha, foi adicionada no solo apenas água destilada em um volume correspondente a 70% CRA.

Figura 5 - Esquema da montagem da incubação do rejeito com diferentes valores de pH.



Fonte: Da autora (Laboratório de Biologia, Microbiologia e Processos Microbianos do Solo da UFLA), 2020.

Após 30 dias de incubação, foi aferido o pH de todos os tratamentos e uma amostra de cada vaso foi coletada. As amostras foram secas e moídas para determinação da concentração de metais pesados por Mehlich-1 (MEHLICH, 1953), Mehlich-3 (MEHLICH, 1984), água (CARVALHO, 2007; NASCIMENTO et al., 2014), ácido dietileno-triaminopentacético (DTPA) (RAIJ et al., 2001) e USEPA 3051a (USEPA, 1998). Com os resultados foi elaborada uma curva de disponibilidade de metais pesados em relação ao pH.

4.3 Estudo II – Disponibilidade, absorção e acumulação de metais em plantas cultivadas em rejeito de mineração de ferro

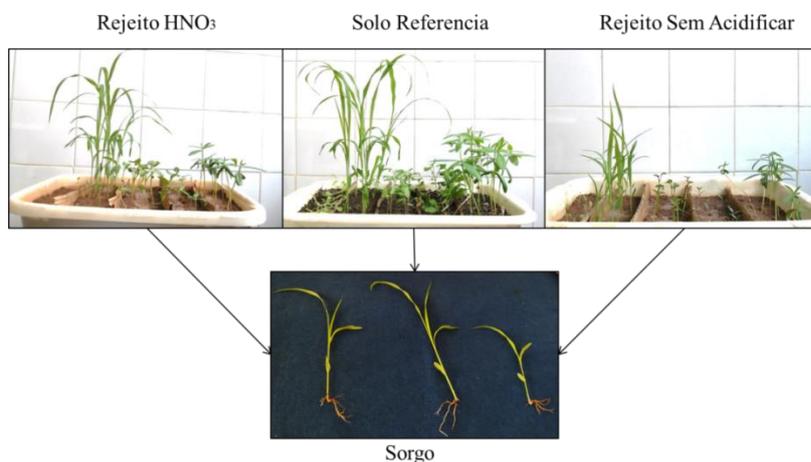
4.3.1 Teste de germinação

Inicialmente, foram avaliadas as viabilidades das sementes de alface (*Lactuca sativa*), rabanete (*Raphanus sativus* L), sorgo (*Sorghum bicolor*), crotalária (*Crotalaria juncea*) e tomate (*Solanum lycopersicum*), utilizadas no presente estudo, realizando-se teste de germinação. O teste consistiu na adição de 10 sementes de cada espécie vegetal sobre papel humedecido em placas de Petri. As placas foram colocadas em ambiente fechado em temperatura ambiente. Após 48 horas, o número de sementes germinadas foi contabilizado.

4.3.2 Efeito do rejeito sobre a emergência de plantas

Após o teste de germinação, foi realizada a avaliação da viabilidade de desenvolvimento das sementes em rejeito, sendo conduzido estudo de emergência das sementes e sobrevivência das plântulas em solo referência (Solo ref.), no rejeito (Sem ácido) e rejeito acidificado a pH 5 (com ácido) (Figura 12). Foram adicionados 2,0 kg de solo ou rejeito em cada bandeja, com posterior umedecimento a 70% capacidade de campo, seguido de incubação por uma semana. O solo e o rejeito foram separados em 5 compartimentos em todas as bandejas, onde cada porção recebeu 15 sementes de cada espécie. Durante 20 dias, foi contabilizada diariamente a emergência das sementes e sobrevivência das plântulas. Ao final, todas as plântulas foram coletadas, lavadas e colocadas em estufa a 60°C até atingir peso constante, quando a matéria seca foi determinada.

Figura 6 - Teste de emergência com crotalária, sorgo, rabanete, alface e tomate em rejeito, rejeito acidificado e solo referência.



Legenda: Em destaque, sorgo após 20 dias de cultivo.

Fonte: Da autora (Laboratório de Biologia, Microbiologia e Processos Microbianos do Solo da UFLA), 2020.

A partir dos resultados de emergência, foi observada a viabilidade do crescimento inicial das culturas. Essas informações foram utilizadas para a instalação do experimento de avaliação de disponibilidade, absorção e acumulação de metais em plantas, em casa de vegetação. Assim, devido à emergência reduzida do tomate e alface em rejeito acidificado no teste de viabilidade, como será discutido mais à frente (Item 5.3.1, Figuras 12 e 13), optou-se pela utilização de plântulas de alface e tomates germinadas em bandejas de espuma fenólica, por um período de 7 dias, para a implantação do experimento.

4.3.3 Acumulação de metais em plantas

O experimento de disponibilidade, absorção e acumulação de metais em plantas foi conduzido em casa de vegetação do Departamento de Ciência do Solo (DCS) – UFLA, no período de junho a outubro de 2019. O delineamento utilizado foi inteiramente casualizado, com 3 tipos de substrato (rejeito sem ácido, rejeito com ácido e solo referência), 4 espécies vegetais (alface, rabanete, sorgo e tomate) e 5 repetições. Nesse experimento, optou-se por não utilizar a crotalária, por se tratar de uma planta destinada à adubação verde e não à alimentação humana ou animal.

A obtenção do tratamento de rejeito acidificado foi por meio da aplicação de $0,0391 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 em cada vaso, contendo 2 kg de rejeito. A adubação foi realizada conforme Malavolta (1981), de modo a atender as necessidades básicas das culturas. Para o tratamento

de rejeito acidificado com HNO_3 , uma dose reduzida de N foi aplicada a fim de garantir uma dose similar de N para todos os tratamentos. Também se optou por não realizar a correção da acidez em nenhum dos tratamentos.

Na implantação do experimento, foram utilizadas 10 sementes de sorgo e rabanete e 5 plântulas (mudas) de alface e tomate em cada vaso. Após o estabelecimento das plantas (2 semanas), foi realizado o desbaste, mantendo-se apenas uma planta por vaso. Durante todo o experimento, foi realizada a irrigação de modo a manter a CRA entre 70 a 40%. Os vasos foram mantidos em casa de vegetação por períodos específicos conforme o ciclo da cultura (alface, rabanete e tomate) ou conforme o aporte do vaso de 2 kg para o desenvolvimento da cultura (sorgo). Após desenvolvimento do rabanete (51 dias), alface (56 dias), sorgo (80 dias) e tomate (99 dias), foram analisados massa fresca do tubérculo (rabanete) e fruto (tomate), matéria seca de tubérculo e fruto, matéria seca da parte aérea (MSPA), matéria seca da raiz (MSR), bem como quantificado o número de frutos por planta (tomate). Amostras da matéria seca das folhas, raízes, frutos e tubérculos foram selecionadas para determinação da concentração de metais pesados (Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn), através da metodologia USEPA 3051 A (USEPA 1998).

4.4 Análises Laboratoriais

4.4.1 Análises de caracterização

As amostras de rejeito e solo referência coletadas para realização dos estudos 1 e 2 foram submetidas a caracterização química, física e mineralógica descritas a seguir.

4.4.1.1 Caracterização química

As amostras do rejeito coletadas em campo foram encaminhadas para análise de rotina no laboratório de fertilidade e física do solo do Departamento de Ciência do Solo-DCS, para caracterização do material. Para determinação da composição química, foi determinados pH em água; teores de matéria orgânica do solo (MOS), P, Na, K, Fe, Zn, Mn, Ni, Cr, Cd, Pb, Cu, Fe e As extraídos com Mehlich-1; Ca, Mg e Al extraídos com KCL 1 mol L^{-1} ; H + Al: acidez potencial pelo método de SMP; T (CTC – capacidade de troca de cátions a pH 7) determinado de forma indireta, pela soma das bases; nitrogênio total determinado pelo método de Kjeldahl

por destilação a vapor; matéria orgânica através da oxidação com $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 4 N + H_2SO_4 10 N; e S em extrator de fosfato monocálcio em ácido acético. Os resultados da caracterização química são apresentados na Tabela 2.

4.4.1.2 Caracterização física

A quantificação e distribuição por tamanho das partículas foi realizada por meio do método granulométrico, determinando a concentração de areia, silte e argila (TEIXEIRA et al., 2017). A umidade atual foi determinada em laboratório após coleta e manutenção das amostras nas condições de campo. As amostras foram pesadas antes e após secagem em estufa, sendo, por diferença, obtida a umidade. A umidade residual também seguiu o mesmo princípio, sendo obtida por diferença entre a mesma amostra seca em estufa a 40°C e a 105°C. A densidade de partícula foi obtida pelo método do balão volumétrico, que se baseia na aquisição da massa por pesagem e a determinação de seu volume por meio de diferença entre o volume necessário para preencher um determinado recipiente calibrado e vazio e o volume necessário para preencher o mesmo recipiente contendo amostra seca (20 g) (TEIXEIRA et al., 2017). Os resultados da caracterização física são apresentados na Tabela 3.

4.4.1.3 Caracterização mineralógica

A caracterização mineralógica dos argilominerais e de outros componentes cristalinos presentes nas frações mais finas dos solos, como silte e argila, foi por meio da técnica de difratometria de raios-X (DRX) (Figura 7). A identificação dos constituintes cristalinos tem como base a natureza regular das redes cristalinas presentes nos minerais, associada à propriedade dos raios-X de se difratarem em fase, sem que ocorra alteração do comprimento de onda, após incidirem sobre os planos cristalinos em um determinado ângulo (RESENDE et al., 2005).

4.4.2 Análise de pH

Avaliação do pH em água foi realizada com uma amostra de 10 g de rejeito/solo, adicionado a um béquer de 100 mL, ao qual foram acrescentados 50 mL de água destilada, sendo esta homogeneizada com o auxílio de bastão de vidro por 1 minuto. Em seguida, com o

uso de um pHmetro de bancada, foi aferido o pH. Também foi realizada análise de pH em CaCl_2 a 0,01M (RAIJ & QUAGGIO, 1983).

4.4.3 Determinação dos teores totais e disponíveis de metais no solo

Após o término da incubação e do cultivo das espécies vegetais, amostras de solo e rejeito foram coletadas, secas ao ar e passadas em peneiras de 2mm de abertura para obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA). Em seguida, as amostras foram submetidas a análise por diferentes extratores:

a) Água:

Foram adicionadas 5 g de TFSA em tubos Falcon 50 mL e acrescentado 25 mL de água Milli-Q. Realizou-se a agitação por um período de 2 horas em agitador horizontal (220 rpm), depois o material foi mantido 16 horas em repouso, e procedeu-se a centrifugação a 10.000 rpm durante 10 minutos. Ao final, o extrato foi filtrado com papel de filtro quantitativo de filtração média (CARVALHO, 2007; NASCIMENTO et al., 2014).

b) Ácido dietileno-triaminopentacético (DTPA):

Em tubos Falcon de 50 mL foram adicionados 10 g de TFSA e 20 mL da solução extratora, constituída por $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de DTPA, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TEA (trietanolamina) e $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de CaCl_2 . A solução foi agitada em agitador horizontal (220 rpm) por 2 horas e o extrato foi filtrado por 16 horas com papel de filtro quantitativo de filtração média (LINDSAY & NORVELL, 1978).

c) Mehlich-1:

Com auxílio de um cachimbo foram vertidos 10 dm^3 de TFSA em erlenmeyer de 125 mL, ao qual foram adicionados 100 mL da solução extratora, constituída por $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 + $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl. A solução foi agitada por 5 minutos em agitador horizontal (220 rpm) (MEHLICH, 1953). O extrato permaneceu em repouso por 16 horas para decantação e, em seguida, o sobrenadante foi pipetado e adicionado ao tubo Falcon (SILVA, 1999)

d) Mehlich-3:

Foram adicionados 2,5 g de TFSA em Falcon de 50 mL e 25 mL da solução extratora, constituída por CH_3COOH $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, NH_4NO_3 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$, NH_4F $0,015 \text{ mol L}^{-1}$, HNO_3 $0,013 \text{ mol L}^{-1}$, EDTA $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ (MEHLICH, 1984). Em seguida, o conjunto foi agitado durante 5 minutos em agitador horizontal (220 rpm) e o extrato foi filtrado por 16 horas com papel de filtro quantitativo de filtração média.

e) USEPA 3051A:

Foram adicionadas aproximadamente 0,7 g de TFSA em um gral, a qual foi triturada com auxílio de pistilo de ágata, seguido de tamisagem em peneira de nylon de 0,15 mm de abertura. Na sequência, 0,5 g do material foram adicionadas em tubo de Teflon[®], que foi hermeticamente fechado e levado a forno digestor de micro-ondas, conforme preconizado pelo método 3051A da USEPA (2007). Cada bateria foi constituída por 24 tubos, aquecidos a 175°C a uma pressão de 0,76 Mpa por 10 minutos.

4.4.3 Matéria seca da parte aérea

Ao final do ciclo de desenvolvimento das culturas, as plantas foram separadas em parte aérea, fruto, tubérculos e raízes. Em seguida, todas essas partes foram acondicionadas em sacos de papel e secas em estufa com circulação forçada de ar à temperatura entre 65 e 70°C , até massa constante. Após secagem, as plantas foram moídas em moinho do tipo Wiley ou batelada e acondicionadas em sacos plásticos.

4.4.4 Concentração e acúmulo de metais no tecido das plantas

A determinação de metais na parte aérea, raízes e frutos das plantas cultivadas foi realizada de acordo com o método 3051A da USEPA (1998), seguindo um procedimento similar ao descrito no item 4.4.3. Utilizou-se de 0,2 a 0,5 g de material vegetal triturado em moinho do tipo Wiley, ou do tipo batelada para plantas com menor quantidade de material vegetal. Todas as massas foram registradas, a fim de garantir a adequada conversão da concentração de metais ao final da análise, como recomendado pelo método USEPA.

As concentrações de elementos químicos, com exceção do As, foram determinadas por espectrofotometria de emissão por plasma induzido de argônio (ICP – OES). O arsênio foi determinado em espectrofotômetro de absorção atômica.

O acúmulo de metais no tecido vegetal das plantas foi calculado multiplicando-se a concentração do elemento nos distintos órgãos das plantas pela matéria seca do respectivo órgão.

4.4.5 Análises Estatística

Os valores de pH, teores de metais no solo e nos diferentes órgãos das plantas, além dos valores de matéria seca obtidos em cada substrato (solo referência, rejeito e rejeito acidificado) foram submetidos a análise de variância (ANOVA), $p < 0,05$, quando os pressupostos de normalidade, homoscedasticidade e independência dos resíduos foram atendidos. Quando não atendidos os pressupostos da ANOVA, foi realizada a transformação raiz quadrada ou logarítmica dos dados. Após verificar a significância, as médias foram comparadas pelo teste de Tukey ($p < 0,05$) pelo pacote Agricolae (MENDIBURU, 2019). Os teores de metais em diferentes faixas de pH no ensaio preliminar e no experimento com incubação que apresentaram diferença estatística (ANOVA, $p < 0,05$) foram submetidos a análise de regressão ($p < 0,05$). As análises estatísticas foram realizadas nos softwares SISVAR (FERREIRA, 2008) e R versão 3.5.3 (R Development Core Team, 2019).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização do rejeito e solo

As análises químicas do rejeito utilizado nos estudos 1 e 2 revelaram um pH próximo a neutralidade (Tabela 2). No entanto, considerando os valores dos solos tropicais o valor de pH do rejeito pode ser considerado alto (alcalino). Paralelamente, foi verificado que o solo referência apresentou acidez média.

Tabela 2 - Caracterização química do solo referência e rejeito coletados as margens do Rio Gualaxo do Norte.

Atributos	Unidade	Áreas	
		Rejeito	Solo referência
pH em água		7,23	5,33
N	g kg ⁻¹	0,66	2,52
K disponível	mg dm ⁻³	41,41	104,20
P disponível	mg dm ⁻³	5,50	1,50
Na trocável	mg dm ⁻³	31,23	2,27
Ca trocável	cmol _c dm ⁻³	1,52	6,57
Mg trocável	cmol _c dm ⁻³	0,10	0,55
Al	cmol _c dm ⁻³	0,03	0,32
H+Al	cmol _c dm ⁻³	0,84	3,54
SB	cmol _c dm ⁻³	1,72	2,46
t	cmol _c dm ⁻³	1,75	2,77
T	cmol _c dm ⁻³	2,56	6,00
V	%	67,29	41,02
m	%	1,71	11,36
MOS	dag kg ⁻¹	0,88	2,31
P-Rem	mg L ⁻¹	40,11	47,72
Mn disponível	mg dm ⁻³	157,03	107,34
S	mg dm ⁻³	11,86	9,67
Ni disponível	mg kg ⁻¹	0,78	2,34
Cr disponível	mg kg ⁻¹	1,07	6,66
Cd disponível	mg kg ⁻¹	0,06	0,02
Pb disponível	mg kg ⁻¹	0,87	35,48
Cu disponível	mg kg ⁻¹	1,09	0,60
Zn disponível	mg kg ⁻¹	2,23	20,51
Fe disponível	mg kg ⁻¹	404,24	88,86
As disponível	µg kg ⁻¹	104,94	406,90

Legenda: N: nitrogênio; K: potássio; P: fósforo; Na: sódio; Ca: cálcio; Mg: magnésio; Al: alumínio trocável; H+Al: acidez potencial; SB: soma de bases trocáveis; t: capacidade de troca catiônica efetiva; T: capacidade de troca catiônica a pH 7,0; V: índice de saturação de bases; m: índice de saturação de alumínio; MOS: matéria orgânica; P-rem: fósforo remanescente; Mn: manganês; S: enxofre; Ni: níquel; Cr: cromo; Cd: cádmio; Pb: chumbo; Cu: cobre; Zn: zinco; Fe: ferro; As: arsênio em extrator Mehlich-1.

Fonte: Da autora (Laboratório de Biologia, Microbiologia e Processos Microbianos do Solo da UFLA), 2020.

O teor de MOS no rejeito foi baixo e cerca de duas vezes inferior ao valor encontrado no solo referência. Apesar da área impactada pelo rejeito já apresentar cobertura vegetal e material vegetal em decomposição, constatado no momento da coleta, o acréscimo de matéria orgânica observado no rejeito ainda foi baixo. Em estudo realizado um mês após o rompimento, o teor de MOS observado por Silva et al. (2017) foi de 0,71 dag kg⁻¹ às margens do Rio Carmo. Adicionalmente, em um estudo que avaliou uma maior extensão do curso do

afluente, após 4 meses do impacto pelo rejeito, o teor médio de matéria orgânica encontrado foi de $0,91 \text{ dag kg}^{-1}$ com desvio padrão 1,54 (SCHAEFER et al., 2016). Após 18 meses da ruptura da barragem, os teores de matéria orgânica em rejeito às margens do Rio Carmo ainda se encontravam baixos ($0,75 \pm 0,50$) (CRUZ et al., 2020). Contudo, apesar do rejeito do presente trabalho ter sido coletado em área distinta dos demais estudos, ainda se apresenta baixo ($0,88 \text{ dag kg}^{-1}$). O teor de matéria orgânica tende a ser baixo e pouco variável no rejeito (SCHAEFER et al., 2016).

O rejeito também apresentou CTC muito baixa (Tabela 2), com um valor de 2,35 vezes menor que o observado no solo referência. A baixa CTC está atrelada à pouca matéria orgânica no rejeito, ao baixo teor de argila (7%) e ao predomínio de carga positiva comum em materiais de natureza altamente oxidada (SCHAEFER et al., 2016).

