UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais

Dissertação

PROSPECÇÃO DE PLANTAS PARA FITORREMEDIAR ÁREAS DE MINERAÇÃO CONTAMINADAS COM METAIS PESADOS NA REGIÃO DE CAÇAPAVA DO SUL (RS)

Thays França Afonso

Pelotas, 2019

Thays França Afonso

PROSPECÇÃO DE PLANTAS PARA FITORREMEDIAR ÁREAS DE MINERAÇÃO CONTAMINADAS COM METAIS PESADOS NA REGIÃO DE CAÇAPAVA DO SUL (RS)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais do Centro de Engenharias da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais.

Orientador: Prof. Dr. Robson Andreazza

Coorientador: Prof. Dr. Maurizio Silveira Quadro

Pelotas, 2019

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

A111p Afonso, Thays França

Prospecção de plantas para fitorremediar áreas de mineração contaminadas com metais pesados na região de Caçapava do Sul (RS) / Thays França Afonso ; Robson Andreazza, orientador ; Maurizio Silveira Quadro, coorientador. — Pelotas, 2019.

134 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, Centro de Engenharias, Universidade Federal de Pelotas, 2019.

1. Metais pesados. 2. Fitorremediação. 3. Poluição ambiental. 4. Mineração. I. Andreazza, Robson, orient. II. Quadro, Maurizio Silveira, coorient. III. Título.

CDD : 363.7

Elaborada por Maria Inez Figueiredo Figas Machado CRB: 10/1612

Thays França Afonso

Prospecção de Plantas Para Fitorremediar Áreas de Mineração Contaminadas com Metais Pesados na Região de Caçapava do Sul (RS)

Dissertação aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre em Ciências Ambientais, Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, Centro de Engenharias, Universidade Federal de Pelotas.

Data da defesa: 15/02/2019

Banca Examinadora:

....
Prof. Dr. Robson Andreazza (Orientador)
Doutor em Ciência do Solo pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

....
Prof. Dr. Leonardo Capeleto de Andrade
Doutor em Ciência do Solo pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

....
Prof. Dr. Leandro Sanzi Aquino
Doutor em Agronomia pela Universidade Federal de Pelotas

Dedico este trabalho a minha mãe Mery Maria Ferreira de França, a minha família e ao meu orientador.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais que sempre me incentivaram e me apoiaram em todos os momentos.

A minha mãe que sempre esteve ao meu lado me auxiliando e dando todo o apoio e suporte.

A minha família e a todos meus amigos e familiares que torceram por mim e compreenderam minha ausência durante este período.

Aos meus orientadores pela dedicação, estímulo e esforço proporcionado.

A professora Raquel Lüdtke do Departamento de Botânica da Universidade Federal de Pelotas pela identificação das espécies vegetais.

Ao Laboratório de Química Ambiental (LQA) da Universidade Federal de Pelotas e, ao professor Flávio Anastácio de Oliveira Camargo e ao professor Leonardo Capeleto de Andrade, em parceria com o Laboratório de Análise de Solos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela ajuda na realização das análises físico-químicas.

A todos que colaboraram, direta ou indiretamente, na elaboração deste trabalho, em especial à Carolina F. Demarco pela parceria, amizade e apoio, meu reconhecimento.

RESUMO

Afonso, Thays França. **Prospecção de plantas para fitorremediar áreas de mineração contaminadas com metais pesados na região de Caçapava do Sul (RS).** 2019. 134f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) – Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, Centro de Engenharias, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2019.

A atividade de mineração é de fundamental importância para o crescimento econômico do Brasil. Mais especificamente, no Estado do Rio Grande do Sul existem diversas mineradoras, dentre elas, algumas com o foco na explotação de minerais metálicos, que são matérias-primas utilizadas nos processos metalúrgicos. A mineração de cobre em Caçapava do Sul-RS durou cerca de 100 anos e trouxe destaque nacional por suprir o mercado com esse metal. Contudo, este tipo de atividade antrópica torna-se um problema para a sociedade ao expor metais pesados no solo e nas águas, sem uma intervenção adequada causando contaminação ambiental. Assim, essa dissertação teve por objetivo a identificação de plantas capazes de fitorremediar áreas de mineração contaminadas por metais pesados, nas Minas do Camaquã, região de Caçapava do Sul-RS. A metodologia a ser empregada consiste em análise por ICP, de metais pesados encontrados em rejeito e plantas na região de mineração nas Minas do Camaquã. Pelos resultados obtidos foi possível perceber a existência de plantas adaptadas com potencial fitorremediador na área em questão e deste modo, os estudos da aplicação da fitorremediação em áreas contaminadas pela mineração auxiliarão no conhecimento técnico para solucionar os impactos das atividades de mineração cujos rejeitos sejam metais pesados.

Palavras-chave: Metais Pesados; Fitorremediação; Poluição Ambiental; Mineração.

ABSTRACT

Afonso, Thays França. **Prospecting of plants for phytoremediation of mining areas contaminated with heavy metals in the region of Caçapava do Sul (RS).** 2019. 134f. Dissertation (Master Degree em Ciências Ambientais) – Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, Centro de Engenharias, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2019.

The mining activity presents importance for the economic growth of Brazil. More specifically, in the state of Rio Grande do Sul, there are several mining companies, some of which are focused on the exploitation of metallic minerals, which are raw materials used in metallurgical processes. Copper mining in Caçapava do Sul-RS lasted about 100 years and was highlighted for supplying the national consumption of this metal. However, this type of anthropic activity becomes a problem for society by exposing heavy metals to soil and water without proper intervention causing environmental contamination. Thus, this project has the objective of identifying plants capable of phytoremediate mining tailing areas contaminated by heavy metals, in Camaquã Mines, Caçapava do Sul-RS. The methodology to be used consists of ICP analysis of heavy metals found in tailings and plants in the mining region of Camaquã Mines. The results showing there are adapted plants with phytoremediation potential in the area in question, thus, studies of the application of phytoremediation in areas contaminated by mining will assist in the technical knowledge to solve the impacts of the mining activities whose wastes are heavy metals.

Key-words: Heavy metals; Phytoremediation; Environment pollution; Mining.

LISTA DE FIGURAS

ARTIGO 1

ARTIGO 2

LISTA DE TABELAS

ARTIGO 1

ARTIGO 2

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO

A atividade de mineração é de fundamental importância para o crescimento econômico do Brasil (ARAUJO; FERNANDES, 2016; ROCHA et al., 2018). No Estado do Rio Grande do Sul existem diversas mineradoras, dentre elas, algumas com o foco na explotação de minerais metálicos, que são matérias-primas utilizadas nos processos metalúrgicos (BRASIL, 2016). Nesse caso, a importância desses minérios vai além do caráter econômico, pois são eles imprescindíveis à manutenção da qualidade de vida e aos avanços tecnológicos da sociedade moderna (BOECHAT, 2014; CÉSAR, 2017).

A mineração de cobre em Caçapava do Sul-RS durou cerca de 100 anos e trouxe destaque nacional ao suprir o mercado com esse metal. Contudo, esse tipo de atividade antrópica torna-se um problema para a sociedade ao liberar metais pesados no solo e nas águas, sem uma intervenção adequada causando contaminação ambiental (KHALIL et al., 2008; ANGELOVICOVÁ; FAZEKASOVÁ, 2014; AMADO; CHAVES FILHO, 2015; DEMKOVÁ; JEZNÝ; BOBUĽSKÁ, 2017).