Para os macronutrientes, o rejeito apenas apresentou uma maior concentração em relação ao solo referência para fósforo disponível (3,6 vezes) e enxofre (1,22 vezes), embora a concentração de fósforo no rejeito ainda seja muito baixa (Tabela 2). Já para os micronutrientes, apenas o teor de Zn foi maior no solo (9 vezes) em comparação ao rejeito. Também foi possível observar que o sódio (Na) apresentou uma concentração 14 vezes superior à encontrada no solo referência. A maior concentração de Na deve-se a adição do hidróxido de sódio durante o processo de extração do ferro (LUZ et al., 2010).

Com relação à composição física (Tabela 3), o rejeito apresenta elevada concentração de silte e areia, seguido por um teor muito baixo de argila. O solo referência apresenta maiores concentrações de areia e argila e um teor de silte 2 vezes menor que o observado no rejeito. Uma composição granulométrica semelhante em rejeito também foi observada por Schaefer et al. (2016) e Silva et al. (2017), às margens do Rio Carmo e ao longo das margens dos demais rios afetados até atingir a barragem de Candonga. A textura do rejeito é franca siltosa, enquanto o solo referência apresentou textura franco-arenosa.

Tabela 3 – Análise de caracterização física do solo referência e rejeito coletadas as margens do Rio Gualaxo do Norte.

	Areia	Silte	Argila	Umidade atual	Umidade residual	Densidade de partícula
	%	%	%	%	kg kg^{-1}	g cm^{-3}
Rejeito	54	38	7	11,2	0,0028	3,01
Solo	62	18	19	23,25	0,0308	2,53

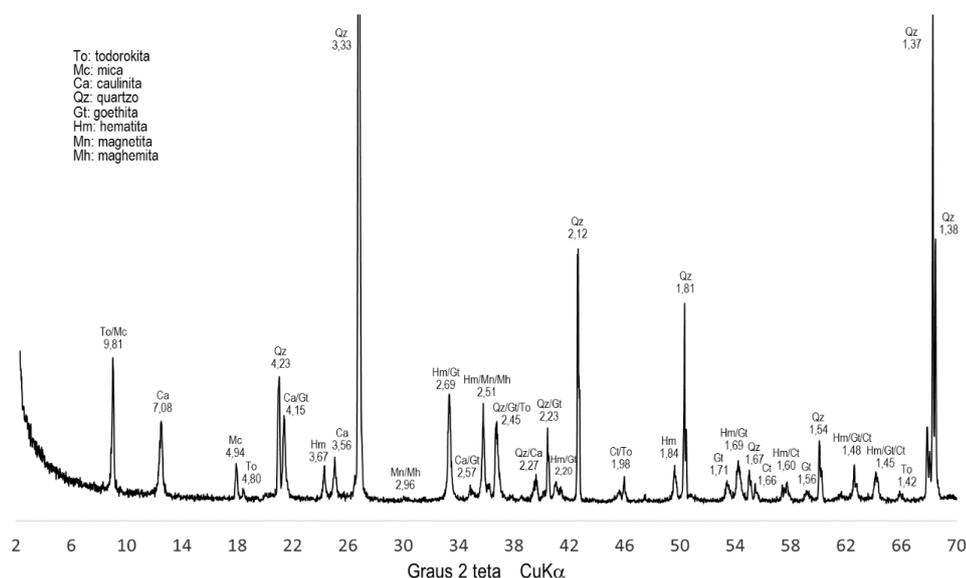
Fonte: Da autora (Laboratório de Física do Solo UFLA), 2020.

A densidade de partícula do rejeito é relativamente alta ($3,01 \text{ g cm}^{-3}$), principalmente quando comparada à média geral dos solos ($2,65 \text{ g cm}^{-3}$) (Tabela 3), mas condizente com os altos valores encontrados em solos com elevados níveis de ferro (KER, 1997; VASCONCELLOS et al., 2007). A alta densidade é um fator preponderante para baixa porosidade do rejeito, sendo um dos principais limitantes para o restabelecimento de cobertura vegetal (SILVA et al., 2017).

A caracterização mineralógica do rejeito demonstrou padrões de difração para minerais como caulinita, quartzo, hematita, goethita, magnetita, maghemita, mica e todorokita (Figura 7). Os resultados mineralógicos estão correlacionados aos resultados das análises física e química. A presença de repetidos picos de minerais como quartzo, hematita e goethita obtidos no rejeito pode estar atrelada à fração areia e silte, que correspondem a 92% da massa total do material. Além disso, uma análise separada da fração silte e areia no rejeito realizada por Almeida et al. (2018) demonstrou que a fração areia possuía apenas quartzo e hematita, ao passo que a fração silte era composta por quartzo, hematita, goethita, gibbsita, caulinita e mica.

Os minerais encontrados no rejeito, com maior repetição na DRX, tratam-se de minerais secundários do tipo 1:1 (caulinita) e óxidos. Esses minerais tendem a apresentar cargas permanentes desconsideráveis, devido à baixa substituição isomórfica. Com isso, maior parte da adsorção ocorre na superfície externa e bordas dos coloides formados por esses minerais, a partir de sítios de ligações com cargas variáveis (DIXON & WEED, 1989). Conseqüentemente, a sorção de metais desses minerais é altamente dependentes de pH. Os óxidos geram cargas negativas quando o pH é superior ao ponto de carga zero (PCZ) e positiva quando o pH é inferior. A faixa de PCZ para maioria dos óxidos de ferro varia entre os pH 6,5 e 9,5, demonstrando que o rejeito ainda apresenta capacidade de reter cátions pelos óxidos. No entanto, o pH do rejeito (7,26) se encontra muito próximo ao PCZ, o que aliado ao baixo teor de MOS favorece um menor valor de CTC no rejeito, como observado na análise química.

Figura 7 - Difratoograma de raios-X (DRX) de amostra oriunda do rejeito depositado às margens do Rio Gualaxo do Norte, Mariana–MG.



Fonte: Da autora (Laboratório de Biologia, Microbiologia e Processos Microbianos do Solo da UFLA), 2020.

5.2 Estudo I - Disponibilidade de metais pesados em diferentes faixas de pH em área impactada por rejeito de mineração de Ferro

5.2.1 Efeito da acidificação do rejeito no ensaio experimental

Os teores de As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Na, e P obtidos no rejeito submetido a diferentes pHs, e os teores estabelecidos como referência de qualidade para esses elementos (COPAM 2011) estão apresentados na Figura 8. Pode-se observar que a alteração do pH no rejeito promoveu uma redução nos teores disponíveis de As e P. A redução da disponibilidade desses elementos foi provocada pelo aumento de íons de H^+ no meio, protonando a superfície dos sítios de ligação. Assim, como As e P apresentam formas aniônicas no solo, estes são mais fortemente adsorvido pelos coloides em pHs ácidos (McBRIDE, 1989).

Os teores de Cd, Cu, Zn e Cr apresentaram uma tendência em reduzir a disponibilidade em pH extremamente ácido. A redução da disponibilidade desses elementos pode estar atrelada a baixa concentração desses elementos no rejeito e/ou a presença, embora pequena, de matéria orgânica e mineral como caulinita e mica, que mesmo pela pouca contribuição desses últimos podem estar complexando. A matéria orgânica é um importante

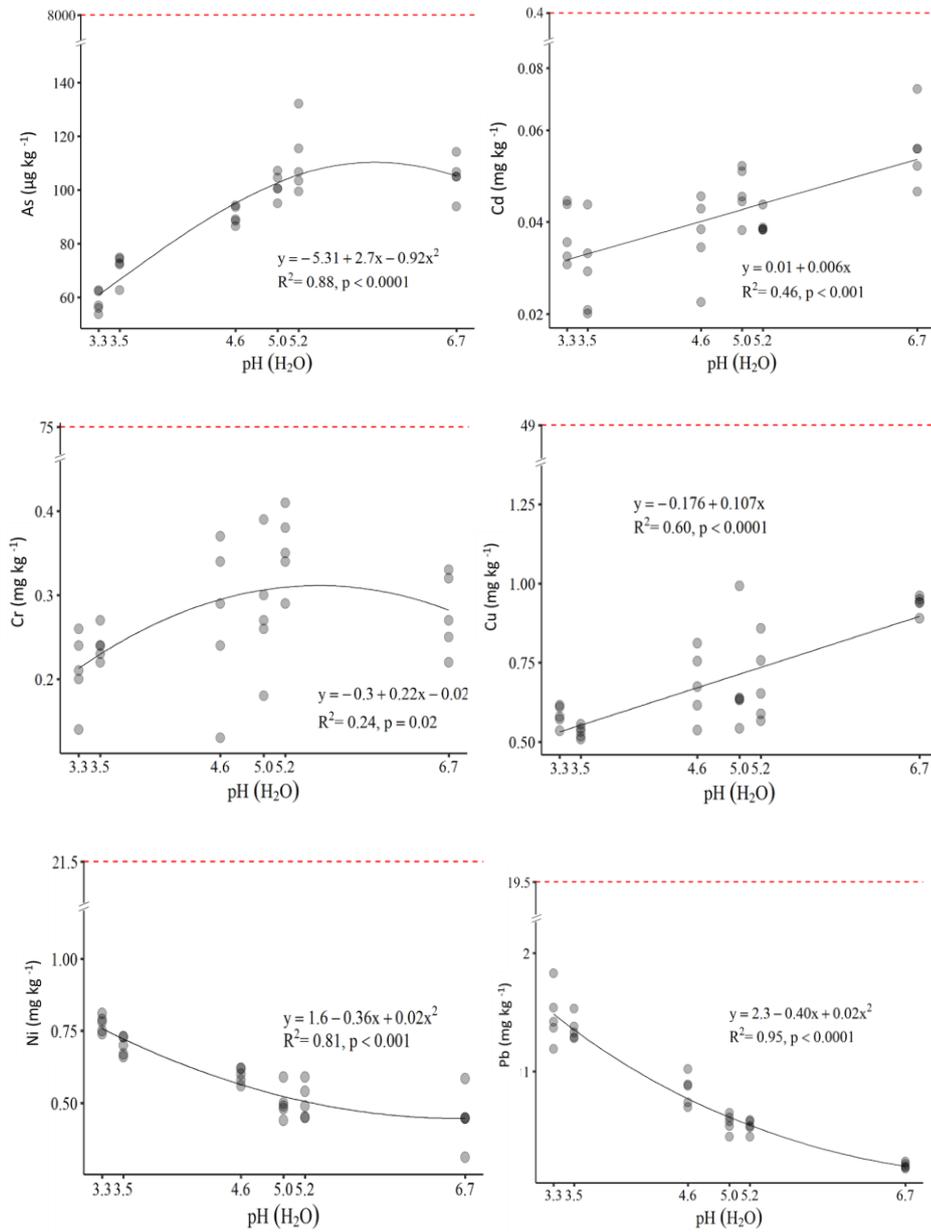
componente na disponibilidade de cargas negativas no solo, podendo ser afetada pela variação do pH.

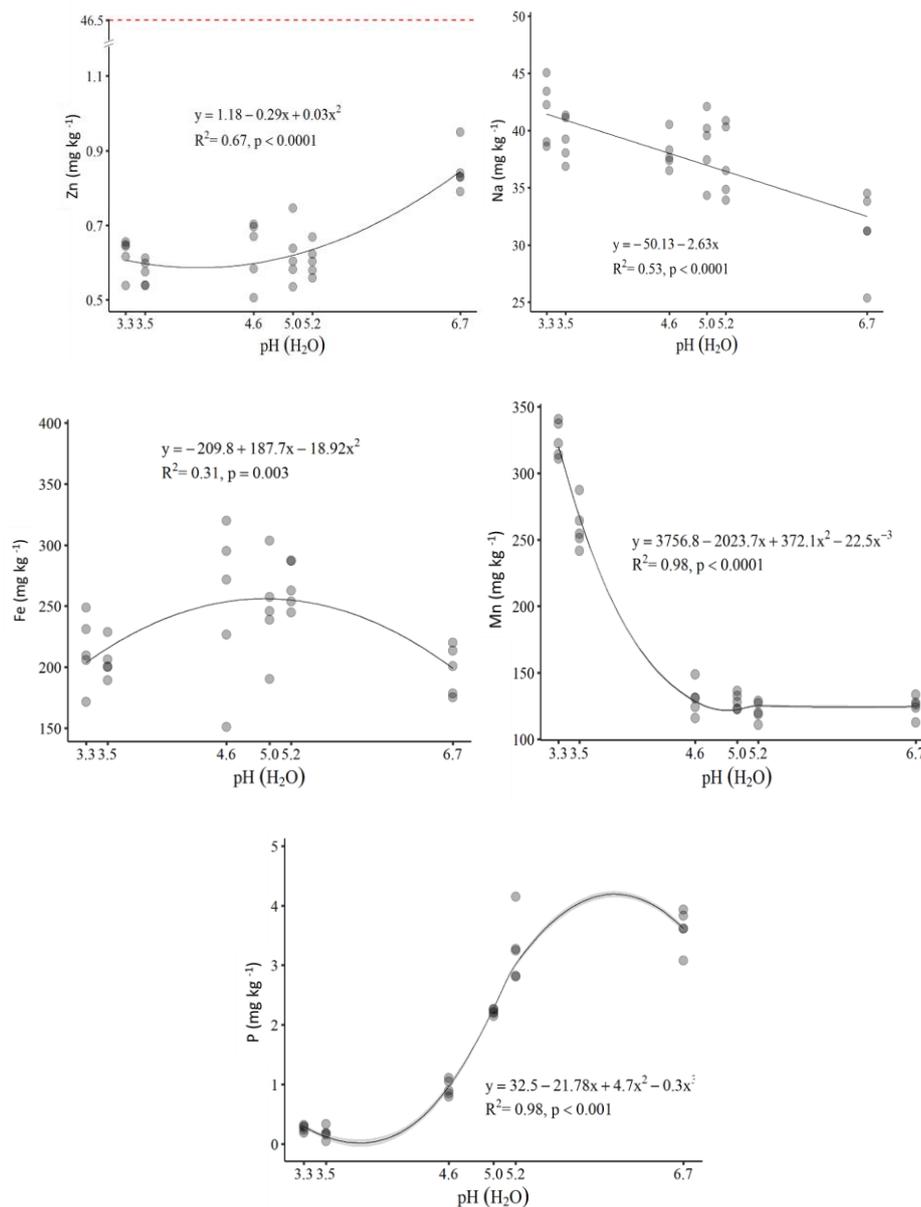
Para o Cu, especificamente, a alta afinidade pela matéria orgânica, conhecida como adsorção específica, juntamente com o baixo teor desse elemento no rejeito, são prerrogativas para diminuição da disponibilidade desse elemento (McBRIDE, 1989; GUILHERME & ANDERSON, 1998). Em relação ao Cr, este elemento apresenta preferência em ser adsorvido pela caulinita e mica, como relatado por Covelo et al. (2007), e forma ligações estáveis e fortes formadas por óxidos de Fe e MOS (BAVARESCO et al., 2017). Isso pode ter contribuído para a baixa variação nos teores disponíveis avaliados, uma vez que a diminuição no pH pouco influenciou a adsorção de Cr, principalmente neste rejeito que apresenta baixos teores de argila e MOS. Assim, mesmo com a redução do pH, as ligações formadas entre Cr e os sítios de ligação não foram revertidas.

Outro fator que também pode ter contribuído para a redução da disponibilidade de metais é a adsorção competitiva, que também é influenciada pelas características físicas, químicas e mineralógicas próprias do rejeito (Tabelas 2 e 3; Figura 9). Naturalmente, a capacidade de adsorção de metais em solos é alterada em sistema competitivo (vários metais). Moreira et al. (2004) estudaram a adsorção de metais em sistema competitivo para 12 tipos de solo, identificando que a competição diminuiu a adsorção máxima dos metais e modificava a sequência de adsorção quando comparado a sistema não competitivo.

O Mn foi o metal que apresentou maior teor disponível em rejeito, com acréscimo de aproximadamente 200 mg kg^{-1} , quando o pH foi alterado de 4,6 para 3,3 (Figura 8). O Mn é um dos elementos encontrados em maior quantidade no rejeito de Mariana (SILVA et al., 2017; QUEIROZ et al., 2018), além disso, praticamente todo Mn presente no rejeito (81,4%), está associada à fração solúvel em ácido, sendo indicativo da presença de óxidos de Mn (DAVILA et al., 2019). Isso pode ser confirmado pela presença desse elemento na DRX (Figura 7). No entanto, os teores elevados de Mn são comuns no Quadrilátero Ferrífero e estão fortemente relacionados ao material de origem (FILHO et al., 2011). Adicionado a isso, o Mn não é considerado um elemento tóxico e não apresenta valor de referência de qualidade estabelecido para Minas Gerais.

Figura 8 - Teores disponíveis de elementos químicos por Mehlich-1, em rejeito de mineração de Fe submetido à redução do pH.





Legenda: Linhas tracejadas correspondem aos valores referência de qualidade para os solos de Minas Gerais - COPAM 2011. Os elementos Fe, Mn, Na e P não apresentam valor de referência.

Fonte: Da autora (Laboratório de Biologia, Microbiologia e Processos Microbianos do Solo da UFLA), 2020.

Os elementos Pb, Ni, Na e Mn mostraram um acréscimo na disponibilidade com redução do pH. Para esses metais, esse comportamento já é bem conhecido e esperado, pois a redução do pH promove um aumento das cargas positivas no solo, favorecendo a dessorção de cátions à solução do solo (McBRIDE, 1989).

Embora os alguns metais tenham aumentado a disponibilidade, estes ainda se encontram baixos, corroborando com os resultados encontrados por Almeida et al. (2018) no rejeito de Mariana.

5.2.2 Incubação

Os teores de metais obtidos com a extração pelo método USEPA 3051A, no rejeito submetido à variação de pH (3,4 a 6,4) não apresentaram diferença estatística para o Fe, Mn, Cd, Ni, Ba e Zn. No entanto, os teores de Cr, Cu, Pb e Co apresentaram diferença significativa, embora as equações apresentem baixo coeficiente de determinação (R^2) (Figura 9). Esse fato deve estar atrelado ao método utilizado para determinação dos teores, pois a extração pela USEPA 3051 obtém metais não apenas adsorvidos fracamente (fração trocável), mas também os fortemente ligados à fase sólida do solo. O método USEPA 3051A é o método oficial usado pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e COPAM para a extração das substâncias inorgânicas em solo. Este é o método mais usado para determinar metais pesados poluente em solo, sendo capaz de extrair o teor máximo biodisponível de um dado metal em uma condição extrema (LINK et al., 1998). Dessa forma, a diminuição do pH a 3,4, com HNO_3 , não representou mudanças no desempenho deste extrator, devido ao método de extração utilizar o mesmo ácido concentrado para extração dos metais, reduzindo o pH da solução solo/extrator à valores muito baixos.

O ferro foi o principal elemento encontrado em maiores concentrações no rejeito em relação ao solo referência (Figura 9). A alta concentração de Fe deve-se a composição do itabirito, principal rocha utilizada pela Samarco na extração de minério de ferro (SILVA et al., 2017). O Mn foi o segundo elemento mais abundante no rejeito, e seus teores também estão relacionados com o material de origem. Valores expressivos de Mn ($11,08 \text{ g kg}^{-1}$) também foram identificados por Filho et al. (2011) em itabirito presente no Quadrilátero Ferrífero. Paralelamente aos elevados teores de Mn de fontes geogênicas, o processo de extração do ferro também é um fator de contribuição para a elevação do Mn, uma vez que os minerais são submetidos à ruptura, revolvimento e exposição a condições intempéricas, principalmente relacionado ao processo de oxirredução, visto que o rejeito é mantido em barragem com grande quantidade de água.

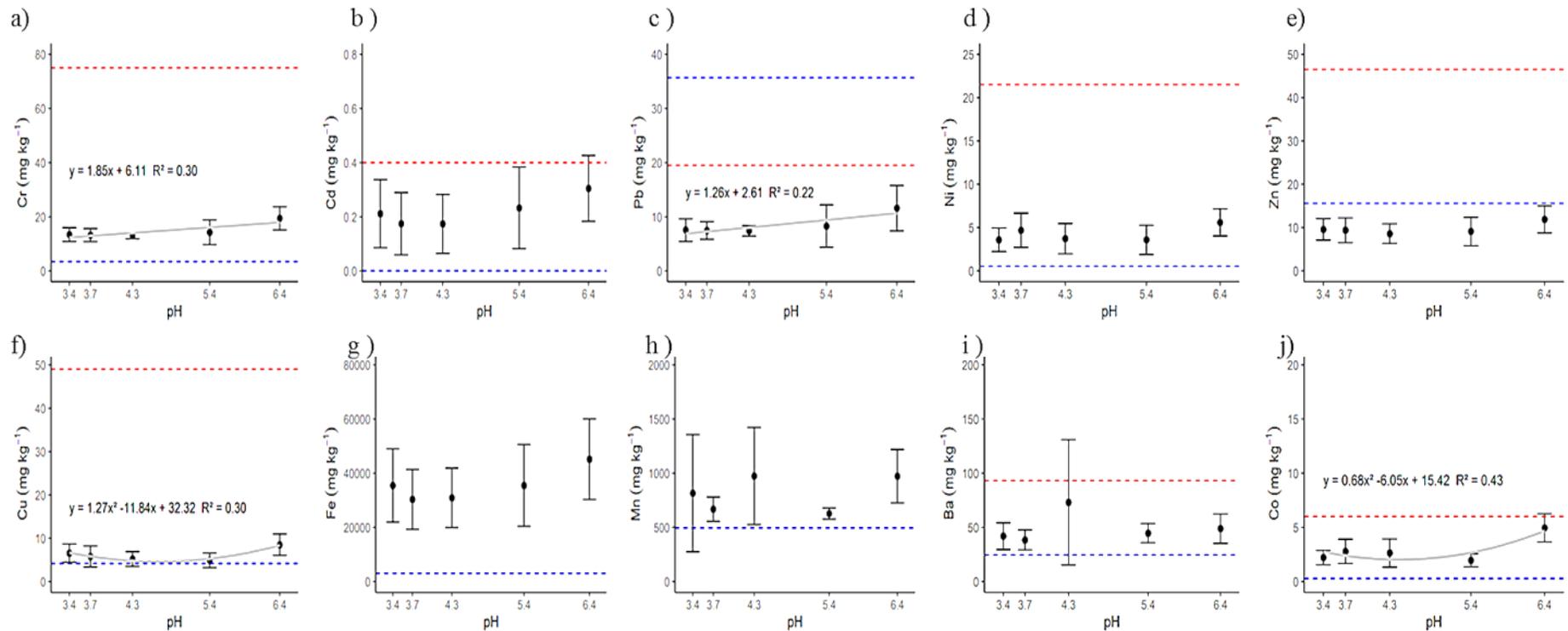
Os teores observados para a maioria dos metais no rejeito, com a extração pelo método USEPA 3051A, não apresentaram riscos quanto à biodisponibilidade. Os únicos elementos que se aproximaram dos valores de prevenção, que podem interferir nas funções do solo,

foram Ba, Co e Cd. No entanto, Cd e Co apresentaram maior disponibilidade em rejeito que não foi submetido à acidificação, demonstrando que a acidificação natural do rejeito poderia ser positiva, contribuindo para a redução da biodisponibilidade, e não negativa como sugerido por Queiroz et al. (2018). No caso do Ba (Figura 9), uma faixa ampla de variação da biodisponibilidade desse elemento foi observada em pH 4,3, entre as repetições avaliadas, que vai desde baixa concentração, com valores próximos ao do solo referência (28 mg kg^{-1}) até valores acima da faixa de prevenção (170 mg kg^{-1}). No entanto, esse valor ainda se encontra longe do valor de investigação em solos agrícolas (300 mg kg^{-1}), preconizado pelo COPAM (COPAM, 2011). Valor elevado de Ba em rejeito também foi observado por Davila et al. (2019), em amostras coletadas próximas ao extinto subdistrito de Bento Rodrigues, atingindo teores de 291 mg kg^{-1} . Além disso, o teor de Ba apresentou um aumento significativo (2x) em sedimentos no estuário do Rio Doce um dia após a chegada da lama de rejeito (GOMES et al., 2017).

Os metais Cr, Cd, Ni, Fe e Co em rejeito, extraídos pelo método USEPA 3051A, apresentaram valores superiores aos observados no solo referência (Figura 9). Os teores de Ni e Co encontrados nesse trabalho estão de acordo com os obtidos por Davila et al. (2019), no qual o Co e Ni atingiram valores $3,7$ e $5,6 \text{ mg kg}^{-1}$ respectivamente. No entanto, ao contrário do que foi observado no presente estudo, Davila et al. (2019), encontraram valores superiores desses elementos em solo referência, a partir de amostras coletadas em sedimentos do solo e do rio não afetados pelo rejeito. O material de origem e processos de formação de solos são, nesse sentido, grandes responsáveis pelas diferenças nos teores de elementos nos solos, mesmo dentro de uma mesma classe de solo (AMARAL SOBRINHO et al., 2009).

Para Pb e Zn, o solo de referência apresentou maiores teores extraídos pela USEPA 3051 em comparação com o rejeito. Comportamento semelhante também foi observado por Guerra et al. (2017) e Davila et al. (2019). Em relação ao Pb, os teores em solo também foram superiores aos valores de prevenção do COPAM (COPAM, 2011). Segura et al. (2016), ao analisarem o rejeito e solo de fundo, ou seja, aquele que fica abaixo do rejeito em áreas impactadas, em Bento Rodrigues, identificaram uma concentração 3,5 vezes maior de Pb no solo. O mesmo também foi observado por Schaefer et al. (2016), ao avaliar solos enterrados pela lama de rejeito, após o rompimento da barragem.

Figura 9 - Concentrações de metais (USEPA 3051A) em rejeito submetido à variação de pH.



Legenda: Linha tracejada azul refere-se aos teores presentes no solo referência, e a linha tracejada vermelho refere-se a valores de referência de qualidade para o estado de Minas Gerais – (COPAM 2011).

Fonte: Da autora (Laboratório de Biologia, Microbiologia e Processos Microbianos do Solo da UFLA), 2020.

Em relação aos diferentes métodos de disponibilidade de metais no rejeito, em diferentes faixas de pH, a ordem decrescente de poder extrator foi: Mehlich-3 > Mehlich-1 > DTPA > água, para maioria dos metais (Figura 10). Para os metais Ba e Zn os teores extraídos pelo Mehlich-3 foram aproximadamente 8 vezes superiores aos extraído pelo Mehlich-1, sendo que o mesmo ocorreu para Pb (4x), Cr (2x), Cd (2x) e Cu (1x) para todas as faixas de pH. Os teores extraídos de Mn e Co apresentaram, inicialmente, em pH próximo a alcalinidade, diferença de 2 e 3 vezes, respectivamente, entre os dois extratores. Em pH mais ácido, o Mehlich-1 extraiu os mesmos valores obtidos pelo Mehlich-3, chegando a promover maior extração no caso do Co. Os teores de Ni e Fe foram muito similares em relação a esses dois extratores. Outra similaridade ocorreu entre os extratores DTPA e água, para os metais Co, Mn, Cr e Cd. Este fato, pode estar atrelado à pouca matéria orgânica do rejeito, uma vez que o DTPA é considerado um extrator mais eficiente em retirar metais da fração orgânica (LINDSAY & NORVELL, 1978).

Sobral et al. (2013), em estudo de comparação de extratores em solo de tabuleiro costeiro brasileiro, observaram que o Mehlich-3 foi capaz de extrair maiores concentrações de Cu, Mn e Zn, em relação ao Mehlich-1 e DTPA, corroborando com os resultados do presente estudo. Já Moreira et al. (2009), utilizando os mesmos extratores em terra preta de índio da Amazônia Central, verificaram maior capacidade de extração para Cu e Fe em extrator DTPA, ao passo que os maiores teores de Mn e Zn foram obtidos por Mehlich-1. Cabe ressaltar que a maior capacidade de extrair elementos do solo, não necessariamente, reflete eficiência do extrator. Um exemplo disso, é o caso do extrator Mehlich-1, que em solos adubados com fosfatos naturais, tende a superestimar a quantidade de P disponível no solo (SILVA & RAIJ, 1999). Portanto, o desempenho de cada extrator também depende do tipo de material/substrato utilizado para extração, assim como as características do próprio extrator como concentração, pH e temperatura (AMARAL SOBRINHO et al., 2009).

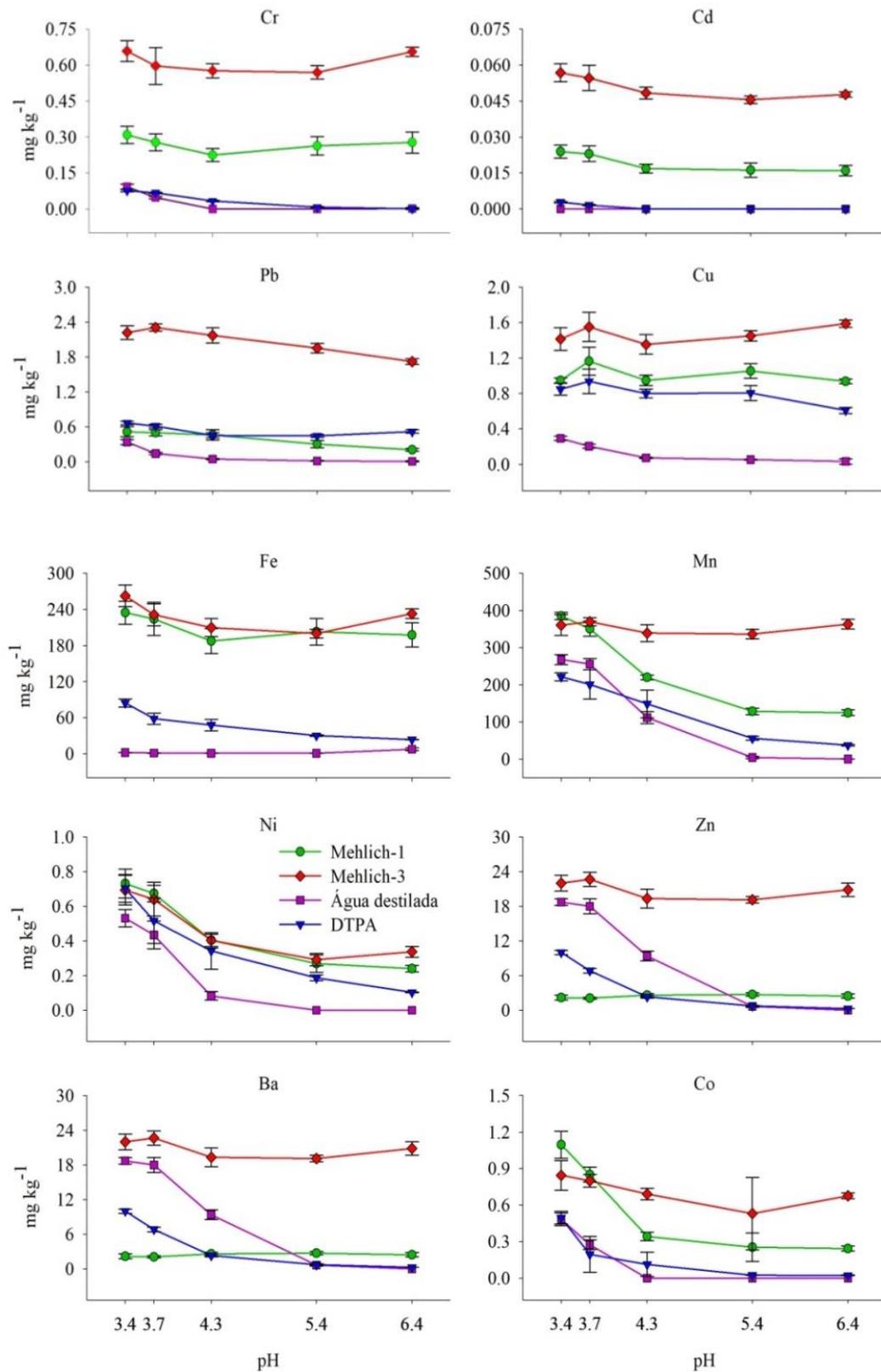
Os teores de Ba e Zn extraídos em água, relacionados com aqueles prontamente solúveis e passíveis de movimentação na solução, aumentaram conforme a elevação da acidez do rejeito, e foram superiores aos teores extraídos pelos demais métodos, com exceção do Mehlich-3 (Figura 10). Esse comportamento evidencia que tais metais se encontram fracamente adsorvidos ao rejeito. Portanto, o processo de acidificação natural, principalmente relacionado à nitrificação por bactérias, em decorrência da oxidação do nitrogênio e produção de ácido nítrico, mesmo ácido utilizado nesse trabalho (MOREIRA & SIQUEIRA, 2006), elevaria os teores desses elementos na fração solúvel no rejeito. Os teores extraídos de Co e Ni foram os únicos que apresentaram o mesmo comportamento para todos os extratores,

aumentando a disponibilidade com a acidificação por HNO_3 (Figura 10). No entanto, os teores de Ni e Co se encontram baixos no rejeito, mesmo quando acidificado. Conseqüentemente, o rejeito parece não oferecer risco quanto à contaminação. Também não foram identificados valores superiores aos de prevenção, estabelecidos pelo COPAM, para nenhum dos metais extraídos pelos diferentes métodos (Mehlich-3, Mehlich-1, DTPA e água), embora a comparação mais adequada quanto ao valor de prevenção deve ser feita quando analisado pelo método USEPA 3051 A.

Paralelamente, foi realizada uma comparação dos teores extraídos pelos diferentes métodos entre o rejeito e solo referência, que apresentavam mesma faixa de pH, próxima de 4,5 (Figura 11). Em geral, assim como ocorreu para o rejeito, os maiores teores de metais disponíveis no solo referência foram extraídos por Mehlich-3.

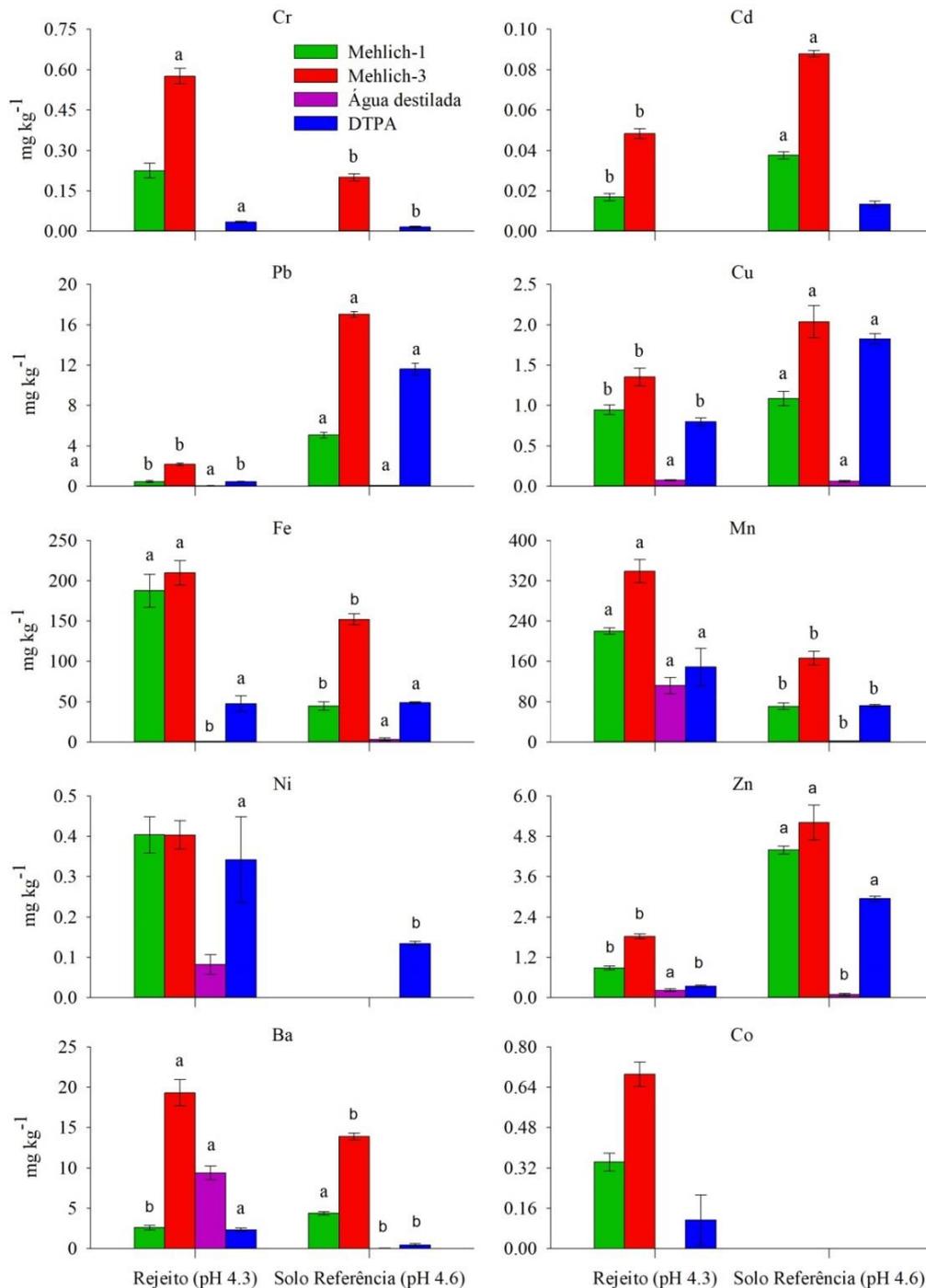
O rejeito apresentou maiores teores disponíveis para Cr, Fe, Mn, Ni e Co, para a maioria dos métodos de extração, em relação ao solo referência (Figura 11). Por outro lado, Cd, Pb, Cu e Zn demonstraram maiores teores disponíveis em solo referência, com exceção para extração em água, que não diferiu para Pb e Cu, e apresentou maior teor Zn em rejeito. As diferenças na disponibilidade dos metais entre o rejeito e o solo referência podem estar relacionadas à quantidade pseudo-total (Figura 9) desses elementos em cada substrato. O solo referência apresentou maiores teores pseudo-totais de Cd, Pb, Cu e Zn, que tenderam a apresentar os maiores teores disponíveis (Figura 11). O mesmo caso se aplica para Mn, Ni, Cr, Fe e Co no rejeito. A maior concentração desses elementos nesses substratos favorece a saturação dos sítios de adsorção, principalmente aqueles com maior energia de ligação, aumentando o número de ligações mais fracas ou facilmente reversíveis e, conseqüentemente, a disponibilidade (ZHANG et al., 2017). Além disso, as diferentes composições e teores de argila e MOS entre o solo e o rejeito influenciam a capacidade de adsorção máxima de cada um e permite uma condição física e química diferenciada (MISHRA et al., 2017). Adicionalmente, em sistemas com acúmulo de vários metais, a competição pode aumentar a disponibilidade daqueles com menor reatividade aos sítios de ligação (MOREIRA et al., 2004).