O acúmulo destes metais em áreas onde ocorre o beneficiamento do minério reduzem a capacidade produtiva da área, devido a fitotoxicidade dos metais pesados, e podem causar danos à saúde humana (AZEVEDO; LEA, 2005; BOECHAT, 2014; KOHZADI et al., 2019). Além disso, nesta região existe uma área de rejeito da mina desativada, a qual se explotava o cobre. Atualmente, uma área contígua a esta região que explorava cobre, encontra-se em processo de Licenciamento Ambiental para dar início a exploração de metais pesados como Chumbo, Zinco e Prata.

Diante disso, para intervir no processo de contaminação é preciso conhecer os tipos de resíduos da mineração que se classificam como rejeito e estéril. Quando parte do minério, após passar pelo beneficiamento, não é aproveitado economicamente ele passa a ser classificado como rejeito, e, quando se tem minérios com pouco ou nenhum mineral útil, chama-se estéril (IBRAM, 2016).

Esse rejeito, nos processos de mineração é proveniente da técnica de flotação utilizada no beneficiamento de cobre nas Minas do Camaquã. Atualmente, esta técnica vem sendo muito utilizada em escala industrial.

Segundo Bos e Quast (2000) além do problema ambiental já ocasionado por questão dos rejeitos, a técnica de flotação, que por vezes utiliza o óleo diesel como o auxiliar de coletor expondo solos e águas, há mais uma possibilidade de contaminação, pois no rejeito pode ser incorporado resquícios do óleo que tem em sua composição: enxofre, hidrocarbonetos (BTEX) e poliaromáticos (PAH’s) que são elementos poluentes e tóxicos (MARIANO, 2006).

Esse rejeito final contêm materiais sólidos e água que, devido às altas concentrações de determinados elementos químicos, podem ser considerados contaminantes. De modo geral, polui o meio ambiente por meio de drenagem ácida, infiltração dos contaminantes no solo, nos corpos hídricos superficiais e subterrâneos, alterando o equilíbrio ambiental e afetando a biota (DUARTE, 2008; GOVIL; KRISHNA, 2018; VIERS et al., 2018). Assim, o processo de beneficiamento gera rejeitos com alto grau de toxicidade, partículas dissolvidas e em suspensão, metais pesados e reagentes (LOZANO, 2006; YIN et al., 2018; YUAN et al., 2018).

Quanto aos metais pesados, sua liberação causa um desequilíbrio formando biomoléculas (complexos estáveis) que conseguem se acumular e permanecer no solo por longos períodos, prejudicando a qualidade do solo e sua capacidade produtiva, pois interferem nos processos microbianos essenciais na ciclagem de nutrientes, além de serem fitotóxicos para as plantas (SILVA; VITTI, 2008; PANDEY, 2018).

Diante de tantos problemas ambientais ocasionados pelos processos de contaminação dos solos ou água, tornou-se necessário o desenvolvimento de tecnologias de descontaminação. Uma dessas tecnologias é a Biorremediação. A Biorremediação refere-se ao uso de processos biodegradativos para remover poluentes que se encontraram no meio ambiente (solos, águas ou sedimentos), e que podem ameaçar a saúde pública (CRAWFORD L.; CRAWFORD D, 2005; JACOB et al., 2018).

Dentro dos processos de Biorremediação existe uma técnica que vem sendo empregada na recuperação de áreas contaminadas por metais, essa técnica é a Fitorremediação, definida como um processo que usa plantas para transferir, estabilizar, ou degradar os poluentes do solo, sedimentos, águas superficiais e lençóis freáticos. Estas plantas Fitorremediadoras tem a capacidade de Fitoextrair, Fitoestabilizar, Fitoacumular, Rizofiltrar e/ou Rizodegradar metais pesados em solos ou águas contaminadas (MARQUES; MOREIRA; SIQUEIRA, 2000; PRASAD, 2015; BOECHAT et al., 2016; HRYNKIEWICZ et al., 2018).

As plantas Fitorremediadoras tem a capacidade de mitigar as concentrações e/ou os efeitos tóxicos de contaminantes no meio ambiente, já que elas têm uma maior tolerância à toxicidade do meio, fazendo com que o seu uso seja cada vez mais requisitado como forma de descontaminação (ALI; KHAN; SAJAD, 2013; BABU; KIM; OH et al., 2013; PANDEY, 2013).

A escolha da planta fitorremediadora apropriada para a extração de um determinado metal pesado, é ponto chave na utilização da técnica, devendo-se no uso da fitoextração dar a devida importância a quesitos como: habilidade de hiperacumular metais extraídos (preferencialmente nas partes aéreas); tolerância às altas concentrações dos metais no solo; rápido crescimento e alta produção de biomassa, e ser de fácil colheita (MARCHIOL et al., 2004; GUILHERME et al., 2005; NASCIMENTO; XING, 2006).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral é identificar plantas capazes de fitorremediar áreas de mineração contaminadas por metais pesados (Minas do Camaquã, região de Caçapava do Sul-RS), bem como caracterizar o uso dessas plantas na recuperação dessas áreas.

2.1.1 Objetivos específicos

- Analisar físico-químicamente o rejeito da mineração de cobre onde às espécies de plantas foram amostradas;
- Identificar espécies vegetais terrestres tolerantes ou adaptadas ao ambiente contaminado por metais pesados em área de mineração nas Minas do Camaquã, cidade de Caçapava do Sul-RS;
- Determinar as concentrações de metais na biomassa das espécies vegetais;
- Avaliar a capacidade de remoção dos metais pesados pelas espécies amostradas;
- Identificar a espécie vegetal com o melhor potencial fitorremediador e especificar o tipo de mecanismo de fitorremediação da mesma.

3 HIPÓTESES

Há espécies de plantas, adaptadas á área de rejeito de mineração de cobre (Região das Minas do Camaquã), com potencial para aplicação em fitorremediação.

As plantas identificadas com potencial fitorremediador na região das Minas do Camaquã podem ser uma alternativa para descontaminação de áreas que contenham metais pesados.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Mineração de cobre nas Minas do Camaquã

O município de Caçapava do Sul ficou bem conhecido por causa de uma jazida de cobre nas Minas do Camaquã (distrito de Caçapava do Sul), que explotou o cobre entre os anos de 1865 a 1996. A jazida se localiza a 70 km da sede do município em uma área de grande beleza cênica e formações rochosas (PAIM, 2002).

O cobre foi o principal metal explorado nas Minas do Camaquã, sendo um elemento químico que em seu estado puro (cobre nativo) raramente é encontrado na natureza, estando na maioria das vezes associados a outros elementos em diferentes formas estruturais, formando outros minerais (VEIGEL; DADENNE, 1990; RIBEIRO, 2001; BORBA et al., 2008).

Na mineração, o beneficiamento do minério de cobre consiste em uma série de procedimentos para separar os elementos dentro dos minerais, por exemplo, retirar o cobre contido em minerais como bornita e calcopirita. Os processos de separação mineral (beneficiamento) estão atrelados à forma a qual os minerais se encontram (oxidada ou sulfetada). Quando estão na forma sulfetada, usa-se a técnica de flotação que propicia um concentrado do elemento químico com altos teores e com uma grande recuperação mineral no final do processo. Em geral na técnica de flotação tem uma recuperação de 90% do teor de cobre existente no minério sulfetado, assim os 10% restantes de cobre vão para a barragem de rejeitos (CHAVES, 2013; TRINDADE et al., 2015).