Figura 10 - Teores disponíveis extraídos por Mehlich-3, Mehlich-1, DTPA, e água destilada em rejeito de mineração de Fe submetido a acidificação.



Fonte: Da autora (Laboratório de Biologia, Microbiologia e Processos Microbianos do Solo da UFLA), 2020.

Figura 11- Teores disponíveis em rejeito acidificado (pH 4,3) e solo referência (pH 4,6) por diferentes extratores.



Legenda: Letras iguais em cada coluna para cada extrator em diferentes substratos não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

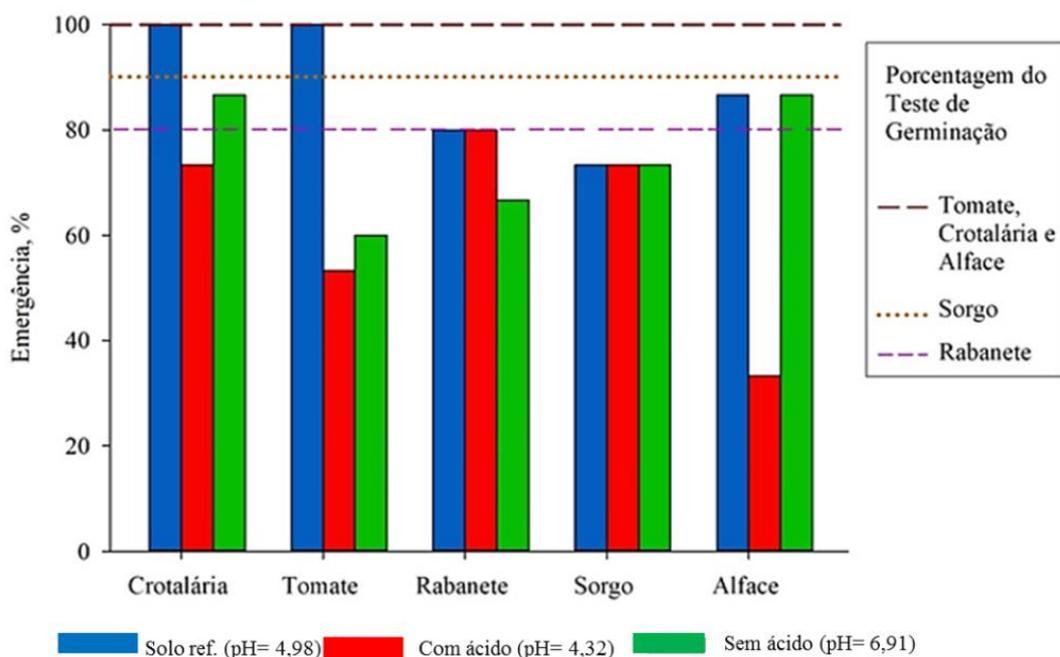
Fonte: Da autora (Laboratório de Biologia, Microbiologia e Processos Microbianos do Solo da UFLA), 2020.

5.3 Estudo II – Disponibilidade, absorção e acumulação de metais em plantas cultivadas em rejeito de Mineração de Ferro

5.3.1 Efeito do rejeito sobre a germinação e emergência de plantas

As porcentagens de germinação de sementes e emergência de plântulas (em solo referência, no rejeito e rejeito acidificado a pH 5) da crotalária, sorgo, rabanete, alface e tomate estão na figura 12. O tomate, crotalária e alface apresentaram 100% de germinação das sementes, ao passo que o sorgo e rabanete tiveram 90 e 80% de germinação respectivamente.

Figura 12 - Emergência de plantas cultivadas em rejeito sem acidificação (pH 6,91), rejeito acidificado (pH 4,32) e solo referência (pH 4,98) oriundos do município de Mariana – MG.



Legenda: As linhas pontilhadas representam as porcentagens de germinação em teste com placa de petri para as diferentes culturas.

Fonte: Da autora (Laboratório de Biologia, Microbiologia e Processos Microbianos do Solo da UFLA), 2020.

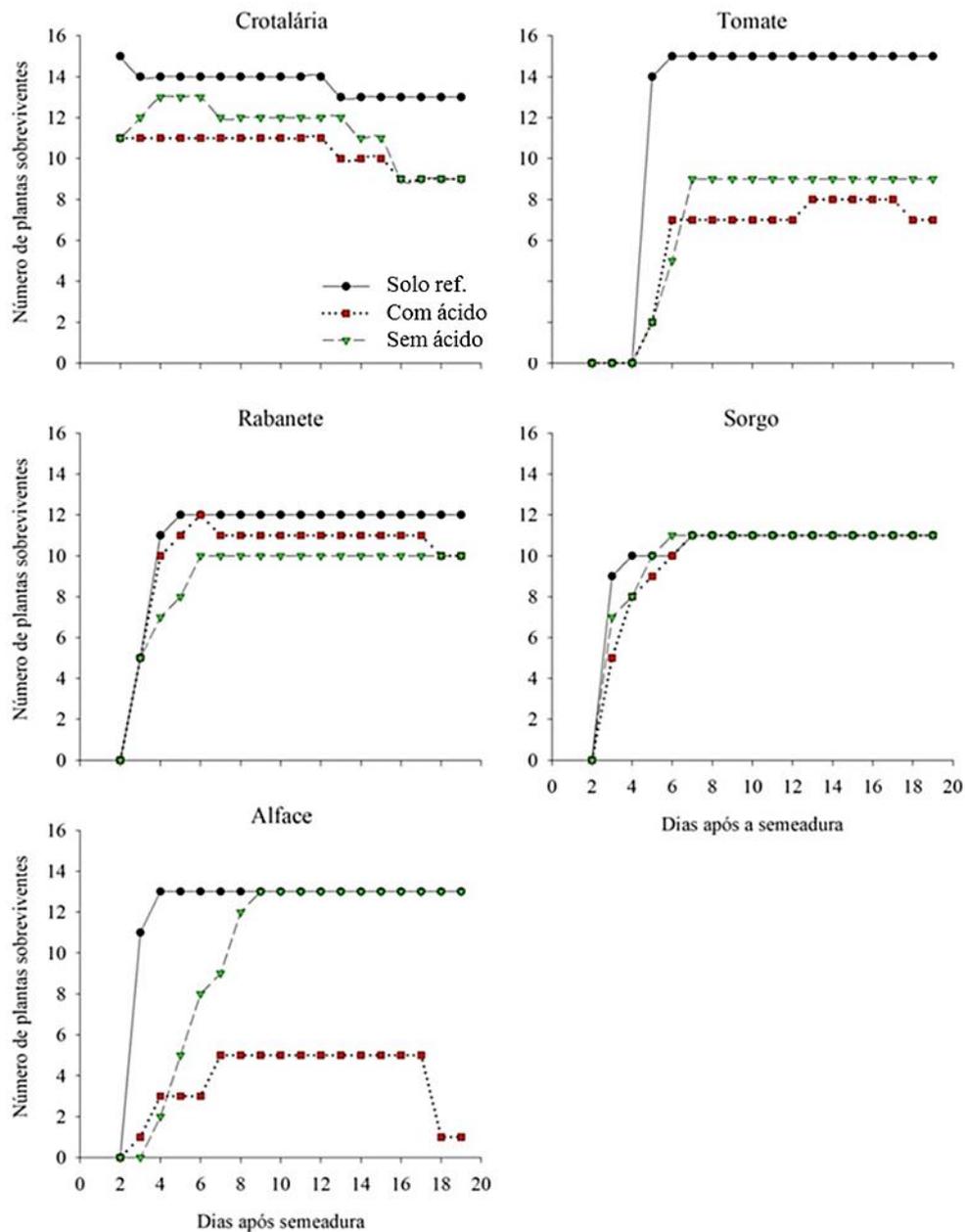
A emergência da crotalária, tomate e alface em rejeito acidificado (com ácido) a pH 4,32 foi afetada negativamente, sendo os efeitos mais pronunciados com o tomate e a alface, com redução de 46% e 66% da emergência, respectivamente (Figura 12). Além disso, o tomate e a crotalária cultivados em rejeito sem acidificação também tiveram porcentagens de

emergência inferiores quando comparadas ao solo referência. Tais fatos foram preponderantes para optar-se pela emergência de sementes de tomate e alface em esponja fenólica de hidroponia no estudo 2. O rabanete foi à única espécie estudada que apresentou menor emergência no rejeito sem ácido, em relação ao acidificado. Esse comportamento pode estar relacionado ao fato que o pH do rejeito sem acidificar apresenta leve alcalinidade (6,91) e, conseqüentemente, um pH acima da faixa ideal preconizada para o cultivo do rabanete, que deve ser mantido entre 5,5 e 6,0 (TRANI et al., 1997).

Durante o acompanhamento da emergência no período de 20 dias, foi possível observar que o solo referência foi o melhor substrato para praticamente todas as culturas. A única exceção foi observada com o tratamento sem ácido com o cultivo de alface e o sorgo, os quais, não apresentaram diferenças no número de plantas sobreviventes em comparação com o solo referência (Figura 13). O menor número de emergência e plantas sobreviventes em rejeito deve-se as características restritivas ao desenvolvimento de plantas, como a baixa de troca catiônica, elevada densidade, matéria orgânica, macroporos e nitrogênio presentes no rejeito (SCHAEFER et al., 2015). Adicionalmente, os menores teores de pH com o rejeito acidificado podem ter contribuído para o aumento dos teores de Al trocável, causando problemas de toxidez (SINGH et al., 2017). As condições físicas como demonstrando na Tabela 3, também contribuíram para menor emergência.

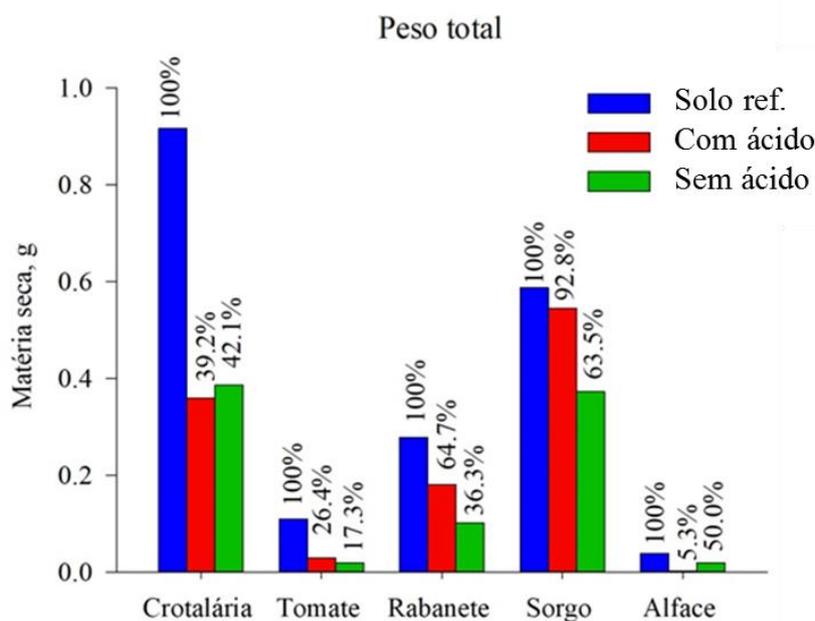
Além de reduzir a sobrevivência, as restrições na fertilidade da estrutura do rejeito causaram um menor crescimento das plântulas, resultando em menor produção de matéria seca (Figura 14). Em trabalho desenvolvido por Silva et al. (2006) com solo e rejeito de mineração de ferro, na mina Alegria, as plantas que apresentaram maior produção de matéria seca foram aquelas cultivadas somente em solo ou em misturas nas quais o solo era componente do substrato, corroborando com os resultados do presente estudo.

Figura 13 - Sobrevivência de plantas cultivadas em rejeito sem acidificação, rejeito acidificado e solo referência oriundos do município de Mariana – MG após rompimento da barragem do Fundão.



Fonte: Da autora (Laboratório de Biologia, Microbiologia e Processos Microbianos do Solo da UFLA), 2020.

Figura 14 - Matéria seca de plântulas, 20 dias após a emergência, cultivadas em solo referência e rejeito com e sem ácido.



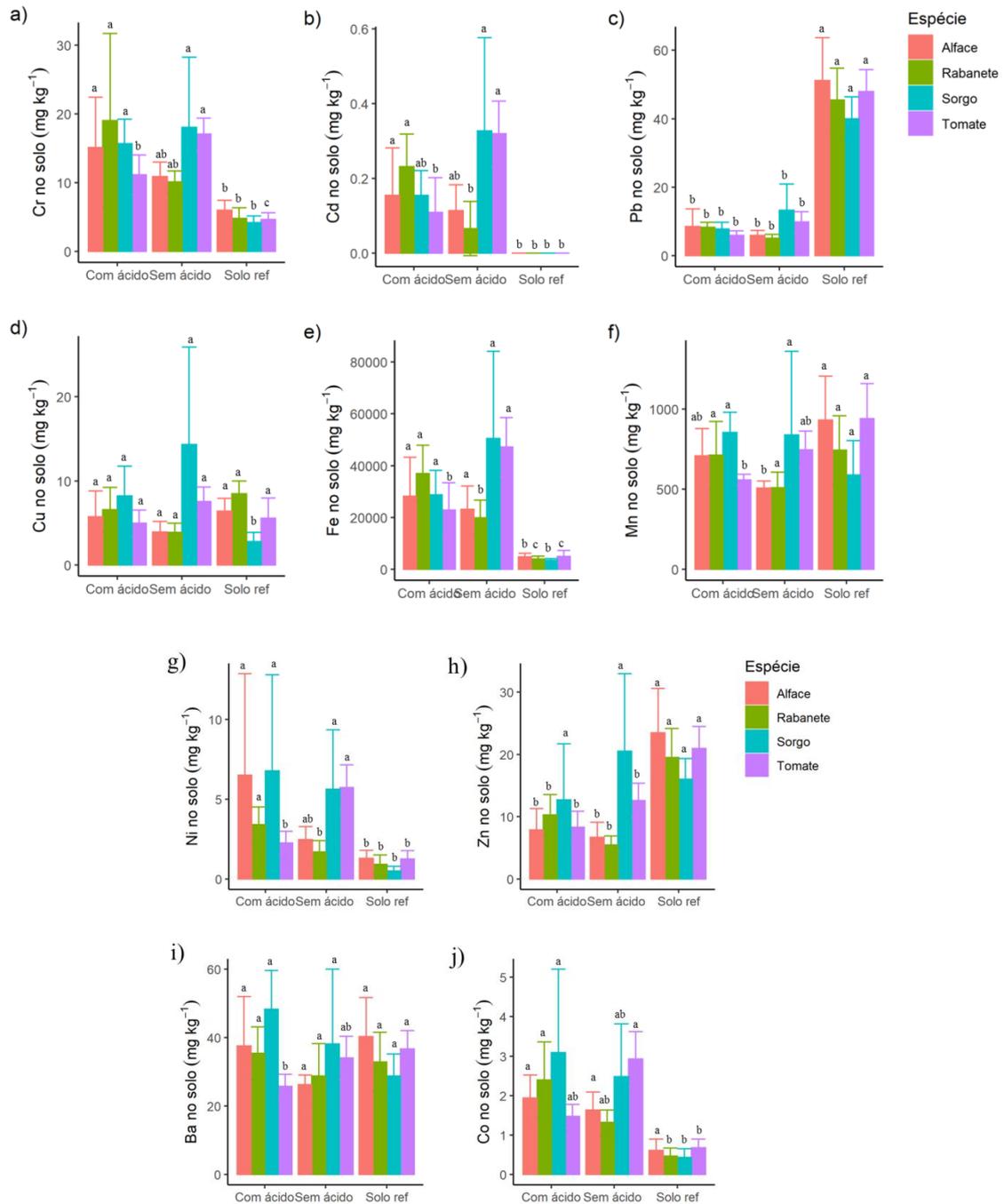
Fonte: Da autora (Laboratório de Biologia, Microbiologia e Processos Microbianos do Solo da UFLA), 2020.

5.3.2 Experimento em casa de vegetação

5.3.2.1 Teores de metais em solo e rejeito cultivado com diferentes plantas

Os teores dos metais no rejeito e solo, utilizando o método USEPA 3051A, foram analisados após o cultivo da alface, tomate, sorgo e rabanete, os resultados são dispostos na Figura 15. De maneira geral, as maiores concentrações de Cr, Cd, Fe, Ni e Co foram encontradas em rejeito sem ou com ácido, ao passo que Pb e Zn exibiram valores superiores em solo referência. Os teores de Cu, Mn e Ba foram muito semelhantes entre os tratamentos. A mudança de pH no rejeito praticamente não diferiu entre os teores encontrado no rejeito sem ácido, como exceção para o rejeito em que foi cultivado tomate. Esse, por sua vez, demonstrou menores teores de Cr, Cd, Fe e Ni em rejeito com ácido. Tais resultados se assemelharam ao comportamento desses elementos na incubação (Item 5.2.2. Figura 9), quando o rejeito atingiu faixa de pH 5. Isso reforça a consistência de resposta do rejeito a acidificação, pois em ambos os experimentos as respostas foram semelhantes.

Figura 15 - Concentrações de metais (USEPA 3051A) no solo e no rejeito (com e sem ácido) em que foram cultivadas plantas de alface, rabanete, sorgo e tomate.



Legenda: As médias seguidas de letras iguais na coluna não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

Fonte: Da autora (Laboratório de Biologia, Microbiologia e Processos Microbianos do Solo da UFLA), 2020.

5.3.2.2 Crescimento de plantas cultivadas em rejeito

Em todas as plantas cultivadas o solo referência apresentou os maiores teores de matéria seca para raiz e parte aérea, com exceção da alface, que não diferiu entre os tratamentos (Figura 16). Isso também se repetiu em relação ao tubérculo do rabanete, tanto para massa fresca quanto matéria seca. O peso fresco do rabanete foi em média 5 e 4 vezes maior em solo referência, quando comparado ao rejeito sem e com ácido, respectivamente (Figura 16). A limitação do crescimento do tubérculo pode ter sido causada, principalmente, pelas características físicas do rejeito, como alta densidade e baixa macroporosidade e alta concentração de silte, que provoca selamento superficial (SILVA et al., 2006). O rabanete, assim como muitas culturas, é uma planta que prefere solos com boa estrutura, com espaços porosos bem volumosos para permitir aeração, infiltração e o desenvolvimento do radicular (BERTONI & LOMBARDI NETO, 2012).

A cultura do tomate não diferiu na massa fresca do fruto em relação ao solo referência e o rejeito sem ácido. No entanto, quando verificado a matéria seca dos frutos, se observa um maior peso no solo referência em comparação ao rejeito, com e sem acidificação. Isso pode estar relacionado com o maior acúmulo de água no fruto, principalmente, por apresentar menor quantidade de fruto em relação ao solo referência.