Os rejeitos dos efluentes gerados advindos do processo de beneficiamento (flotação) foram descartados em uma barragem de rejeitos situada nas Minas do Camaquã a 70 km de Caçapava do Sul. Esta barragem compreende uma área de 122,28 ha, que recebeu durante 13 anos todo o material efluente do sistema de flotação que totalizou uma massa de material com 21.874.944 toneladas (ABIB, 1979).

Nas barragens de rejeitos estão dispostos materiais sólidos e água que podem ser vistos como contaminantes se liberados no meio ambiente, podendo provocar drenagem ácida, infiltração de contaminantes como os metais no solo percolando para as águas superficiais/subsuperficiais, alterando o equilíbrio ambiental e afetando tanto a biota local (DUARTE, 2008; TRINDADE et al., 2015).

Em área contigua as Minas do Camaquã (mineração de cobre) pretende-se instalar uma nova mina de Chumbo, Zinco e Prata, que provavelmente produzirão rejeitos ricos em arsênio dentre outros (FARIAS, 2002).

Trabalhos realizados por Bitar (1997) e Bitar, Lyomasa e Junior (2000), na região Metropolitana de São Paulo demonstraram que as minas desativadas (parcialmente ou totalmente inundadas),estavam sujeitas à deposição desordenada de resíduos, gerando a contaminação do solo e das águas superficiais ou subterrâneas por metais pesados, colocando em risco a saúde da população do entorno.

Em conformidade Bernadino, Capitani e Gitahy (2004) constataram que mesmo após a desativação de uma mina no Alto Vale do Ribeira (SP), a população continuava convivendo com várias fontes de poluição ambiental, como o Chumbo e Arsênio, gerados da atividade de beneficiamento e refino do mineral, além das emissões de metais para atmosfera e posterior deposição dos particulados, pois estas emissões contaminaram os solos em áreas habitadas por essas populações e, os processos de lixiviação carrearam elementos aos rios da região.

Análises feitas em um corpo hídrico da Região de Caçapava do Sul, o arroio João Dias, constataram que as atividades de mineração na Mina de Cobre (desativada) aumentaram os fluxos semanais naturais de metais pesados em 5424 kg (60%) de fluxo total, 1542 kg (49%) de fluxo da fração dissolvida e 3881 kg (66%) de fluxo da fração particulada. O fluxo total de metais gerados pelas atividades humanas se deve principalmente ao Fe, seguido por Cu > Zn > Mn, enquanto os fluxos de Cd, As e Pb foram desprezíveis no estudo feito por Bidone et al. (2001). Vale ressaltar que os valores dos índices de As e Pb provavelmente se aumentará com a abertura da mina de Chumbo e Zinco em Caçapava do Sul (RS).

Diante dessas situações descritas anteriormente existe uma grande preocupação ambiental quanto os impactos advindos da mineração que por vezes descartam metais pesados nos solos e na água, surgindo cada vez mais à necessidade de estudos quanto ao descarte adequado e tratamento desses resíduos da mineração dispostos no meio ambiente.

4.2 Metais Pesados

O termo metal pesado tem sido usado por muitos anos e refere-se ao grupo de metais e metalóides com alta massa atômica (>5 g/cm^3) especialmente os metais de transição, como Pb, Cd e Hg que podem causar problemas de toxicidade para as plantas e animais (KEMP, 1998; DUFFUS, 2002). Alguns não-metais, como As, Sb e Se são incluídos dentro do grupo dos metais pesados embora tenham a aparência e/ou algumas das propriedades dos metais, mas se comportam quimicamente como não metais (ALLOWAY, 2013).

Alguns metais são considerados essenciais para plantas e/ou animais precisando está em quantidades adequadas. Um exemplo disso são os Oligominerais sendo um conjunto de elementos químicos inorgânicos necessários aos seres vivos em pequenas quantidades. Eles desempenham diversas funções metabólicas no organismo, como a formação de enzimas vitais aos mais diversos processos bioquímicos realizados pelas células (NUNES; TAMURA, 2012; BUTNARIU, 2018).

Normalmente utiliza-se o termo oligominerais para se referir aos nutrientes essências para os organismos vivos. Os Oligominerais ocorrem normalmente em concentrações relativamente baixas (geralmente <100 mg/kg^{-1}) na matéria seca de organismos vivos. Alguns exemplos de oligominerais são Fe, Co, I, Zn, Se, Cr, Cu, Mo, F, Mn dentre outros. Outra definição para o termo metal pesado é descrito do ponto de vista geoquímico como sendo todos os elementos de rastreamento, ou seja, eles normalmente ocorrem em traços (geralmente <1.000 mg/kg^{-1}) em rochas e solos (exceto para concentrações naturais em minerais de minério, que formam os depósitos minerais) (NUNES; TAMURA, 2012; ALLOWAY, 2013).

A distribuição dos minerais ocorre de modo natural no meio ambiente, sendo eles importantes na manutenção de diversas funções ecológicas tais como, regulação dos processos biológicos onde agem como componentes estruturais nas proteínas dentre outras funções (SIZER; WHITNEY, 2003; BUTNARIU, 2018). É importante considerar as concentrações e os teores limites destes elementos, para que estes, não interfiram nas funções ecológicas, tornando-se tóxicos para as plantas ou os animais (GUILHERME et al., 2005; TCHOUNWOU et al., 2012). A Tabela 1 mostra a relação entre os metais pesados e suas características toxicológicas diante das fontes poluidoras.

Tabela 1 - Metais pesados, principais fontes poluidoras e características toxicológicas advindas pela exposição.

Íon	Algumas fontes poluidoras	Características toxicológicas
As - Arsênio	Herbicidas, inseticidas, fungicidas, mineração tintas, corantes	A toxicidade depende da forma do composto, se orgânico ou inorgânico. Quando o arsênio esta nas formas trivalentes é mais tóxico do que na forma pentavalentes.
Cd - Cádmio	Combustíveis fósseis, efluentes industriais, inseticidas, lubrificantes, galvanoplastia.	Câncer de pulmão e edema pulmonar letal em caso de inalação de Cd em altas concentrações.
Cu - Cobre	Corrosão de tubulações, esgoto doméstico, fungicidas, algicidas, pesticidas, fundição e refinamento de metais.	Queimação gástrica, vômitos, náuseas, diarreias, lesões no trato gastrointestinal e anemia hemolítica.
Zn - Zinco	Mineração, galvanoplastia, incineração de resíduos, esgotos domésticos, produção de ferro e aço.	O acumulo de Zn no organismo causa deficiências profundas, como distúrbio gastrointestinal e diarreia.
Pb - Chumbo	Mineração, efluentes industriais, tintas, tabaco, metalurgia, tubulações, industriais de eletrodeposição.	Os efeitos do chumbo no organismo são diminuição do quociente de inteligência, disfunção no sistema nervoso com déficit nas funções cognitivas, podem ocorrer partos prematuros dentre outros.

Fonte: Modificada de Boechat, 2014.