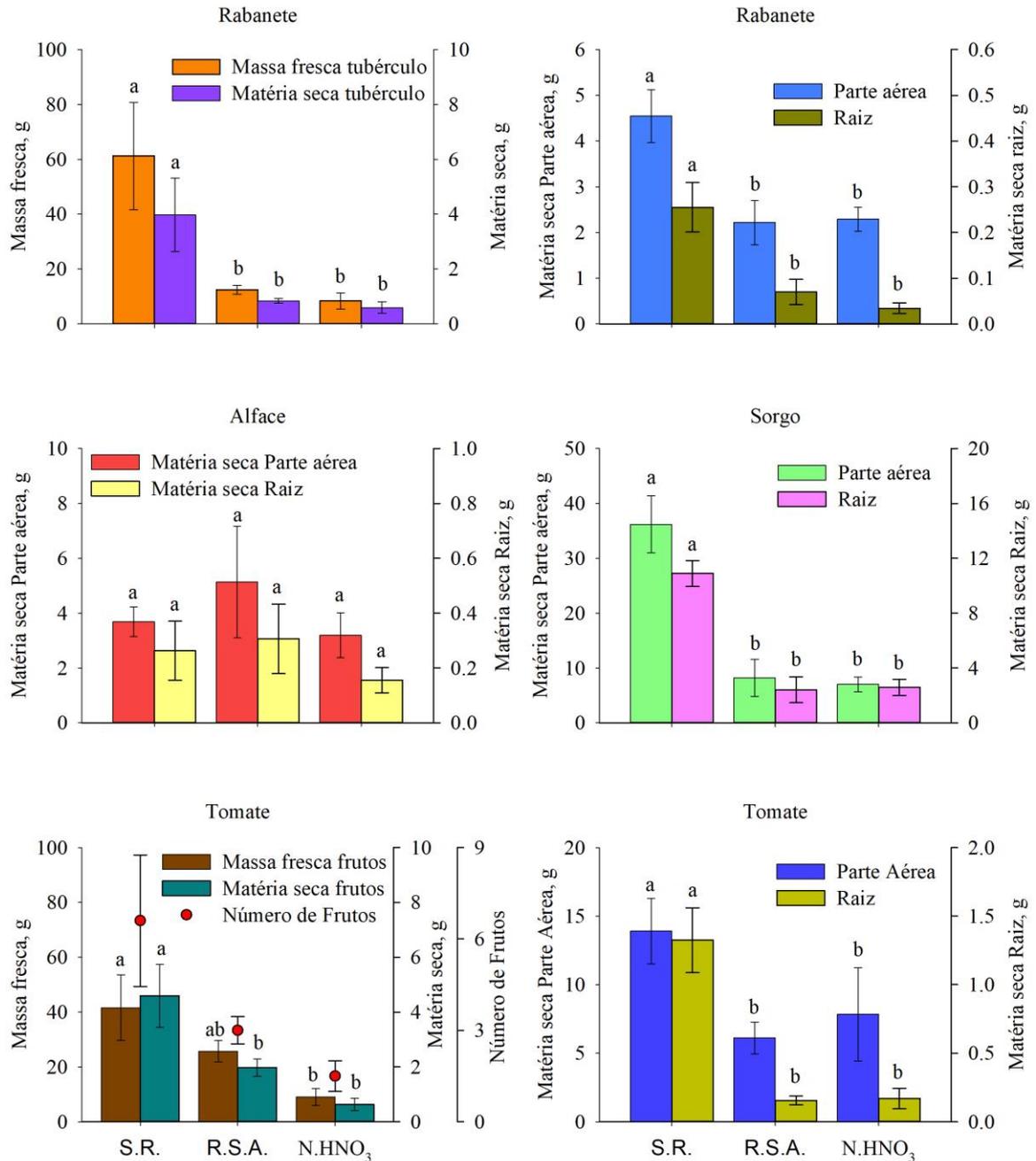
A maior disponibilidade de macronutrientes (N, K, Ca, Mg) e teor de MOS (Tabela 2) no solo referência, juntamente com a adubação realizada e as características físicas do solo (Tabela 3), proporcionaram um maior incremento para culturas cultivadas nesse substrato. O tomate e rabanete são culturas altamente exigentes em Mg e seus teores no rejeito estavam muito baixo (RIBEIRO, 1999). Além disso, o tomate é muito responsivo aos teores de Ca, que se encontrava em níveis recomendados no solo, antes mesmo da adubação (RIBEIRO, 1999).

O valor de matéria seca na parte aérea em tomate, sorgo e rabanete cultivados em solo, apresentaram teores de aproximadamente 2 vezes (tomate e rabanete) e 4 vezes (sorgo) superiores às plantas cultivadas em rejeito sem acidificar. Resultado semelhante foi obtido por Cruz (2018), para 5 espécies arbóreas (*A. polycephala*, *B. virgilioides*, *C. antisiphilitica*, *H. heptaphyllus* e *D. vandellianum*), em que a massa seca das plântulas cultivadas foram menores quando crescidas em rejeito fertilizado em relação ao solo referência fertilizado.

A ausência de diferença nos parâmetros de crescimento para a alface pode estar atrelada a disponibilidade de nutrientes via adubação e ao pH do solo referência (4,46), pois

não foi realizada a calagem para nenhum tratamento. A alface é uma cultura sensível a solos muito ácidos com pH inferior a 5 (YURI et al., 2016).

Figura 16 - Parâmetros de crescimento em plantas cultivadas em rejeito sem ácido, com ácido e solo referência.



Legenda: As médias de letras iguais na coluna não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

Fonte: Da autora (Laboratório de Biologia, Microbiologia e Processos Microbianos do Solo da UFLA), 2020.

5.3.2.3 Teores de metais pesados em plantas cultivadas em rejeito

5.3.2.3.1 Alface

Para praticamente todos os metais, as maiores concentrações foram encontradas em solo referência (Figura 17). O único elemento em maior proporção no rejeito, quando comparado ao solo referência foi o Cu, que também diferenciou em relação ao rejeito sem ácido na MSPA, embora os teores dos metais pseudo-totais não tenham diferido no solo (Figura 14). O maior teor absorvido pela alface, em solo acidificado, pode ter sido ocasionado pela diferença de pH. O Cu é considerado um micronutriente pouco móvel no solo, que pode ser adsorvido com facilidade em pHs acima de 7 e próximos a 3,5 (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001; CASAGRANDE et al., 2004).

O Mn foi o elemento mais absorvido pela alface em solo referência. Em média a MSPA apresentou teor de Mn de 3085 mg kg⁻¹ e a raiz 3364 mg kg⁻¹, sendo esses teores 9,8 e 30,6 vezes superior aos encontrados na MSPA e raiz, em rejeito sem ácido. Os teores adequados de Mn em plantas tendem a variar entre 20 a 100 mg kg⁻¹, e valores acima de 150 mg kg⁻¹ são tidos como tóxicos (MALAVOLTA et al., 1997; BORKERT et al., 2001). Dessa forma, pode-se observar que os teores Mn nos tratamentos solo referência (20 x), rejeito sem ácido (2 x) e com ácido (4,4 x) estão superiores aos teores tóxicos em plantas.

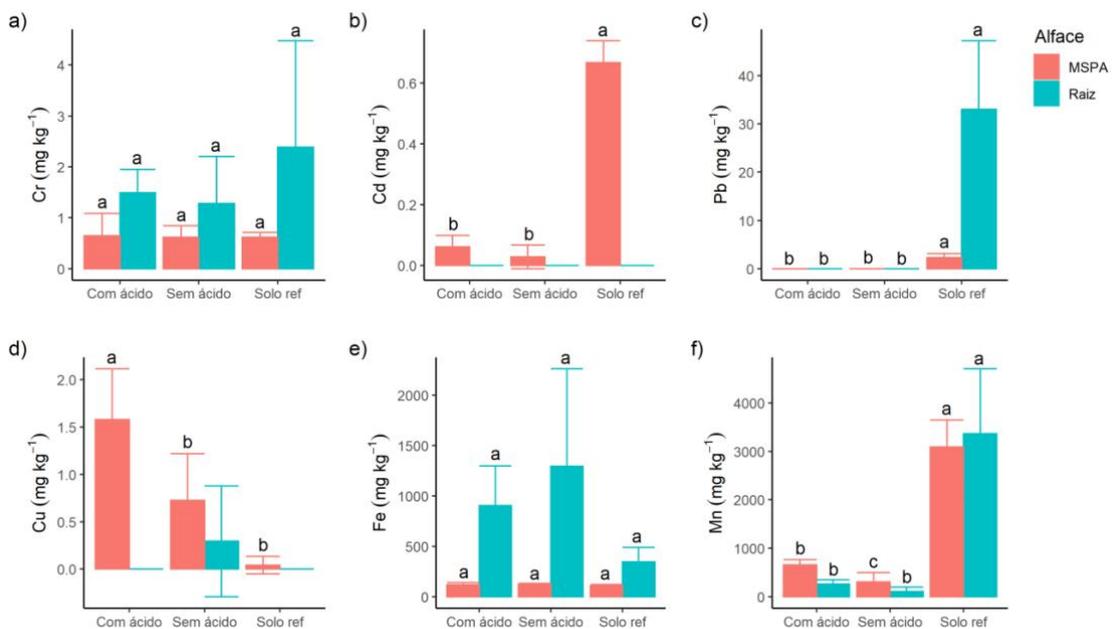
Outro elemento que demonstrou diferença na MSPA entre o solo e os rejeitos foi o Cd, com teores cerca de 9 e 8 vezes superior no solo em comparação ao rejeito sem ácido e com ácido, respectivamente. Os teores disponíveis de Cd por Mehlich-3 em solo, foram superiores aos extraídos em rejeito com ácido (Figura 11), demonstrando que apesar do Cd ter apresentado uma tendência em apresentar maiores teores no rejeito quando avaliado seu teor pseudo-total (Figura 15), esse se encontra mais facilmente disponível no solo referência. O Cd foi absorvido no solo em teores acima do permitido pela legislação em hortaliças folhosas (0,20 mg kg⁻¹), de acordo com Resolução da Agência Nacional de Vigilância Sanitária – RDC Nº 42, de 29 de agosto de 2013 (ANVISA, 2013). No entanto, por se tratar de um experimento em casa de vegetação a capacidade de absorção de elementos é potencializada, dessa forma, faz-se necessário avaliar a absorção de Cd em campo, ou seja no local em que foi coletado o solo referência.

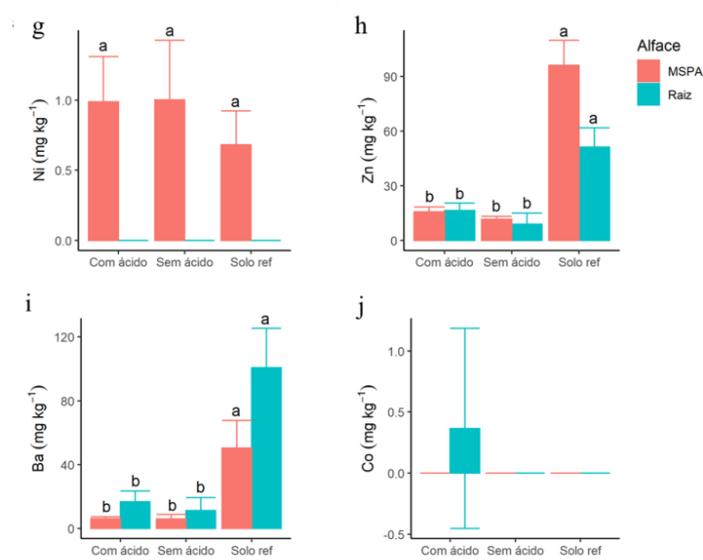
Os teores Pb e Zn cultivados em solo referência estavam 4,5 e 1,9 vezes, acima do limite máximo permitido em hortaliça, de acordo com o Decreto N° 55.871 de 26 de março de 1965 (ANVISA, 1965). A MSPA da alface cultivada em rejeito apresentou teores de Cr acima do tolerado ($0,10 \text{ mg kg}^{-1}$), no entanto, esse comportamento também se repetiu com o solo referência (ANVISA, 2013).

De maneira geral, a alface apresentou teores tóxicos quando cultivada em solo referência, e acidificação do rejeito proporcionou maior absorção apenas para um elemento (Cu). No entanto a acidificação não refletiu em absorção pela planta em teores acima do tolerável pela ANVISA, (1965). Assim, para a cultura da alface, a acidificação do rejeito não foi a principal causa para o aumento nos teores de metais na planta.

Uma observação importante é que os valores totais de metais nesse estudo foram realizados utilizando a matéria seca das plantas, e não a fresca, ou seja, estado em que são consumidos pela população, dessa forma, os teores de metais podem ser ainda mais baixos, pois ao acrescentar a umidade ocorre uma diluição do teor de metais. O CODEX (2019) preconiza que as análises sejam realizadas com o produto na forma em que são consumidos, dessa forma para todos os elementos que estão acima do preconizado pela legislação brasileira (ANVISA), estes ainda podem estar em conformidade, sendo necessária conversão dos valores acrescentando o valor de umidade, já para os elementos abaixo do limite estabelecido, estes se encontram em conformidade mesmo sem a conversão.

Figura 17- Teores totais de metais (USEPA 3051A) em alface cultivadas em rejeito com e sem ácido e solo referência.





Legenda: As médias de letras iguais na coluna não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

Fonte: Da autora (Laboratório de Biologia, Microbiologia e Processos Microbianos do Solo da UFLA), 2020.

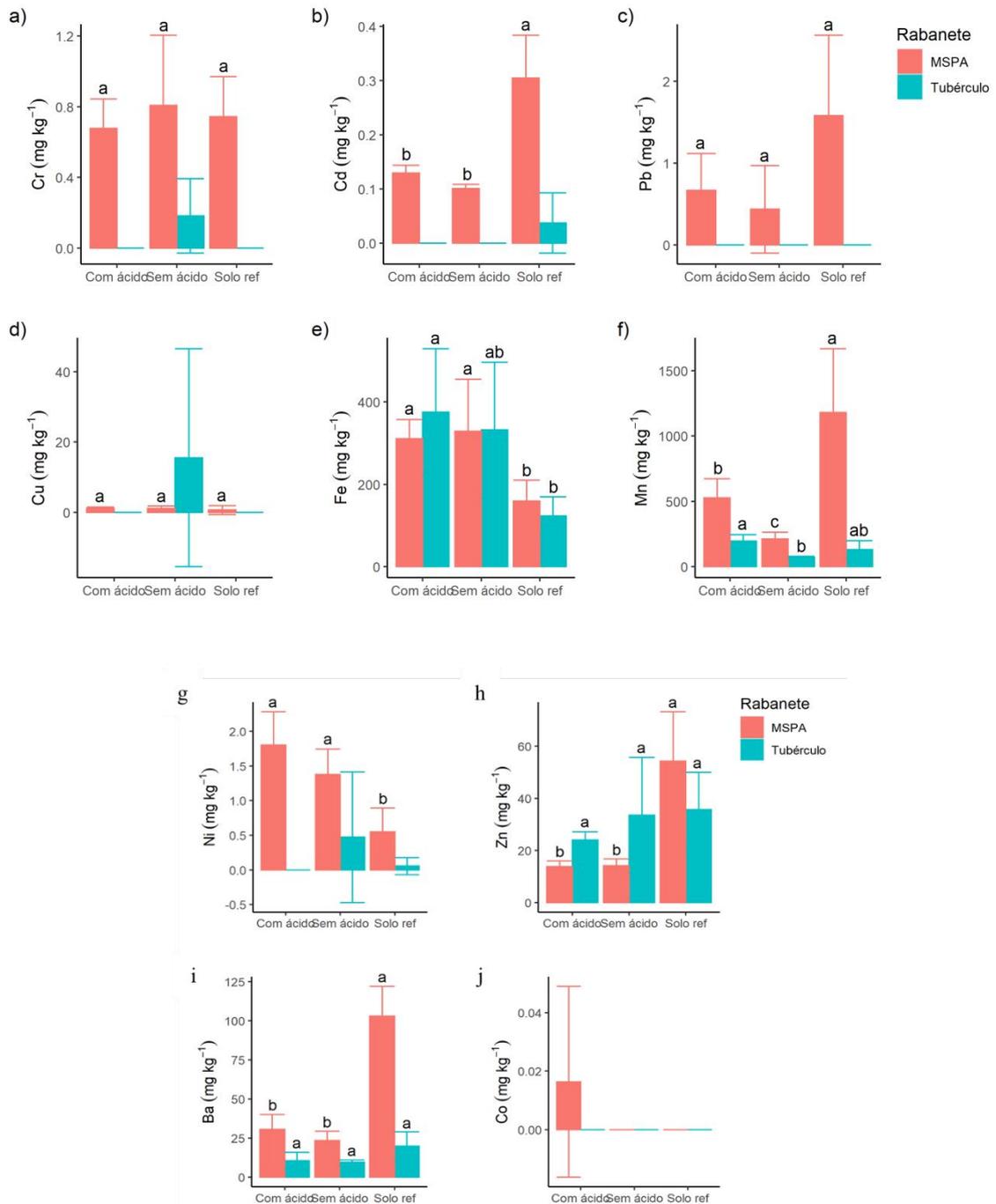
5.3.2.3.2 Rabanete

Os maiores valores de metais absorvidos pelo rejeito em rabanete foram para Fe e Ni, na MSPA quando comparados ao solo referência (Figura 18). De acordo com Alves (2016) um dos efeitos da toxidez pelo Ni é a redução do peso seco em plantas. Esse autor ao adicionar doses crescentes de Ni em solo, observou que plantas de milho que apresentaram teores entre 0,1 a 5 mg kg⁻¹ em MSPA, tiveram a redução de 10% no peso da matéria seca. Dessa forma, os teores presentes na MSPA em rejeito (0,88 a 2,44 mg kg⁻¹) pelo rabanete, podem ter colaborado para a menor MSPA no presente estudo (Figura 16).

Quanto ao efeito da acidificação do rejeito, essa só promoveu diferença em relação ao Mn, apresentando maior concentração na MSPA em rejeito com ácido. No entanto, o teor na MSPA em solo referência foi 2,2 vezes superior ao rejeito com ácido.

Os teores de Cd e Pb, presentes nos tubérculos do rabanete em todos os tratamentos estão de acordo com os preconizados pela COMISSÃO CODEX ALIMENTARIUS (CAC), que determina padrões, diretrizes e códigos de práticas internacionais para contaminantes e toxinas em alimentos (CODEX, 2019).

Figura 18 - Teores totais de metais (USEPA 3051A) em rabanete cultivado em rejeito com e sem ácido e solo referência.



Legenda: As médias de letras iguais na coluna não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

Fonte: Da autora (Laboratório de Biologia, Microbiologia e Processos Microbianos do Solo da UFLA), 2020.

5.3.2.3.3 Sorgo

Os teores de metais no tecido do sorgo em rejeito foram maiores para Cu, Fe, Mn, Ni e Co em relação ao solo referência. O Fe e Mn foram os elementos presentes em maior quantidade no sorgo cultivado em rejeito com ácido, principalmente nas raízes. Os teores de Mn entre 400 a 1000 mg kg⁻¹ em plantas, são tidos como excessivos ou tóxicos (KABATA-PENDIAS, 2000). Dessa forma, tanto os teores na raiz quanto na parte aérea do sorgo cultivado em rejeito com ácidos, estão acima do tolerável em culturas agrônômicas.