Alguns micronutrientes do tipo metais pesados são absorvidos pelas plantas, sendo classificados como essenciais, como por exemplo, o cobre, ferro, manganês, molibidênio e zinco, já os elementos classificados como benéficos (Cobalto, Níquel, Vanádio) promovem o desenvolvimento das plantas, porém a sua falta na nutrição vegetal não é considerada um fator limitante. Os metais As, Cd, Cr, Pb, Hg, Pu, Sb, Ti e U não apresentam função biológica, mesmo que não causem danos em baixas concentrações, são tóxicos em altas concentrações para as plantas (GONÇALVES JUNIOR; PESSOA, 2002; NAGAJYOTI; LEE; SREKANTH, 2010; NAVA et al., 2011).

A toxicidade está relacionada com a capacidade de um elemento ou substância química ter um efeito danoso seja as plantas ou animais, ou seja, toxicidade é considerada um sinônimo de venenoso (HOGSON, 2004).

O fato dos metais pesados possuírem características e comportamentos específicos, uma vez que a sua estrutura atômica apresenta orbitais *d* livres, que funcionam como aceptores de elétrons, isso faz com que a sua forma e o seu comportamento no meio ambiente seja cada vez mais estudado, pois as interações deles com os elementos do meio definirão quão tóxicos serão para os seres vivos (GUILHERME et al., 2005; HUSSAIN et al., 2019). Em função do intenso acúmulo desses metais pesados devido às atividades antrópicas, seja no solo ou na água, eles vem se tornando uma preocupação mundial (GRATÃO et al., 2005).

4.2.1 Metais pesados nos solos

Existe uma diversidade de produtos químicos advindos de processos industriais como solventes clorados, pesticidas, metais pesados dentre outros, que tem sido encontrado no meio ambiente, seja no solo, água ou ar (MANSOUR; GADE, 2010). Estes produtos são motivos de muita atenção por parte da população, já que, os metais pesados, por exemplo, podem afetar a saúde humana por serem carcinogênicos, tóxicos e podem ser frutos de mutagenicidade (LIM; SCHOENUNG, 2010; GUPTA et al., 2019).

Em função de serem muito reativos quimicamente os metais pesados não são muito fáceis de serem encontrados na natureza em sua condição pura, geralmente eles estão associados a outros elementos químicos e em baixas concentrações, formando minerais e rochas (ALLOWAY, 2013; BOECHAT, 2014). Assim, a origem e os processos de formação dos solos, rochas e minerais, condicionaram a concentração total inicial dos metais pesados nos mesmos (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001; ALLOWAY, 2013).

Os processos envolvidos na liberação dos elementos químicos das rochas ocorrem por meio do intemperismo que é um conjunto de processos físico químico ou biológicos, a fim de, promover a desintegração e decomposição das rochas e minerais na superfície da terra. Nos materiais já intemperizados ocorrem processos pedogenéticos influenciados por fatores como tempo, clima, relevo, material de origem e organismos, para a formação dos solos (WINEGARDNER, 1995; TOLEDO; OLIVEIRA; MELFI, 2000).

Após a liberação dos metais que possuem características como raio iônico específico, eletronegatividade e estados de oxidação diferenciados, eles podem ser co-precipitados ou precipitados, tornando-se minerais secundários adsorvidos na superfície de outros minerais, nas argilas ou nos óxidos, junto ao ferro, manganês, alumínio ou ainda na matéria orgânica presente nos solos (ALLEONI et al., 2005; ALLOWAY, 2013). Segundo Zhang et al. (2012), a quantidade dos metais pesados nos solos depende da rocha de onde os solos foram formados e afirma que quanto mais desenvolvidos forem os solos, menor será a influência da rocha fonte.

Os metais nos solos podem ser encontrados pela forma trocável, complexados pela matéria orgânica, na forma solúvel, fixados pelos minerais do solo, presentes na biomassa ou precipitados em outros componentes (ALLOWAY, 2013).

A Figura 1 mostra os processos dinâmicos interativos que governam a solubilidade, disponibilidade, mobilidade dos elementos nos solos e suas interações. Em função dessa diversidade que os elementos podem estar no meio, conhecer como estes metais se comportam na solução do solo é de extrema importância, uma vez que o equilíbrio entre a matéria orgânica, as partículas dos solos, as argilas e os hidróxidos de Al, Fe e Mn, além dos quelantes solúveis, influenciarão na mobilidade destes elementos.

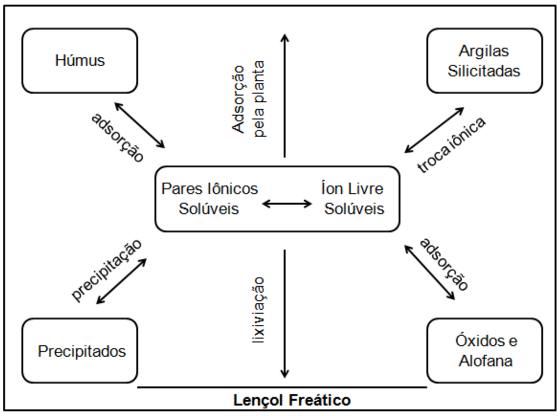


Figura 1 – Processos dinâmicos interativos que governam disponibilidade, solubilidade e mobilidade dos elementos nos solos.

Fonte: McBride, 1994.

A intensidade e a forma como ocorrerá a mobilidade dos metais pesados no solo, depende também de características como pH, temperatura, capacidade de troca catiônica, potencial redox, ligação com ânions e composição, competição com outros metais além da força iônica presente na solução do solo, e principalmente pelos teores de matéria orgânica e inorgânica, já que esta afeta as reações de dissolução, precipitação, adsorção, dessorção, dissolução oxirredução e complexação (CAMARGO; ALLEONI; CASAGRANDE, 2001; OLIVEIRA; MATTIAZZO, 2001; OLIVEIRA; COSTA, 2004).

Alguns autores como Lima e Anderson (1997), Cunningham et al. (1997), Scolmeister (1999), estudaram a distribuição dos metais pesados em solos e, encontraram correlações positivas entre os metais extraídos pelas plantas e o teor de argilas presentes nos solos, e perceberam que esta correlação estava relacionada com a redução do raio iônico dos elementos.

Nos solos Brasileiros estudiosos como Scolmeister (1999), Fadigas et al. (2002), Campos et al. (2003), reportaram as seguintes concentrações de metais pesados nos solos em termos de média e desvio padrão respectivamente, Cd (0.66± 0.19); Cu (65±7.4); Ni (18±12); Pb (22±9); Zn (39±0.19) em mg kg^{-1}. Diante disso é preciso levar em consideração todos os fatores que influenciam na disponibilidade e mobilidade dos metais pesados, para cada área específica, que se pretende pesquisar e determinar os teores reais de metais nos solos que serão disponibilizados para as plantas no local de estudo.

4.2.2 Comportamento dos metais pesados no solo e biodisponibilidade para as plantas

O comportamento dos metais pesados nos solos depende dos seus teores disponíveis ou solúveis, o que influencia na mobilidade dos mesmos dentro do sistema solo-planta, podendo ser absorvidos pelas plantas, e em altas concentrações são considerados tóxicos (CAMARGO; ALLEONI; CASAGRANDE, 2001; ALI et al., 2019).

Os metais que estão presentes na solução do solo são regidos pelas reações do solo, composição do solo, cinética das reações no solo, condições de oxi-redução dentre outros fenômenos, que fazem com que estes elementos estejam biodisponíveis para as plantas e os micro-organismos (CAMARGO; ALLEONI; CASAGRANDE, 2001; TAVARES, 2009; ALI et al., 2019).

Alguns dos fenômenos como adsorção/dessorção, precipitação e dissolução determinam as concentrações dos metais presentes na solução do solo que estarão biodisponíveis. Chang (2002) aponta a adsorção como um dos principais determinantes para a permanência dos metais pesados no solo, conduzindo a disponibilidade, ou seja, a presença de cátions, ânions e moléculas neutras são adsorvidas nas frações orgânicas e minerais do solo, controlando a concentração dos íons e complexos nesta solução, de modo que atua na absorção feita pelas raízes da planta e na sua disponibilidade para o ambiente. Assim, salientam-se as reações do tipo adsorção específica, não específica e complexação com o material orgânico presente no solo (CAMARGO; ALLEONI; CASAGRANDE, 2001; ALLOWAY, 2013).

Essas reações descritas anteriormente, juntamente com outros processos limitaram o acumulo de metais no solo e, quando este poderá ser transmutado para as plantas, tornando uma preocupação para a população quanto aos riscos à saúde, em função da permanência e toxicidade de alguns metais pesados que contaminem os solos, as plantas e a população (YOON et al., 2006). Algumas plantas que crescem sobre solos contaminados têm a capacidade de reter ou acumular grandes quantidades de metais pesados em sua biomassa, o que demonstra um potencial de risco para os seres vivos, principalmente para aqueles que em sua dieta consomem estas espécies vegetais (ISLAM et al., 2007; HUSSAIN et al. 2019).

As plantas agem como dispositivos capazes de transferir os contaminantes dos solos (metais pesados), para níveis tróficos mais altos em uma cadeia alimentar, e a concentração dos metais pesados nas espécies vegetais varia de acordo com sua disponibilidade no solo, a espécie analisada e a parte da planta (CHANEY; OLIVER, 1996). As espécies vegetais também funcionam como barreira solo-planta para esta transferência de metais. A barreira solo-planta pode ocorrer nas seguintes condições: imobilização dos contaminantes nas raízes das plantas; insolubilidade dos metais nos solos e, fitotoxicidade que diminui o crescimento das plantas podendo levar a morte das mesmas (CHANEY; OLIVER, 1996; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

Ao longo do tempo os contaminantes podem se tornar estáveis, porque os metais em detrimento aos compostos orgânicos não são degradáveis e mesmo apresentando certa mobilidade no meio, as plantas podem se adaptar a esses contaminantes fazendo com que elas sejam utilizadas em técnicas de fitorremediação (BALDRIAN, 2010; MAHAR et al., 2016).

O fato desses metais em muitos casos serem oriundos de agentes antrópicos, eles são inseridos novamente no meio ambiente e seguem os ciclos geoquímicos normais presente no sistema solo-planta, e a permanência dos metais que contaminam os solos é muito mais duradoura se comparada com outros elementos dentro do sistema ambiental (VOUTSA; GRIMANIS; SAMARA, 1996; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

Particularidades presentes nas plantas como a rizosfera que compreende uma área de 1-2 mm estando localizada entre o solo e as raízes da planta, tem a capacidade de incorporar grandes quantidades de matéria orgânica, consequentemente há um aumento da atividade microbiológica e bioquímica que altera as propriedades físico-químicas ao redor do solo próximo a ela (ALLOWAY, 2013).

Deste modo a mobilidade com que o metal interage com o solo e a planta depende da especiação desse metal, ou seja, a fase com que esse elemento se encontra na matriz do solo, e não apenas a sua concentração total no solo (BOSSO; ENZWEILER, 2008; GALAN; ROMERO, 2008). A Tabela 2 mostra as relações entre os atributos do solo e a mobilidade dos elementos-traços.

Tabela 2 - Mobilidade dos metais no solo.

Características no solo	**Aspecto**	**Impacto na mobilidade**
Ligantes inorgânicos dissolvidos	Aumento da solubilidade do metal	Aumento
Ligantes orgânicos dissolvidos	Aumento da solubilidade do metal	Aumento
Baixo pH	Redução na adsorção de cátions em óxidos de Fe, Al, Mn	Aumento
	Aumento na adsorção de cátions em óxidos de Fe, Al, Mn	Diminui
	Precipitação crescente de oxiânions	Diminui
Alto pH	Precipitação crescente de cátions como carboidratos e hidróxidos do metal	Diminui
	Aumento na adsorção de cátions em óxidos de Fe,	Aumento

	Al, Mn	
	Complexação crescente de alguns cátions por ligantes dissolvidos	Aumento
	Aumento na adsorção de cátions por material humificado sólido	Diminuição
	Redução na adsorção de ânions	Aumento
Alto conteúdo de argila	Aumento na troca catiônica em qualquer valor de pH	Diminuição
Alto conteúdo de húmus	Aumento da complexação para a maioria dos cátions	Diminuição
Presença de óxidos ou de revestimentos de Fe, Al, Mn	Aumento na adsorção de cátions com o aumento de pH	Diminuição
	Aumento na adsorção de ânions com o decréscimo de pH	Diminuição
Redox	Diminuição da solubilidade em baixo pé na forma de sulfetos do metal quando na presença de enxofre (S)	Diminuição
	Aumento da solubilidade de óxidos e hidróxidos de metais divalentes quando comparados com os trivalentes	Aumento
	Diminuição na complexação em solução para os menores estados de oxidação	Aumento
	Redução na adsorção para os menores estados de oxidação	Aumento

Fonte: Guilherme et al., 2005.

Outros fatores que condicionam a quantidade de metais absorvidos pelas plantas foram descritos por Alloway (2013) como o transporte dos metais desde a superfície das raízes até o interior da planta e a translocação dos metais das raízes para a parte aérea da planta.

A capacidade que a planta tem de absorver os metais depende das características das espécies vegetais, da disponibilidade e mobilidade dos metais no solo e especiação dos metais, além dos fluxos de águas e temperatura, porém os metais Cu, Ni, Zn, Se, Mn e P em altos teores podem diminuir a absorção das plantas em função das relações sinérgicas e antagônicas como, por exemplo, o Zn no solo interfere na absorção de Cd pelas plantas (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

A Tabela 3 mostra as relações do estado de oxidação mineral com as especiações químicas presentes na solução do solo, em solos ácidos e alcalinos e a Tabela 4 mostra as formas redox ativas dos metais na solução do solo.

Fatores como processos passivos - não metabólicos - e os processos ativos - metabólicos - influenciam na absorção de metais pelas plantas, essa absorção passiva acarreta na difusão de íons que estão presentes na solução do solo dentro das endodermes das raízes, e elas se correlacionam com o gradiente de concentração do sistema, o que requer energia metabólica, mas, se tratando dos metais esses mecanismos possuem diferenças, ao passo que o Cu, Mo e o Zn tem uma absorção ativa metabólica, ou uma combinação de ativa e passiva, enquanto que o Pb possui uma combinação ativa (ALLOWAY, 2013; CHANEY; OLIVER, 1996).