A toxidez por Mn é caracterizada por apresentar manchas necróticas marrons ou avermelhadas, em folhas mais velhas, pontas de folhas secas e raízes atrofiadas que conseqüentemente, prejudicam o crescimento (KABATA-PENDIAS, 2010). Todos esses sintomas foram manifestados pelo sorgo cultivado tanto em rejeito acidificado, quanto em rejeito sem ácido, como pode ser observado na Figura 19. De acordo com ROSOLEM (1989), os sintomas de toxidades em plantas, têm sido associados a teores de Mn nas folhas variando de 90 a 600 mg kg⁻¹. Dessa forma, os teores elevados de Mn em sorgo, juntamente com as propriedades físicas do rejeito, foram os principais limitantes para o desenvolvimento dessa cultura, principalmente na redução da MSPA (Figura 16), uma vez que o sorgo apresenta restrições no crescimento, quando cultivado com altos níveis de Mn (GALVEZ et al., 1989).

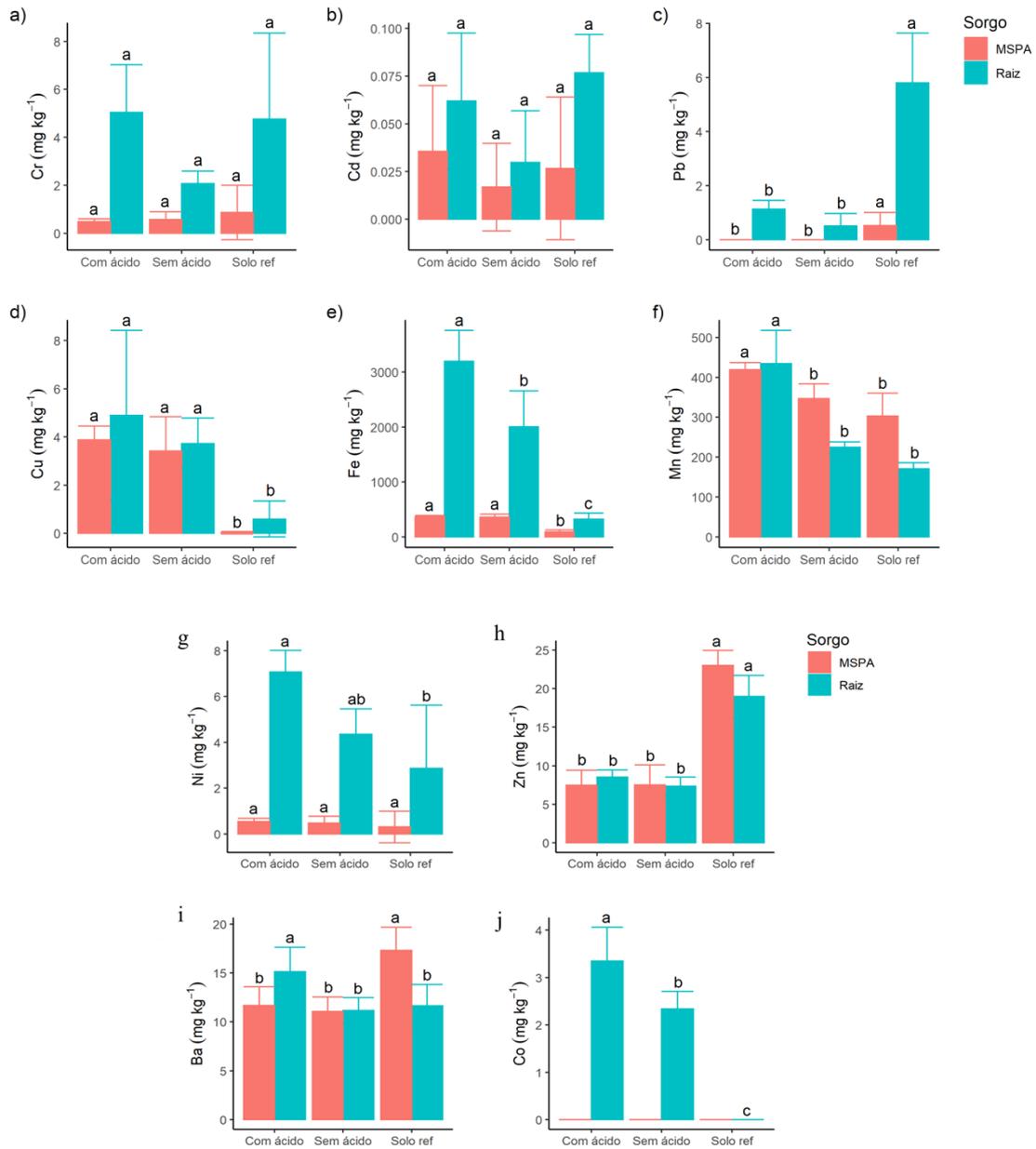
Os teores de Cr, Cd, Pb, Co, Ni, Ba e Zn na MSPA do sorgo, para todos os tratamentos, encontram-se abaixo de teores apresentados como tóxicos em plantas (KABATA-PENDIAS, 2010).

Figura 19 - Sintomas de fitotoxidez em plantas de sorgo cultivadas em rejeito com ácido e sem ácido.



Fonte: Da autora (Laboratório de Biologia, Microbiologia e Processos Microbianos do Solo da UFLA), 2020.

Figura 20 - Teores totais de metais (USEPA 3051A) em sorgo cultivado em rejeito com e sem ácido e solo referência.



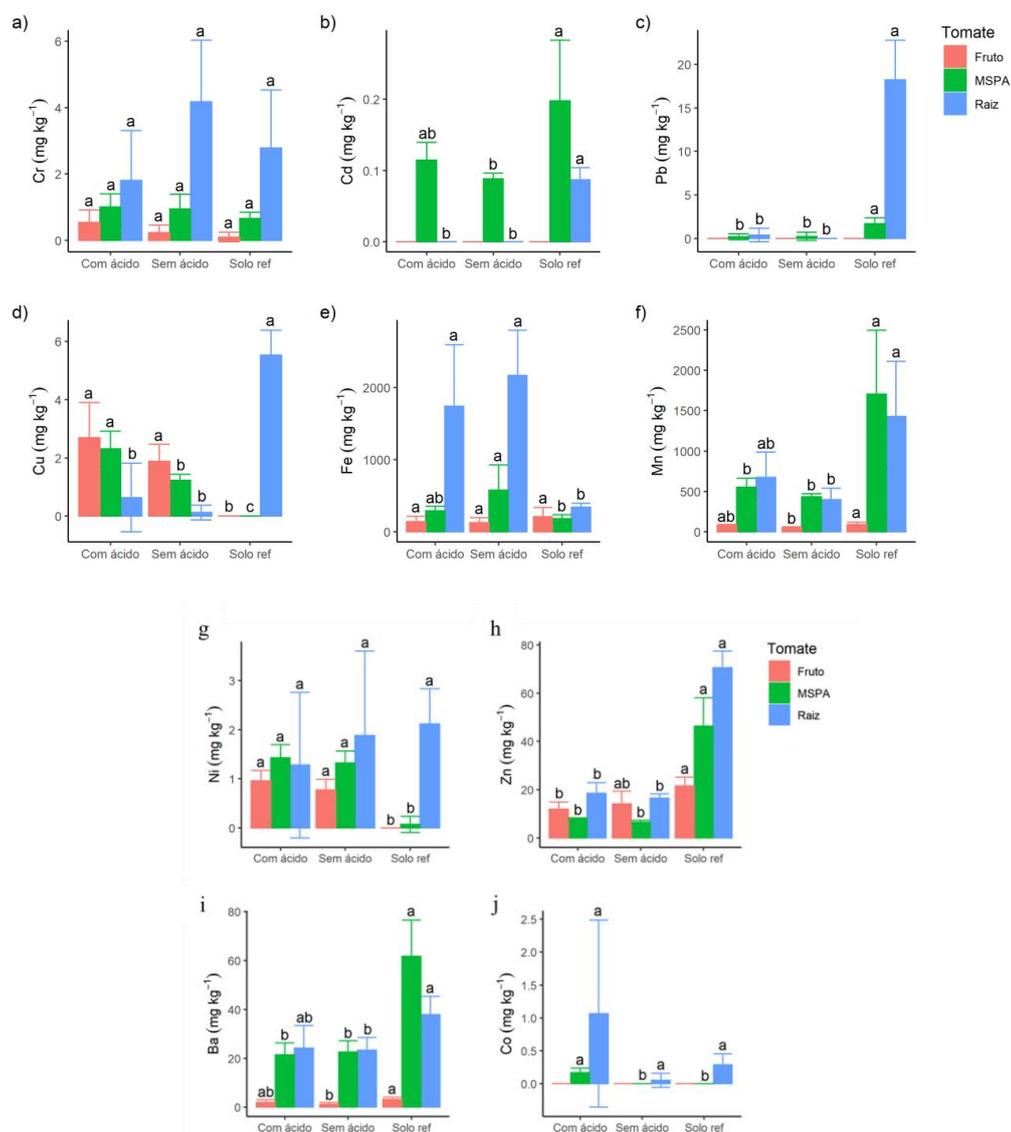
Legenda: As médias seguidas de letras iguais na coluna não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

Fonte: Da autora (Laboratório de Biologia, Microbiologia e Processos Microbianos do Solo da UFLA), 2020.

5.3.2.3.4 Tomate

Os maiores teores de Cu, Fe, Ni e Co, na MSPA foram encontrados em plantas cultivadas no rejeito com e sem ácido. O Cu e Ni apresentaram maiores concentrações em frutos em rejeito com e sem ácido. No entanto, seus teores encontram-se bem abaixo do limite estabelecido para alimentos (Cu - 30 mg kg⁻¹ e Ni - 5 mg kg⁻¹), e não oferecem riscos para o consumo (ANVISA, 2013). Já em relação ao solo referência, os teores na MSPA para Cd, Pb, Mn, Zn e Ba formam maiores que os encontrados na MSPA dos rejeitos com e sem ácido.

Figura 21- Teores totais de metais (USEPA 3051A) em diferentes órgãos do tomate, cultivado em rejeito com e sem ácido e solo referência.



Legenda: As médias de letras iguais na coluna não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

Fonte: Da autora (Laboratório de Biologia, Microbiologia e Processos Microbianos do Solo da UFLA), 2020.

Quanto aos frutos, as maiores concentrações encontradas no solo referência foi de Mn, Zn e Ba. Não foram encontrados limites estabelecidos para concentração desses elementos em normativas brasileiras. No entanto, os teores desses elementos, presentes nos frutos, encontram-se acima dos teores médios observados por Kabata-Pendias (2010) em tomates.

Não foi possível detectar pelos métodos utilizados os teores de Pb, Cd e Co no fruto de tomate em nenhum dos tratamentos. Já para os teores de Cr no fruto, estes estavam acima do permitido pela ANVISA (1965), ou seja, maiores que $0,10 \text{ mg kg}^{-1}$, em todos os tratamentos.

Os maiores teores observados em frutos seguiram a mesma ordem decrescente para o rejeito com e sem ácido $\text{Fe} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ba} > \text{Ni} > \text{Cr}$.

Teores de Fe e Mn na MSPA acima de 350 mg kg^{-1} e 150 mg kg^{-1} , respectivamente, podem ocasionar toxidez em muitas plantas (MALAVOLTA et al., 1997). A concentração de Fe na MSPA em rejeito alcançou valores que variaram desde teores abaixo do nível tóxico até extremamente tóxico para plantas (212 a 1053 mg kg^{-1}). No entanto, não houve diferença entre os tratamentos para o Fe no rejeito com ácido e solo referência na MSPA. Adicionalmente, o teor de Mn presente na MSPA no solo referência, diferiu dos presentes no rejeito, mas em todos os tratamentos o Mn estava acima do nível tóxico para plantas.

5.3.2.3.5 Acúmulo de metais pesados em plantas cultivadas em rejeito

O acúmulo de Ba foram maiores em todos os órgãos das plantas cultivadas em solo referência (Figura 22), embora o teor pseudo-total desse elemento não tenha diferenciado entre o solo e rejeito (Figura 15), a afinidade desse elemento por óxidos e hidróxidos no rejeito podem ter favorecido o menor acúmulo em plantas cultivadas em rejeito. De acordo com Melo et al. (2011), a disponibilidade de Ba está atrelada, entre outros fatores, à afinidade do metal com os coloides do solo.

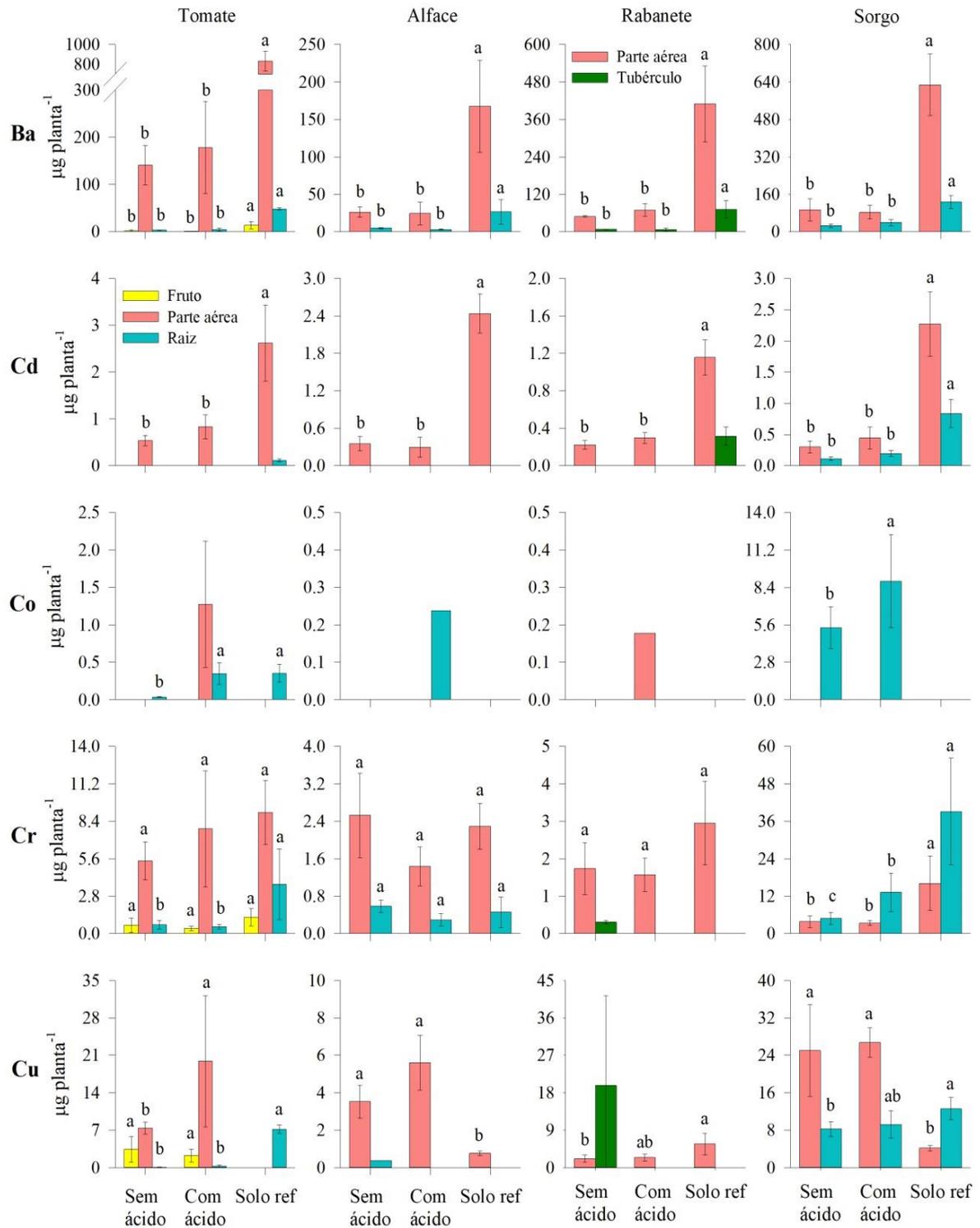
Em tomate não foi verificado acúmulo de Cd em fruto, para nenhum tratamento (Figura 22). No entanto, na parte aérea foi, visivelmente, maior que na raiz, para todos os tratamentos. Embora, o Cd seja um elemento de elevada mobilidade, este não apresentou valores que representassem riscos à saúde, quanto à presença em tomate. O solo referência apresentou os maiores acúmulos de Cd na parte aérea em relação ao rejeito em todas as culturas. Quanto aos teores acumulados na raiz, o sorgo cultivado em solo referência foi o que mais acumulou Cd. Um resultado distinto foi obtido por Andrade et al. (2018), encontrando concentrações mais altas em raízes de arroz cultivado com 50% da lama de rejeito, em comparação ao solo referência.

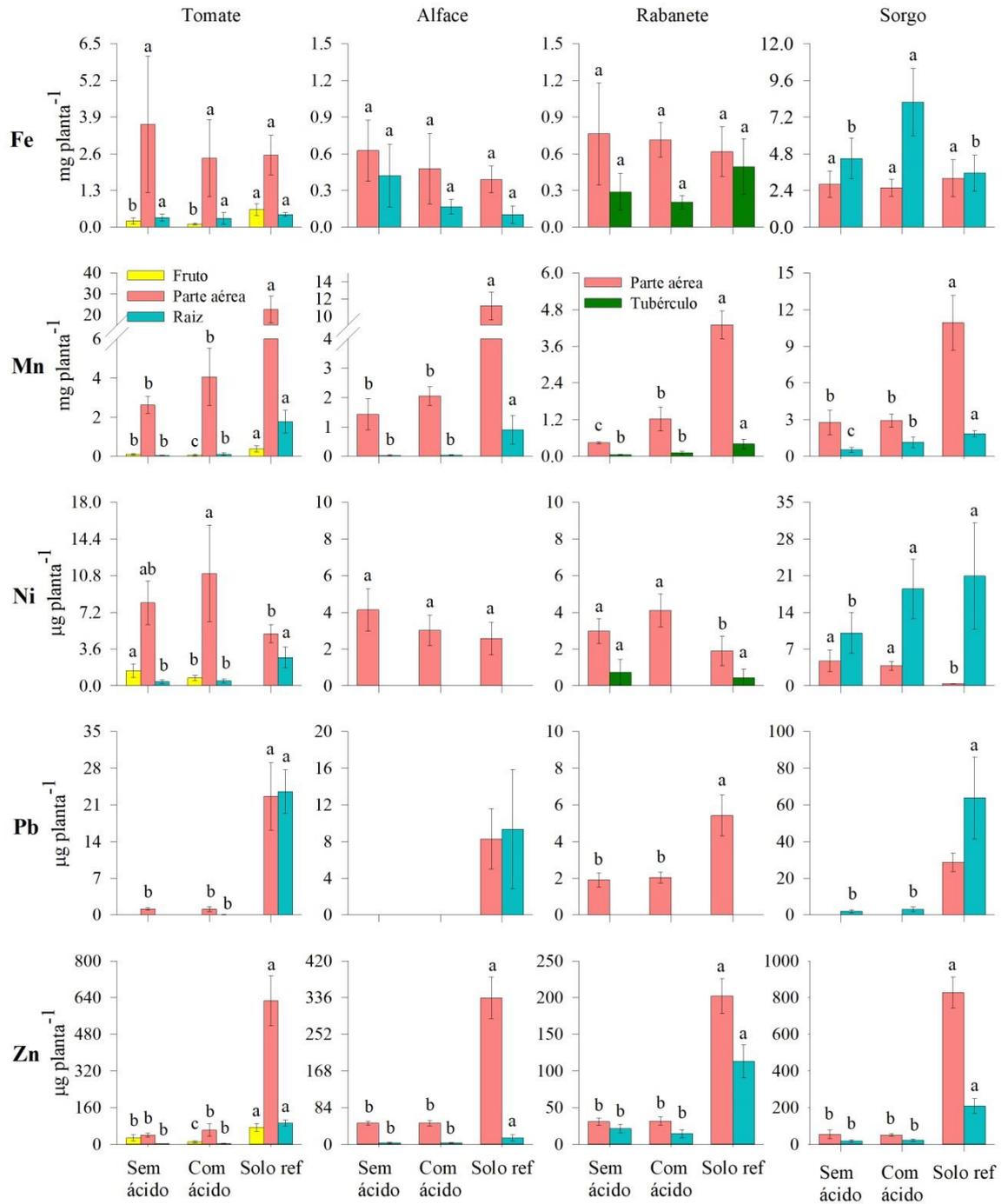
O acúmulo de Cr na parte aérea de tomate não diferiu entre os tratamentos, o mesmo comportamento se repetiu para o fruto e a parte aérea da alface e rabanete (Figura 22). O sorgo foi à única cultura que acumulou teores de Cr superiores ao preconizado pela legislação nos tratamentos com rejeito, tanto para raiz quanto parte aérea. O Cu acumulou-se mais em frutos e na parte aérea de tomate cultivados em rejeito. Esse comportamento também se repetiu para a alface e sorgo.