Tabela 3 - Especiações dos metais presentes na solução de solos.

Elemento e valência	Solos ácidos	Solos Alcalinos
As (1)	Ag^+, $Ag\ Cl^3$	Ag^+, org
As (3)	$As\ (OH)_3$	AsO_3^{3-}
As (5)	$H_2AsO_4^-$	$HAsO_4^{2-}$
B (3)	$B(OH)_3$	$B(OH)_4^-$
Ba (2)	Ba^{2+}	Ba^{2+}
Be (2)	Be^{2+}	$Be(OH)_3^-$, $Be(OH)_4^{2-}$
Cd (2)	Cd^{2+}, $CdSO_4$, $CdCl^+$	Cd^{2+}, $CdCl^+$, $CdSo_4$, $CdHCO_3^+$
Co (2)	Co^{2+}, $CoSO_4$	$Co(OH)_2$
Cr (3)	$Cr(OH)^{2+}$	$Cr(OH)_4^-$
Cr (6)	CrO_4^{2-}	CrO_4^{2-}
Cu (2)	Org, Cu^{2+}, $CuCl^+$	$CuCo_3$, org, $CuHCO_3^+$
Hg (2)	Hg^{2+}, $Hg(Cl)_2$, CH_3Hg^+	$Hg(OH)_2$, org
Mn (2)	Mn^{2+},$MnSO_4$, org	Mn^{2+},$MnSO_4$, $MnHCO_3^+$
Mo (5)	H_2MoO_4, $HMoO_4^-$	MoO_4^{2-} , $HMoO_4^-$
Ni (2)	Ni^{2+}, $NiSO_4$, $NiHCO_3^+$, org	$NiCo_3$, $NiHCO_3$, Ni^{2+}
Pb (2)	Pb^{2+}, org, $PbSO_4$, $PbHCO_3^+$	$PbCO_3$, $PbHCO_3^+$, org, $Pb(CO_3)_2^2$, $PbOH^+$
Sb (3)	$Sb(OH)_2^+$, $Sb(OH)_3$	$Sb(OH)_4^-$
Sb (5)	$Sb(OH)_5$, $Sb(OH)_5^-$	$Sb(OH)_5^-$
Se (4)	$HSeO_3^-$	SeO_3^{2-}
Se (6)	SeO_4^{2-}	SeO_4^{2-}
V (4)	VO^{2+}	Oxidado a composto de V(5)

V (5)	VO^{2+}, polivanadatos	$VO_2(OH)_2^-$, $VO_3(OH)^{2-}$
Zn (2)	Zn^{2+}, $ZnSO_4$, org	$ZnHCO_3^+$, $zNco_3$, org, $ZnSO_4$
OBS: org = elemento pode estar na forma orgânica		

Fonte: Modificada de Guilherme et al., 2005.

Tabela 4 - Formas redox ativas dos metais na solução do solo.

Elemento e valência	Baixo pe	Alto pe*
As (3,5)	$AsO_3^{3-(}AsH_3(g))$ ou $As(CH_3)_3(g)$	AsO_4^{3-}
Co (2, 3)	Co^{2+}	Co^{3+}
Cr (3, 6)	Cr^{3+}	CrO_4^{2-}
Np (4, 5)	$NpO_2(s)$	NpO_2^+
Se (4, 6)	SeO_3^{2-}	SeO_4^{2-}
Pu (3, 4, 5, 6)	Pu^{3+}, $PuO_2(s)$	$PuO_{2,}$ PuO_2^+, PuO_2^{2+}
Sb (3, 5)	$Sb(OH)_2^+$	$Sb(OH)_5^+$
U (4, 6)	$UO_2(s)$	UO_2^{2+}
V (4, 5)	VO^{2+}	VO_2^+

*Potencial redox.

Fonte: Modificada de Guilherme et al. , 2005.

Outros fatores como capacidade de troca catiônica e exsudação das mesmas, área superficial das raízes e a taxa de evapotranspiração, influem nos dispositivos de absorção das plantas, e cada espécie vegetal age de forma diferente na captação dos íons (ALLOWAY, 2013). A Tabela 5 mostra quais os controladores que influem na solubilidade dos metais presentes na solução do solo.

Tabela 5 - Alguns possíveis controladores da solubilidade dos metais na solução dos solos.

Elemento	Condições aeróbias	Condições anaeróbias
Ag	AgCl, Ag_2O (alto pH)	Ag, Ag_2S
AS	$Ca_3(AsO_4)_2$, $Mg_3(AsO_4)_2$, ASO_5	As, As_2S_3, As_2O_3
Cd	$Cd(OH)_2$, $CdCO_3$	Cd, CdS
Co	$Co(OH)_2$, $CoCO_3$, $CoSO_4$	$Co(OH)_2$, $CoCO_3$, $CoSO_4$
Cr	Cr(OH)3, (pH baixo a neutro)	Cr(OH)3
Cu	CuO, CuO^3, $Cu(OH)_2CO_3$	Cu, CuS, Cu_2S
Hg	$HgCl_2$, HgO, $Hg(OH)_2$	Hg, HgS
Mn	MnO_2, MnOOH, Mn_3O_4	$Mn(OH)_2$, $MnCO_3$, MnS
Mo	$FeMoO_4$	$FeMoO_4$
Ni	NiO, $NiCO_3$, $Ni(OH)_2$	Ni, NiS
Pb	PbO, $PbCO_3$, $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$	Pb, PbS

Se	Muito solúvel	Se, SeO_2
Si	SiO_2	SiO_2
Ti	$Ti(OH)_3$ Ti_2O_3	Ti_2S, Ti_2O
V	V_2O_5	V_2O_4, V_2O_3, $V(OH)_3$
Zn	Zn, $Zn(OH)_2$, $ZnCO_3$, $ZnSO_4$	ZnS, Zn

Fonte: Modificada de Guilherme et al., 2005.

Assim a disponibilidade dos metais no solo para as plantas depende não somente da sua quantidade global no solo, mas principalmente das características das plantas e dos solos onde estas se encontram, o que limita o grau de contaminação e toxicidade no meio (INTAWONGSE; DEAN, 2005; CHOPIN; ALLOWAY, 2007).

4.3 Adsorção não específica, troca iônica ou ligação eletrostática

Os principais mecanismos envolvidos na adsorção dos metais nos solos são: troca iônica, adsorção não específica ou de esfera externa; adsorção específica ou de esfera interna; e a complexação com o material orgânico do solo (quelação) (CAMARGO; ALLEONI; CASAGRANDE, 2001; REFAEY, et al., 2017).

Os solos possuem partículas dotadas de cargas elétricas. Essas cargas tendem a se manter em equilíbrio de acordo com o princípio da neutralidade, de modo que se tenha uma quantidade compatível de íons com cargas contrárias, e estas adsorvidas geralmente na superfície dos coloides do solo (ALLOWAY, 2013; REFAEY, et al., 2017).

A adsorção não-específica ou de esfera-externa decorre da ação de forças eletrostáticas entre cátions metálicos presentes na solução do solo e a superfície carregada com cargas negativas dos colóides. Nestas interações eletrostáticas há um íon carregado que entra no campo de influência de uma superfície sólida com carga líquida superficial de sinal contrário (FORD; SCHINOST; SPARKS, 2001; UDDIN, 2017). Esse tipo de adsorção possui baixa energia, ou seja, os metais estão em equilíbrio dinâmico com a solução do solo (VINHAL-FREITAS et al., 2010). Assim a adsorção não específica de íons já descrita por Ji e Li (1997), como sendo desinentes da troca iônica com as outras espécies iônicas.

Para um melhor entendimento, Sposito (1989), define adsorção como um acúmulo de um determinado elemento químico ou substância que está presente entre a interface de uma superfície sólida e uma solução adjacente. Se esta substância que estiver contida na fase líquida, acumular-se na interface sólido-líquido, será denominado como adsorvato, e quando esta estiver sendo removida da fase líquida se denomina absorvente (BOSCOV, 1997; VINHAL-FREITAS et al., 2010).

O mecanismo de formação de complexos de esfera-externa ocorre na adsorção não-específica de cátions metálicos nos solos, no qual ocorre uma atração eletrostática dos íons pelas superfícies dos solos que estão carregadas, sem que haja uma subordinação da configuração eletrônica do grupo funcional da superfície do solo (ALLOWAY, 2013; REFAEY, et al., 2017; UDDIN, 2017;).

De acordo com Ford, Schinost e Sparks (2001) reações de esfera-externa ou adsorção não-específica são frutos da ação de forças eletrostáticas entre os cátions metálicos presente na solução do solo e a superfície dos coloides carregadas. Sposito (1989) discute que a interação nesse sistema de cargas engloba a adsorção de íons que estão em sua forma hidratada, de maneira que há uma diminuição na energia de ligação que ocorre entre a superfície do solo e um determinado elemento químico, sendo assim a adsorção não específica é pouco estável ou parcialmente fraca, haja vista que a água de hidratação (Solvatação) permanece, porque não há um compartilhamento de elétrons nesse tipo de reação.

Camargo, Raij e Valadares (1982) já enunciava que o montante de cátions que podem ser reversivelmente adsorvidas em formar trocáveis nos solos é denominado como CTC (Capacidade de troca catiônica), ou seja, pode se considerar a CTC de um solo como sendo a soma de bases trocáveis e da acidez total presente no solo. A CTC em um solo possui características como sendo reversível e controlada por difusão iônica, regida pela estequiometria e ocorre certa afinidade de um íon pelo outro em função do raio iônico hidratado e, a energia de hidratação dos cátions possuírem a mesma valência. Quanto maior for o raio iônico hidratado menor será a sua intensidade de retenção na superfície em questão, e os íons que têm maior valência têm maior força de deslocamento, com exceção do hidrogênio (CAMARGO; ALLEONI; CASAGRANDE, 2001).

4.4 Adsorção específica ou de esfera-interna

A adsorção específica ou de esfera interna é um processo de elevada afinidade que se desenvolve entre a superfície adsorvente e os cátions livre em solução, ou seja, ocorrem trocas entre os metais e os ligantes presentes na superfície dos colóides por meio de ligações covalentes ou iônicas, com os grupos hidroxila (OH) e o oxigênio (O) da superfície do solo. Esses mecanismos envolvidos na adsorção explicam o modo pelo qual se adsorve determinados íons em concentrações superiores á capacidade de troca catiônica do solo (CTC) (YONG; MOHAMED; WARKENTIN, 1992).

A ligação covalente pode ocorrer de duas maneiras, há covalente, onde a um compartilhamento de elétrons das duas espécies iônicas envolvidas, ou a covalente-coordenada onde o compartilhamento ocorre apenas por meio de uma das espécies iônicas envolvidas. Fatores como a valência, raio iônico do cátion e a polaridade que o cátion faz quando submetido a um campo elétrico, interferem no processo de afinidade mineral na adsorção (YONG; MOHAMED; WARKENTIN, 1992).

A adsorção específica é o mecanismo mais comum de ocorrência entre os metais pesados, em especial Cu, Zn, Co e Cd porque eles possuem vasta quantidade de cargas elétricas no núcleo atômico e pequeno raio iônico, ocorrem principalmente nos elementos das famílias IB e IIB (YU; SUN; ZHANG, 1997; BISWAS, et al., 2016). Os processos de esfera interna ocorrem mais frequentemente na adsorção de cátions metálicos, metais pesados, em superfícies como colóides orgânicos, caulinita, óxidos e hidróxidos, oxi-hidróxidos e silicatos amorfos (SPOSITO, 1989).

De acordo com Brummer (1986), os oxi-hidróxidos de ferro, alumínio e Manganês são os componentes de maior intensidade na adsorção específica de metais no solo. Os óxidos mais comuns nesse processo são SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, isso em solos tropicais, os óxidos de ferro e manganês são mais fortemente envolvidos na adsorção de metais pesados, o hidróxido de alumínio e o óxido de manganês possuem a capacidade de adsorver metais pesados. Assim, como mecanismos de retenção de metais em alguns solos, superiores aos óxidos de ferro (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001; KABATA-PENDIAS, 2010).

O processo de adsorção de metais envolve reações de trocas catiônicas, processos de substituição isomórfica de cátions divalentes ou trivalentes pelos íons de ferro e manganês (BACKES et al., 1995; ALLOWAY, 2013).

Nesse processo de adsorção e retenção de metais ocorrem eventos de competição entre os íons adsorvidos na superfície do solo e os íons em solução, isso envolve vários fatores preponderantes na relação de afinidade desses íons, onde podem ocorrer diversas sequências de afinidade preferencial. Gomes et al. (2001), propôs uma sequência de afinidade de adsorção para solos Brasileiros altamente intemperizados, sendo respectivamente a seletividade em: Cr > Pb > Cu > Cd > Zn > Ni e Pb > Cr > Cu > Cd > Ni > Zn. Essa sequência demonstra os níveis de competição que ocorrem no sistema da solução do solo e as partículas.

4.5 Biorremediação

Uma das técnicas de descontaminação é a biorremediação, definida como a associação de processos biotecnológicos avançados junto com a engenharia ambiental para resolver ou mitigar os problemas ocasionados pela contaminação no ambiente (BOOPATHY, 2000; AQUINO, 2012; DZIONEK; WOJCIESZNSKA; GUZIK, 2016). Esta técnica consiste na utilização de bactérias, fungos ou plantas capazes de degradar ou reduzir as substâncias perigosas e ou tóxicas para a saúde humana e o meio ambiente (VIDALI, 2001).

Umas das técnicas de biorremediação é a biodegradação, sendo um procedimento ecológico baseado na capacidade metabólica que alguns micro-organismos têm de degradarem os contaminantes bioquimicamente (HUANG et al., 2011). Utiliza-se os micro-organismo na biorremediação pelo fato de eles possuirem enzimas capazes de desentoxicar esses contaminates (GARBISU; ALKORTA, 2003; MOREIRA; SIQUEIRA, 2006; MOSA et al., 2016).

Os micro-organismos podem ser de ocorrência natural na área afetada ou genéticamente modificados e introduzidos nas mesmas, tendo a função de proteger ou restaurar a área contaminda. A aplicação deles na técnica de bioremediação está condicionada à resistência e tolerância dos micro-organismos em materem suas funções metabólicas mesmo quando eles assimilarem os metais pesados presentes na área contaminada (BOECHAT, 2014; AZUBUIKE; CHIKRE; OKPOKWASILI, 2016).