Ao contrário do que se esperava, o acúmulo de ferro no fruto foi maior em tomate cultivado no solo referência, ao passo que os teores acumulados em partes aéreas e raízes não diferiram entre os tratamentos no tomate (Figura 22). De acordo com Andrade et al. (2018), o rejeito prejudicou o crescimento das raízes e o rendimento dos grãos quando arroz foi cultivado com 50% de rejeito, o mesmo deve ter ocorrido no presente estudo, pois as plantas cultivadas em rejeito tenderam a apresentar menor matéria seca das raízes para todas as culturas, com exceção do alface que não diferiu (Figura 16).

No solo referência, observou-se maior acúmulo de Zn e Pb na parte aérea e na raiz, de todas as espécies estudadas (Figura 22). Isso demonstra que o acúmulo desses elementos nos tecidos das plantas tende a apresentar um risco maior quando cultivado em solo da região, do que propriamente no rejeito. No entanto, cabe ressaltar, novamente, que o risco só seria comprovado quando realizado um experimento em campo, ou seja, uma análise de risco, uma vez que em casa de vegetação a capacidade de absorção pode ser superestimada devido às ótimas condições de crescimento e o desenvolvimento das plantas proporcionadas por este ambiente.

Figura 22- Teores acumulados de metais em diferentes plantas cultivadas em rejeito com e sem ácido e solo referência.





Legenda: As médias de letras iguais na coluna não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

Fonte: Da autora (Laboratório de Biologia, Microbiologia e Processos Microbianos do Solo da UFLA), 2020.

6 CONCLUSÕES

A diminuição do pH do rejeito não demonstrou riscos quanto à disponibilidade de metais. O rejeito em geral apresenta baixa carga de metais pesados e se encontra dentro dos valores

de prevenção estabelecidos pelo COPAM para o estado de Minas Gerais, ao passo que o Pb em solo referência apresenta concentração acima dos valores de prevenção do estado.

O rejeito foi prejudicial à emergência das culturas, principalmente para alface e tomate, mas quando cultivadas apresentaram teores dentro dos padrões preconizados pela ANVISA, com exceção para o Cr em alface cultivada em solo referência e no rejeito.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As limitações para o cultivo em rejeito parecem estar mais atreladas a características físicas do que necessariamente aos teores de metais. O único elemento que demonstrou ser preocupante foi o Cr, no entanto, ele foi encontrado em teores acima do permitido tanto em plantas cultivadas no rejeito, quanto no solo referência. Os teores de metais pesados em geral foram maiores em plantas cultivadas em solo referência, que foi retirado em um local de mata fechada perto de onde foi coletado o rejeito utilizado no experimento, dentro do Quadrilátero Ferrífero. Essa região, historicamente, devido às origens litológicas, apresenta teores de metais altos.

Outro fator importante é o revolvimento que o rejeito promoveu no rio Gualaxo do Norte, que já apresentavam concentrações de elementos químicos potencialmente tóxicos devido à atividade de outras mineradoras da região. Tal fato pode ter relação com a aparente alta heterogeneidade que o rejeito vem apresentando em distintos trabalhos. Dessa forma, um estudo minucioso em campo, onde já estão sendo cultivadas plantas destinadas à alimentação seria interessante. Uma investigação quanto ao cultivo de plantas comestíveis, em diferentes locais do Quadrilátero Ferrífero, também deve ser realizada, uma vez que o solo referência demonstrou ser mais preocupante quanto ao teor de metais acumulados em plantas.

A análise de disponibilidade de metais em rejeito apresentou maiores teores extraídos por Mehlich-3. No entanto, isso não significa que este seja o melhor extrator. Dessa forma, um estudo relacionado os teores extraídos por esse método com os absorvidos pela planta, deve ser realizado.

O termo Tecnossolo não foi usado no presente trabalho a fim de facilitar a descrição metodológica do mesmo, bem como ao fato de artigos publicados em relação à deposição do rejeito após o desastre ainda usarem terminologias com rejeito ou resíduo de mineração de ferro, como Queiroz et al., (2018) e Almeida et al., (2018). No entanto, salienta-se que o termo Tecnossolo é a forma mais adequada de se referir ao rejeito, uma vez que esse material

foi fortemente alterado por atividades humanas, e com a deposição influenciou o solo abaixo e se tornou uma parte desse ambiente, modificando-o intensamente.

A acidificação do rejeito não oferece riscos quanto à disponibilidade de metais, refutando a hipótese de que acidificação natural do rejeito, a qual já está sendo submetido, possa se tornar uma bomba relógio. Esse efeito é positivo, pois, é praticamente impossível controlar a acidificação natural que esse material irá sofrer no ambiente.

REFERÊNCIAS

ACCIOLY, A.M.A.; SIQUEIRA, J.O. Contaminação química e biorremediação do solo. Tópicos em ciência do solo. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v. 1, p. 299-351, 2000.

ADRIANO, D.C. Trace elements in the terrestrial environment. New York: Springer-Verlag, p. 533, 1986.

ALLEONI, L. R.F. et al. Eletroquímica, adsorção e troca iônica no solo. Química e Mineralogia do Solo, Parte II, p. 69- 129. SBCS, Viçosa, MG, 2009.

ALLOWAY, B.J. et al. The accumulation of cadmium by vegetables grown on soils contaminated from a variety of sources. Science of the total Environment, v. 91, p. 223-236, 1990.

ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils. 2nd ed. London: Blackie Academic & Professional, p.368, 1995.

ALMEIDA, C. A. et al. Characterization and evaluation of sorption potential of the iron mine waste after Samarco dam disaster in Doce River basin–Brazil. Chemosphere, v. 209, p. 411-420, 2018.

ALVES, I. S. Disponibilidade e nível crítico de cádmio, chumbo e níquel em solos contaminados e em plantas de milho. 2016.

AMARAL S., N. M. B. et al. Química dos Metais Pesados no Solo. In.: MELO, V.D.F. & ALLEONI, L.R.F. Química e Mineralogia do Solo. Parte II, SBCS:Viçosa-MG, pp. 249-312, 2009.

ANA, Agência Nacional de Águas. Encarte Especial Sobre a Bacia do Rio Doce-Rompimento da Barragem em Mariana MG. (Superintendência de Planejamento de Recursos Hídricos – SPR/Ministério de Meio Ambiente, Brasília DF, 2016.

ANDRADE, G. F. et al. Agricultural use of Samarco's spilled mud assessed by rice cultivation: A promising residue use?. *Chemosphere*, v. 193, p. 892-902, 2018.

ANDRADE, M. G. et al. Metais pesados em solos de área de mineração e metalurgia de chumbo. I-Fitoextração. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 33, n. 6, 2009.

ANDRADE, J. C. Conceitos Básicos de Química, in: MELO, V.D.F. & ALLEONI, L.R.F. Química e Mineralogia do Solo. Parte I, SBCS:Viçosa-MG, pp. 1-72, 2009.

ANVISA. Resolução da Diretoria Colegiada - RDC Nº 42, de 29 de agosto de 2013 <http://portal.anvisa.gov.br/documents/33880/2568070/rdc0042_29_08_2013.pdf/c5a17d2d-a415-4330-90db-66b3f35d9fbd>. Acesso em: 27 jan.2020.

ANVISA. Decreto nº 55.871, de 26 de março de 1965. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/decretos/55871_65.htm>. Acesso em: 27 jan. 2020.

BAVARESCO, J. et al. Chromium adsorption in different mineralogical fractions from subtropical soils. *Pedosphere*, v. 27, n. 1, p. 106-111, 2017.

BERTHELIN, J. et al. Microbial biosorption and ion accumulation of metals in field conditions in heavy metal polluted soils and around uranium mining wastes. In: FEMS symposium metals, Microorganisms relationships and applications France. p. 61-70, 1993.

BERTONCINI, E.I.; MATTIAZZO, M.E. Lixiviação de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 23, p.737 - 744, 1999.

BERTONI, J.; LOMBARDI NETO, F. Conservação do solo. 8 ed. São Paulo: Icone. 2012. 355 p.

BORKERT, C.M. et al. Disponibilidade e avaliação de elementos catiônicos: ferro e manganês. In: FERREIRA, M.E. (Ed.) Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura. Jaboticabal: CNPq; FAPESP; POTAFOS, 2001. p.151-185.

BOSE, S.; BHATTACHARYYA, A. K. Heavy metal accumulation in wheat plant grown in soil amended with industrial sludge. *Chemosphere*, v. 70, n. 7, p. 1264-1272, 2008.

BRADY, Nyle C.; WEIL, Ray R. Elementos da natureza e propriedades dos solos. Bookman Editora, 2009.

BRUMMER, G.W. Heavy metal species, mobility and availability in soils. In: BRINCKAMN, F.E.; SADLER, P.J. (Ed.) The importance of chemical speciation in environmental processes., Berlin: Springer-Verlag, p. 169-192, 1986.

BRUMMER, G.W.; HERMS, U. Influence of soil reaction and organic matter on the solubility of heavy metals in soils. In: Effects of accumulation of air pollutants in forest ecosystems. Springer, Dordrecht, p. 233-243, 1983.

CABRAL, L. et al. Retention of heavy metals by arbuscular mycorrhizal fungi mycelium. Química Nova, v. 33, n. 1, p. 25-29, 2010.

CARMO, F. F. et al. Fundão tailings dam failures: the environment tragedy of the largest technological disaster of Brazilian mining in global context. **Perspectives in ecology and conservation**, v. 15, n. 3, p. 145-151, 2017.

CARNEIRO, M. A. C. et al. Estabelecimento de plantas herbáceas em solo com contaminação de metais pesados e inoculação de fungos micorrízicos arbusculares. Pesquisa Agropecuária Brasileira, v. 36, n. 12, p. 1443-1452, 2001.

CARVALHO, G. S. Efeito de resíduos siderúrgicos no cultivo de arroz irrigado por inundação: comparação de extratores e disponibilidade de elementos-traço. 2007. 81 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.

CASAGRANDE, J. C. et al. Copper desorption in a soil with variable charge. Sci. Agric., v.61, n.2, p. 196 – 202, 2004.

CASSARET, A.; DOULL'S, D. Toxicology (the basic science of poison). 3 ed. New York: McMillan, p. 820, 1986.

CETESB, Valores orientadores para solo e água subterrânea no estado de São Paulo 2014 (a). Disponível em: < <https://cetesb.sp.gov.br/solo/wp-content/uploads/sites/18/2014/12/valores-orientadores-nov-2014.pdf>>. Acesso em: 20 jan. 2020.

CHANG, A. C. et al. Sequential Extraction of Soil Heavy Metals Following a Sludge Application 1. Journal of Environmental Quality, v. 13, n. 1, p. 33-38, 1984.

CLARK, R. B. et al. Effect of trace element deficiencies and excesses on mineral nutrients in sorghum. *Journal of plant nutrition*, v. 3, n. 1-4, p. 357-374, 1981.

CODEX. COMISSÃO CODEX ALIMENTARIUS (CAC) - Code of Practice for Source Directed Measures to Reduce Contamination of Foods with Chemicals (CXC 49-2001). Disponível em: http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/sh-proxy/en/?lnk=1&url=https%253A%252F%252Fworkspace.fao.org%252Fsites%252Fcodex%252Fstandards%252FCXS%2B193-1995%252FCXS_193e.pdf. Acessado em 27 jan.2020.

COLLING, A. V.; RIZZO, A. C. L. Biodegradação de aminas: recuperação ambiental e viabilidade econômica do processo. 2017.

CONAMA, Resolução CONAMA Nº 420/2009. Disponível em:< <http://www.portosdoparana.pr.gov.br/arquivos/File/LegislacaoAmbiental/ResolucaoCONAMA420.pdf>>. Acesso em: 20 jan. 2020.

COSTA, J.C.V. Caracterização do itabirito dolomítico da Mina de Conceição, visando aproveitamento como matéria-prima na siderurgia. UFMG, 2013.

COVELO, E. F. et al. Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components. *Journal of Hazardous Materials*, v.140, n.1-2, p.308–315, 2007.

CPRM – Centro de Pesquisa em Recursos Minerais. Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil, Mariana - Folha SF. 23- XB - 1. Estado de Minas Gerais. Escala 1: 100.000. Brasília, DNPM/CPRM. p.196, 1993.

CRUZ, F. V. S. Desempenho de sementes e plântulas de espécies arbóreas no rejeito oriundo do rompimento da Barragem de Fundão (Mariana, MG). 2018.

CRUZ, F. V. S. et al. A lama derramada da Samarco prejudica o crescimento de árvores nativas da Mata Atlântica?. *Ecotoxicologia e segurança ambiental* , v. 189, p. 110021, 2020.

CUNHA, K. P. V. et al. Disponibilidade, acúmulo e toxidez de cádmio e zinco em milho cultivado em solo contaminado. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 32, n. 3, 2008.

CURI, N.; FRANZMEIER, D. P. Effect of Parent Rocks on Chemical and Mineralogical Properties of Some Oxisols in Brazil 1. *Soil Science Society of America Journal*, v. 51, n. 1, p. 153-158, 1987.

DANA, J. D. Manual de mineralogia. Rev. Cornelius S. Hurlbut, Jr. Trad. Rui Ribeiro Franco. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, v.1, p.303-342, 1976.

DAVILA, R. B. et al. Heavy metals in iron ore tailings and floodplain soils affected by the Samarco dam collapse in Brazil. *Science of The Total Environment*, p. 136151, 2019.

DEHN, B.; SCHÜEPP, H. Influence of VA mycorrhizae on the uptake and distribution of heavy metals in plants. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, v. 29, n. 1-4, p. 79-83, 1990.

DIXON, J. B.; WEED, S. B. Minerals in Soil Environments: Kaolin and Serpentine Group Minerals. Published by: Soil Science Society of America. Madison, Wisconsin, USA. 1989.

DOMINGUES, T. G. Teor de metais pesados em solo contaminado com resíduo de sucata metálica, em função de sua acidificação. Instituto Agronômico de Piracicaba, 2009.

DORR II, J. V. N. Ocorrências e classificação de minérios de ferro do quadrilátero ferrífero. Semana de Estudos sobre Padronização dos Minérios, 1964.

EMBRAPA, Avaliação dos impactos causados ao solo pelo rompimento de barragem de rejeito de mineração em Mariana, MG: Apoio ao plano de recuperação agropecuária (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária 2015).

FELIPPE, M. F. et al. A tragédia do Rio Doce: A lama, o povo e a água. Relatório de Campo e Interpretações preliminares Sobre as Consequências do Rompimento da Barragem de Rejeitos de Fundão (Samarco/Vale/BHP). *Revista GEOgrafias*, p. 63-94, 2016.

FERREIRA, D. F. SISVAR: um programa para análises e ensino de estatística. **Revista Symposium**, Lavras, v. 6, p. 36-41, 2008.

FERREIRA, H. Aplicação metodologia de avaliação do ciclo de vida na produção de polpa de concentrado de minério de ferro. 2014.

FERREIRA, M. E. et al. Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/POTAFOS, 2001.

FILHO, A C. et al. Óxidos de manganês em solos do Quadrilátero Ferrífero (MG). *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 35, n. 3, p. 793-804, 2011.

FONTES, M. P. F. et al. Mobilidade de metais no perfil de um Latossolo Vermelho-Amarelo. In: Congresso Brasileiro de Ciência do Solo. p. 297,1993.

FRANCO, C.M.L. et al. Propriedades gerais do amido. v. 1. Série Cultura de tuberosas amiláceas latino-americanas. CEREDA, MP (coord.). São Paulo: Fundação Cargill, 2001.

FREITAS, C. M. et al. O desastre na barragem de mineração da Samarco: fratura exposta dos limites do Brasil na redução de risco de desastres. *Ciência e Cultura*, v. 68, n. 3, p. 25-30, 2016.

GALLI, U. et al. Heavy metal binding by mycorrhizal fungi. *Physiologia plantarum*, v.92, n.2, p.364-368, 1993.

GALVEZ, L. et al. Effects of silicon on mineral composition of sorghum grown with excess manganese. *Journal of Plant Nutrition*, v. 12, n. 5, p. 547-561, 1989.

GAO, Y. Z. et al. Effects of organic acids on copper and cadmium desorption from contaminated soils. *Environment International*, New York, v. 29, n. 5, p. 613-618, 2003.

GAST, R.G. *Encyclopedia of Soil Science*. Stroudsburg Pa.: Hutchinson and Ross, p. 148-152, 1979.

GILDON, A.; TINKER, P. B. Interactions of vesicular-arbuscular mycorrhizal infection and heavy metals in plants. *New Phytologist*, v. 95, n. 2, p. 247-261, 1983.

GIOVANNETTI, M.; MOSSE, B. An evaluation of techniques for measuring vesicular arbuscular mycorrhizal infection in roots. *New Phytologist*, v. 84, n. 3, p. 489-500, 1980.

GOMES, L. E. O. et al. The impacts of the Samarco mine tailing spill on the Rio Doce estuary, Eastern Brazil. *Marine pollution bulletin*, v. 120, n. 1-2, p. 28-36, 2017.

GRIFFITH, SM; SCHNITZER, M. O isolamento e caracterização de complexos metal-orgânicos estáveis de solos vulcânicos tropicais. *Ciência do Solo*, v. 120, n. 2, p. 126-131, 1975.

GUEDES, Thiago Santos. Estudo sobre coletores na flotação catiônica reversa de minérios de ferro itabiríticos. 2012.

GUILHERME, L. R. G. et al. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. Tópicos em Ciência do Solo, v. 4, p. 345-390, 2005.

GUILHERME, L.R.G.; ANDERSON, S.J. Copper sorption kinetics and sorption hysteresis in two oxide-rich soils (Oxisols). In: VENNE, E.A. (Ed). Adsorption of metals by geomedia: variables, mechanisms and model applications. San Diego: Academic Press, 1998. Cap.9, p. 209-228.

GUIMARÃES, I. R. et al. Modified goethites as catalyst for oxidation of quinoline: Evidence of heterogeneous Fenton process. Applied Catalysis A: General, v. 347, n. 1, p. 89-93, 2008.

GUIMARÃES, M. A. et al. Toxicidade e tolerância ao cádmio em plantas. Revista Trópica-Ciências Agrárias e Biológicas, v. 2, p. 58-68, 2008.

HATJE, Vanessa et al. The environmental impacts of one of the largest tailing dam failures worldwide. **Scientific reports**, v. 7, n. 1, p. 1-13, 2017.

HAUGMO, I. E. et al. Environmental impact of amines. Energy Procedia, v. 1, n. 1, p. 1297-1304, 2009.

HAYES, K.F.; TRAINA, S.J. Metal speciation and its significance in ecosystem health. In: HUANG, P.M. (Ed) Soil chemistry and ecosystem health. Madison: Soil Science Society of America, p. 45-84, 1998.

IBAMA. Laudo Técnico Preliminar: Impactos ambientais decorrentes do desastre envolvendo o rompimento da barragem de Fundão, em Mariana, Minas Gerais. In: Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis – IBAMA. MINAS GERAIS, 2015.

Disponível em:

https://www.ibama.gov.br/phocadownload/barragemdefundao/laudos/laudo_tecnico_preliminar_ibama.pdf. Acesso em: 30 de jan. 2019.

IBGE, Produto Interno Bruto do Município de Mariana. Disponível em<

<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/mg/mariana/pesquisa/38/47001?tipo=ranking&ano=2013&indicador=47001>>. Acesso em: 16 jan. 2019.

IBGE, Sinopse por setores do Censo 2010. Disponível em:

<<https://censo2010.ibge.gov.br/sinopseporsetores/?nivel=st>>. Acesso em: 16 jan. 2019.

IMPELLITTERI, C. A. et al. Soil properties controlling metal partitioning. In: SELIM, H. M.; SPARKS, D. L. (ed.). Heavy metals release in soils. Boca Raton: Lewis Publishers, p. 149 – 165, 2001.

JENTSCHKE, G. et al. Ectomycorrhizas and cadmium toxicity in Norway spruce seedlings. *Tree physiology*, v. 19, n. 1, p. 23-30, 1999.

KABATA-PENDIA, A.; PENDIAS, H. Soil constituents. In: Trace elements in soils and plants. Florida: CRC Press, p.33-50, 1984.

KABATA-PENDIAS, A. Trace elements in soils and plants. 2010.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. Trace elements in soil and plants. 3ed. Boca Raton: CRC Press, 331p, 2001.

KEENEY, D. R. Encyclopedia of Soil Science. Stroudsburg Pa.: Hutchinson and Ross, p. 8-9, 1979.

KER, J. C. Latossolos do Brasil: uma revisão. *Revista Geonomos*, v. 5, n. 1, 1997.

KLAUBERG-FILHO, O. et al. Ecologia, função e potencial de aplicação de fungos micorrízicos arbusculares em condições de excesso de metais pesados. VIDAL-TORRADO, P.; ALLEONI, LRF; COOPER, M, p. 85-144, 2005.

KLAUBERG-FILHO, O. et al. Fungos micorrízicos arbusculares em solos de área poluída com metais pesados. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 26, n. 1, 2002.

LACAZ, F. A. C. et al. Tragédias brasileiras contemporâneas: o caso do rompimento da barragem de rejeitos de Fundão/Samarco. *Revista Brasileira de Saúde Ocupacional*, v. 42, p. 1-12, 2017.

LEYVAL, C. et al. Effect of heavy metal pollution on mycorrhizal colonization and function: physiological, ecological and applied aspects. *Mycorrhiza*, v. 7, n. 3, p. 139-153, 1997.

LINDSAY, W. L.; NORVELL, W. A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.* v.42, p. 421-428, 1978.

LINK, D. D. et al. Development and validation of the new EPA microwave assisted leach method 3051A. *Environmental Science & Technology*, v. 32, p.3628–3632, 1998.

LOBATO, L. M; COSTA, M. A. Recursos minerais no cenário geológico de Minas Gerais online. Companhia de Desenvolvimento de Minas Gerais (CODEMGE). 2018.

LOPES, L. M. N. O rompimento da barragem de Mariana e seus impactos socioambientais. *Sinapse Múltipla*. 5(1):1-14, 2016.

LUZ, A. B. et al. Tratamento de Minérios - 5ª edição. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010.

MALAVOLTA, E. et al. Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações. 2 ed. Piracicaba: POTAFOS, 319p, 1997.

MALAVOLTA, E. Manual de química agrícola: adubos e adubação. Agronômica Ceres, São Paulo, 1981.

MAPA, P. S. Rota de processo para o underflow da deslamagem de minério de ferro do concentrador da Samarco Mineração. UFMG, 2006.

MARQUES, T.C.L.L. et al. Crescimento e teor de metais de mudas de espécies arbóreas cultivadas em solo contaminado com metais pesados. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v.35, p.121-132, 2000.

MARTA-ALMEIDA, M. et al. Fundão Dam collapse: Oceanic dispersion of River Doce after the greatest Brazilian environmental accident. *Marine pollution bulletin*, v. 112, n. 1-2, p. 359-364, 2016.

MATOS, A. T. Fatores de retardamento e coeficientes de dispersão-difusão do zinco, cádmio, cobre e chumbo em solos do Município de Viçosa-MG. UFV, 1995.

McBRIDE, M. B. *Environmental Chemistry of Soils* Oxford Univ. Press, New York, p.406, 1994.

McBRIDE, M. B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. In: *Advances in soil science*. Springer, New York, NY, p. 1-56, 1989.

McGRANTH, S. P. Chromium and nickel. In: ALLOWAY, B. J. (ed.). Heavy metals in soils. 2ed. London: Blackie Academic, p. 179 – 205, 1995.

MEHLICH, A. Determination of P, Ca, Mg, K, Na, and NH₄. North Carolina Soil Test Division, Raleigh, p. 23-89, 1953.

MEHLICH, A. Mehlich 3 soil test extractant: A modification of Mehlich 2 extractant. Communications in Soil Science & Plant Analysis, New York, v. 15, n. 12, p. 1409-1416, 1984.

MELO, L. C. A et al. Cadmium and barium toxicity effects on growth and antioxidant capacity of soybean (*Glycine max L.*) plants, grown in two soil types with different physicochemical properties. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, v. 00, p. 1-13, 2011.

MENDIBURU, F.; DE MENDIBURU, M. F. Package 'agricolae'. R package version, p. 1.2-8, 2019

MENGEL, K.; KIRKBY, E. A. Principles of plant nutrition. 4.ed. Bern: International
MESQUITA, A. A. et al. Remediação de solos tratado com lodo rico em zinco. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 10, n. 02, p. 738-744, 2006.

MINAS GERAIS. Secretaria de Estado de Desenvolvimento Regional, Política Urbana e Gestão Metropolitana. Relatório: avaliação dos efeitos e desdobramentos do rompimento da Barragem de Fundão em Mariana-MG. Belo Horizonte: Sedru, 2016.

MINISTÉRIO DA SAÚDE, Agência Nacional de Vigilância Sanitária - Resolução da Diretoria Colegiada – RDC Nº 42, de 29 de agosto de 2013. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/33880/2568070/rdc0042_29_08_2013.pdf/c5a17d2d-a415-4330-90db-66b3f35d9fbd>. Acesso em: 06 fev. 2019.

MISHRA, S. R. et al. Kinetics and isotherm studies for the adsorption of metal ions onto two soil types. **Environmental Technology & Innovation**, v. 7, p. 87-101, 2017

MOREIRA, A. et al. Extratores e disponibilidade de micronutrientes em terra preta de Índio da Amazonia Central. Embrapa Pecuária Sudeste-Artigo em periódico indexado (ALICE), 2009.

MOREIRA, C. S. Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos. 2004. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

MOREIRA, F.; SIQUEIRA, J. O. Microbiologia e Bioquímica do Solo. 2ª edição. Editora UFLA, 2006.

MUTHUKRISHNAN, G. et al. Prospects of Arbuscular Mycorrhizal Fungi for Heavy Metal-Polluted Soil Management. In: *Microorganisms for Green Revolution*. Springer, Singapore, p. 91-113, 2018.

NASCIMENTO, H. N. Caracterização tecnológica de materiais estéreis com elevado teor de PPC e P da Mina de Alegria da SAMARCO MINERAÇÃO SA. 2014.

NASCIMENTO, R. S. do et al. Extração e fitodisponibilidade de zinco e chumbo em Latossolo tratado com resíduos de siderurgia. *Revista Brasileira de Ciências Agrárias*, Recife, v. 9, n. 3, p. 322-329, 2014b.

OMACHI, C. Y. et al. Atlantic Forest loss caused by the world's largest tailing dam collapse (Fundão Dam, Mariana, Brazil). **Remote Sensing Applications: Society and Environment**, v. 12, p. 30-34, 2018.

PASSOS, F.L. et al. (Des) territórios da mineração: planejamento territorial a partir do rompimento em Mariana, MG. *Cadernos Metrópole*, v. 19, n. 38, 2017.

PDUAM. Relatório Diagnóstico de Mariana. Equipe Consultora do Plano Diretor Urbano-Ambiental de Mariana. Inédito. 350p. 2003.

PEREIRA, E. L. Estudo do potencial de liquefação de rejeitos de minério de ferro sob carregamento estático. 2005. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado em Geotecnia)–Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.

PEREIRA, L. F. et al. Impactos do rompimento da barragem de rejeitos de Brumadinho, Brasil: uma análise baseada nas mudanças de cobertura da terra. *Journal of Environmental Analysis and Progress*, v. 4, n. 2, p. 122-129, 2019.

PESCOD, M. B. Wastewater treatment and use in agriculture. 1992.

PHILLIPS, J. M.; HAYMAN, D. S.. Improved procedures for clearing roots and staining parasitic and vesicular-arbuscular mycorrhizal fungi for rapid assessment of infection. *Transactions of the British mycological Society*, v. 55, n. 1, p. 158-161, 1970.

PIERANGELI, M. A. P. et al. Efeito do pH na adsorção-dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 25, n. 2, 2001.

PIRES, J. M. M. et al. Potencial poluidor de resíduo sólido da Samarco Mineração: estudo de caso da barragem do Germano. 2003.

PORTO, M. L. Vegetação metalófito e o desenvolvimento do setor mineral. In: *Simpósio do Trópico Úmido*, Belém, 1986. Anais. Belém: EMBRAPA, CPATU, p.171-183, 1986.

MENGEL, K.; KIRKBY, E. A. Principles of plant nutrition. Bern. **International Potash Institute**, p. 687-695, 1987.

PREFEITURA DE MARIANA, A primeira cidade de Minas. Disponível em: <<http://www.mariana.mg.gov.br/historico>>. Acesso em: acesso 12 de jan. 2019.
QUAGGIO, J.A. et al. Efeitos da aplicação de calcário e gesso sobre a produção de amendoim e lixiviação de bases no solo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.6, p. 189-194, 1982.

QUEIROZ, H. M. et al. The Samarco mine tailing disaster: A possible time-bomb for heavy metals contamination?. *Science of the Total Environment*, v. 637, p. 498-506, 2018.

RAAB, A. et al. Uptake, translocation and transformation of arsenate and arsenite in sunflower (*Helianthus annuus*): formation of arsenic-phytochelatin complexes during exposure to high arsenic concentrations. *New Phytologist*, v. 168, n. 3, p. 551-558, 2005.

RAIJ, B. V.; QUAGGIO, J. A. Métodos de análise de solo para fins de fertilidade. *Boletim Técnico IAC*, n. 81, 1983.

RAMÍREZ, C. J et al. Steady-state inhibition model for the biodegradation of sulfonated amines in a packed bed reactor. *New biotechnology*, v. 32, n. 3, p. 379-386, 2015.

RESENDE, M. et al. Mineralogia de solos brasileiros: interpretação e aplicações. UFLA, 2005.

RIBEIRO, A. C. Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais: 5. Aproximação. Comissão de fertilidade do solo do estado de Minas Gerais, 1999.

RODRIGUES, Sónia Morais et al. Evaluation of a single extraction test to estimate the human oral bioaccessibility of potentially toxic elements in soils: Towards more robust risk assessment. *Science of the Total Environment*, v. 635, p. 188-202, 2018.

ROSOLEM, C.A. Manganese toxicity in soybeans. In: **WORLD SOYBEAN RESEARCH CONFERENCE**, 4., Buenos Aires, 1989. Proceedings... Buenos Aires: Association Argentina de Soja. p. 225-23, 1989.

SÁ JÚNIOR, A. D. Aplicação da classificação de Köppen para o zoneamento climático no estado de Minas Gerais, Brasil. *Teórico e Climatologia Aplicada*, v. 108, n. 1-2, p. 1-7, 2012.

SALINAS, N. S. C. Caso Samarco: implicações jurídicas, econômicas e sociais do maior desastre ambiental do Brasil. 2016.

SAMARCO, A Samarco e a economia. Disponível em: < <https://www.samarco.com/samarco-e-a-sociedade/>>. Acesso em: 15 jan. 2019.

SANTAMARINA, J. et al. Why coal ash and tailings dam disasters occur. **Science**, v. 364, n. 6440, p. 526-528, 2019.

SCHAEFER, C. E. et al. Solos desenvolvidos sobre canga ferruginosa no Brasil: uma revisão crítica e papel ecológico de termiteiros. *Geossistemas Ferruginosos do Brasil*. (Eds FF do Carmo and LHY Kamino) pp, p. 77-102, 2015.

SCHAEFER, C. E. G. R. et al. Paisagens de lama: Os tecnossolos para recuperação ambiental de áreas afetadas pelo desastre da Barragem de Fundão, em Mariana. *Boletim Informativo da SBCS*, p. 18-23, 2016.

SCHMITT, H. W.; STICHER, H. Heavy metal compounds in the soil. *Metals and their compounds in the environment*. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, p. 311-326, 1991.

SEGURA F.R, et al. Potential risks of the residue from Samarco's mine dam burst (Bento Rodrigues, Brazil). *Environ Pollut*. 218:813–825, 2016.

SHANKER, A. K. et al. Chromium toxicity in plants. *Environment international*, v. 31, n. 5, p. 739-753, 2005.

SILVA, A. C. et al. Características químicas, mineralógicas e físicas do material acumulado em terraços fluviais, originado do fluxo de lama proveniente do rompimento de barragem de rejeitos de mineração de ferro em Bento Rodrigues, Minas Gerais, Brasil. *Revista Espinhaço UFVJM*, p. 44-53, 2017.

SILVA, F. C.; RAIJ, B. V. Disponibilidade de fósforo em solos avaliada por diferentes extratores. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 34, n. 2, p. 267-288, 1999.

SILVA, F.C. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. Brasília: Embrapa, 370p. 1999.

SILVA, G. P et al. Caracterização química, física e mineralógica de estéreis e rejeito da mineração de ferro da Mina de Alegria, Mariana-MG. *Pesquisa Agropecuária Tropical*, v. 36, n. 1, 2006 a.

SINGH, S. et al. Toxicity of aluminium on various levels of plant cells and organism: a review. ***Environmental and Experimental Botany***, v. 137, p. 177-193, 2017.

SIQUEIRA, J. O. et al. Effect of formononetin (7 hydroxy 4'methoxy isoflavona) on mycorrhizal colonization and growth of corn in soil with excess of heavy metals. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 23, n. 3, p. 561-567, 1999.

SMITH, S. E.; READ, S. J. *Mycorrhizal Symbiosis*, 2nd edn Academic Press, San Diego. P. Grogan, J. Baar & TD Bruns, 1997.

SOBRAL, L. F. et al. Comparison of copper, manganese, and zinc extraction with Mehlich 1, Mehlich 3, and DTPA solutions for soils of the Brazilian coastal tablelands. *Communications in soil science and plant analysis*, v. 44, n. 17, p. 2507-2513, 2013.

SOUZA, J. F. Efeito de metais pesados no desenvolvimento de plântulas de milho (*Zea mays* L.) e rabanete (*Raphanus sativus* L.). Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Biologia, Campinas, SP. 2003.

SOUZA, L. A. et al. Cartografia e diagnóstico geoambiental aplicados ao ordenamento territorial do município de Mariana-MG. *Revista Brasileira de Cartografia*, v. 3, n. 57, 2005.

SPOSITO, G. *The chemistry of soils*. Oxford University Press, New York, 342p., 2008.

STRAHLER, A.N. The Koppen climate classification system. In:(Ed.). Physical geography. 2nd ed. New York: John Willey, p.185-188, 1963.

TEIXEIRA, P. C. et al. Manual de métodos de análise de solo. Brasília: Embrapa Solos, 2017.

TEODORO, A. L.; LEÃO, V. A. Recuperação de aminas, utilizadas na flotação de minério de ferro, utilizando-se zeólitas naturais. Revista da Escola de Minas, 57(3): p. 197-201, 2004.

TILLER, K. G. Heavy metals in soils and their environmental significance. In: Advances in soil science. Springer, New York, NY, p. 113-142, 1989.

TRANI, P. E. et al. Beterraba, cenoura, nabo, rabanete e salsa. **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo,(Boletim técnico, Nº100, 2. ed. ver. atual.). Campinas: Instituto Agrônomo & Fundação IAC, 174p, 1997.**

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA, 2007. Method 3051A (SW-846): Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Oils, Revision. 1. ed. USEPA, Washington, 2007.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. Method 3051A: microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils; test methods for evaluating solid Waste, physical/chemical methods. Washington: USEPA, p. 20, 1998.

URE, A.M. Trace elements in soil, soils extracts in solution. Microchymica Acta, New York, v.2, p.49-57, 1991.

UREN, N. C. Forms, reactions, and availability of nickel in soils. In: **Advances in agronomy.** Academic Press, 1992. p. 141-203.

VASCONCELLOS, A. et al. Variáveis relacionadas à estabilidade de complexos organo-minerais em solos tropicais e subtropicais brasileiros. Ciência rural, Santa Maria. Vol. 37, n. 5 (set./out. 2007), p. 1301-1307, 2007.

VINHAL-FREITAS, I. C. et al. Adsorção e dessorção de metais no solo e coeficientes de isotermas de Freundlich e Langmuir. Agropecuária técnica, v. 31, n. 2, p. 155-163, 2010.

WANDERLEY, L. J. et al. Desastre da Samarco/Vale/BHP no Vale do Rio Doce: aspectos econômicos, políticos e sócio ambientais. Ciência e Cultura, v. 68, n. 3, p. 30-35, 2016.

WRIGHT, S. F.; UPADHYAYA, A. A survey of soils for aggregate stability and glomalin, a glycoprotein produced by hyphae of arbuscular mycorrhizal fungi. *Plant and soil*, v. 198, n. 1, p. 97-107, 1998.

YURI, J. E. et al. Nutrição e adubação da cultura da alface. Embrapa Semiárido-Capítulo em livro científico (ALICE), 2016.

ZHANG, X. H. et al. Arbuscular mycorrhizal fungi contribute to resistance of upland rice to combined metal contamination of soil. *Journal of Plant Nutrition*, v. 28, n. 12, p. 2065-2077, 2005.

ZHANG, Guangliang et al. Heavy metal fractions and ecological risk assessment in sediments from urban, rural and reclamation-affected rivers of the Pearl River Estuary, China. ***Chemosphere***, v. 184, p. 278-288, 2017.