Os metais pesados permanecem do solo por não serem degradados química ou biologicamente, logo a remediação procura modificar a especiação química para formas ou processos não tóxicos além de remover o metal ou metaloide no ambiente em questão (RAJKUMAR et al., 2012; DIZIONEK; WOJCIESZNSKA; GUZIK, 2016).

Existem diversos mecanismos como precipitação, biomineralização, biossorção, produção de sideróforos, biossufactantes, e proteínas ligantes que implicam na tolerância e resistência dos metais pesados desenvolvidos por micro-organismos, além da possibilidade desses mecanismos justaporem-se na aquisição de metais pesados no meio ambiente (BARKAY; SCHAEFER, 2001; CAMARGO et al., 2007; GADD; PAN, 2016).

A aplicação da técnica de biorremediação para descontaminação de ambientes poluídos com metais pesados pode ser *in-situ* ou *ex-situ.* No procedimento *ex-situ* retira-se o solo ou água contaminada para posterior tratamento enquanto no *in situ* o tratamento é feito na própria área contaminada (KAVAMURA; ESPOSITO, 2010; TOMEI; DAUGULIS, 2013).

Existe um gama de técnicas de biorremediação que estão sendo desenvolvidas nos últimos anos, algumas delas são bioaumentação, bioestimulação, bioventilação dentre outras (LYNCH; MOFFAT, 2005; SUJA et al., 2014).

Ao longo dos anos um grande número de trabalhos de pesquisa validaram a eficácia das técnicas de biorremediação em solos contaminados, principalmente a técnica de fitorremediação aplicada para a remoção ou estabilbização de metais pesados nos solos (MEGHARAJ et al., 2011; PRASAD, 2015).

4.5.1 Fitorremediação e seus mecanismos

A fitorremediação é uma técnica de biorremediação *in-situ* que consiste na utilização de plantas para remover e desintoxicar áreas que contenham contaminantes inorgânicos ou orgânicos, como por exemplo, os metais pesados (USEPA, 2000). É uma técnica relativamente barata, ambientalmente correta e uma estratégia ecológica de reabilitação dessas áreas (DARY et al., 2010; GLICK, 2010; MALIK; RAVINDRAN; SATHIYARAJ, 2017).

Segundo Afzal, Khan e Sessitsch (2014), a fitorremediação beneficia a estabilização dos contaminantes no solo, atua no sequestro de carbono e aumenta a produção de biomassa além da possibilidade de acumular vários poluentes ambientais. Assim, as plantas tratam as áreas contaminadas sem prejudicar a camada superficial do solo, conservando e ou favorecendo a utilidade e a fertilidade do solo.

De acordo com Wang et al. (2017), a fitorremediação é um método eficiente de reduzir o risco ambiental originados dos rejeitos de mineração (como os metais pesados). Ao promoverem a estabilização dos poluentes no solo, melhora a sua qualidade, promovendo um aumento da matéria orgânica e da concentração de nutrientes no mesmo através da atividade biológica presente (TEIXEIRA et al., 2011; GATLIFF et al., 2016).

A aplicação da técnica de fitorremediação pode ser dividida conforme o destino dos contaminantes, como a contenção, extração de biomassa, degradação ou em função dos sistemas envolvidos no processo, tais como: a concentração dos contaminantes no tecido vegetal da planta; a volatilização ou transpiração de contaminantes voláteis das plantas para a atmosfera; a degradação do contaminante por processos bióticos e abióticos; a extração do contaminante do solo e das águas subterrâneas; o controle hidráulico de águas subterrâneas contaminada; o controle do escoamento superficial; a imobilização de contaminantes no sistema radicular da planta; a infiltração por tipos de coberturas vegetais e o controle da erosão dos solos (USEPA, 2000; PRASAD, 2015; HRYNKIEWICZ et al., 2018).

As técnicas de fitorremediação são distinguidas de acordo com as propriedades das espécies vegetais em fitoextrair, fitoestabilizar, fitoacumular, fitovolatilizar, rizofiltrar e fitodegradar (Figura 2) (MARQUES; RANGEL; CASTRO, 2009; MA ET AL., 2011; GATLIFF ET AL., 2016).

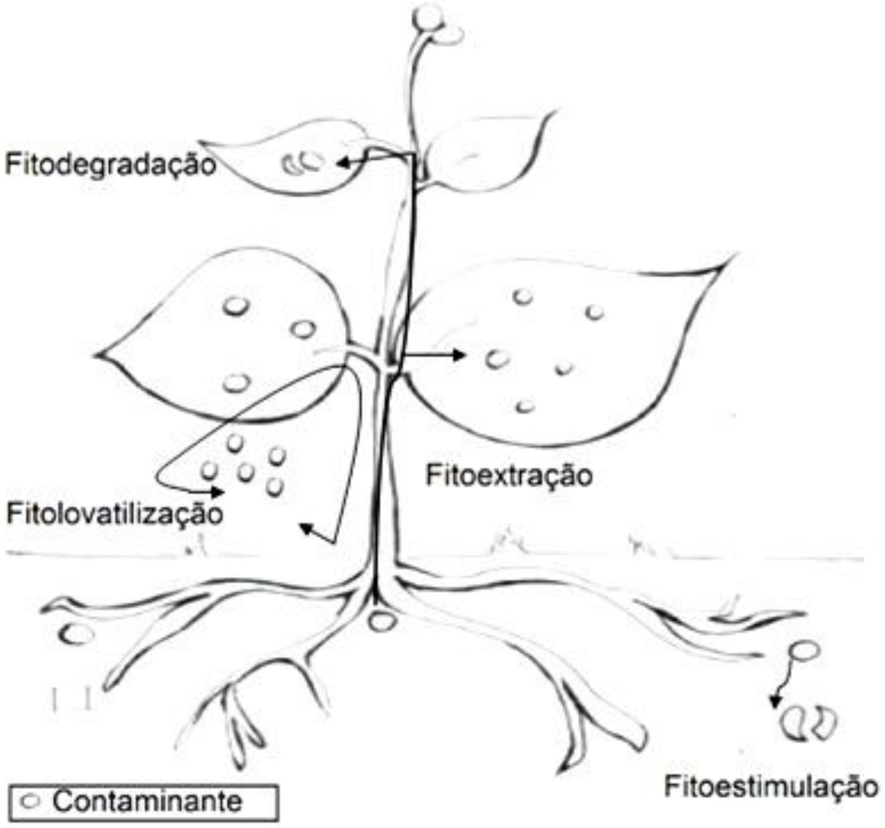


Figura 2 – Mecanismos de fitorremediação.

Na fitoextração as plantas absorvem os contaminantes tais como os metais pesados através de suas raízes e acumulam eles em sua parte aérea sem degradá-los, nesse tipo de extração podem ocorrer acumulação ou hiperacumulação dos metais pesados na biomassa da planta, essa biomassa pode ser colhida e descartada como resíduos perigosos ou ainda incinerada, podendo assim, recuperar os metais contidos na biomassa (GARBISU; ALKORTA, 2001; WANG et al., 2017).

A fitoextração é a mais comum técnica de fitorremediação e a mais empregada para a remoção de metais pesados e metalóides tanto em solos, águas ou sedimentos contaminados. Porém, a fitoextração depende de várias condições, como a biodisponibilidade dos metais pesados no solo ou na solução do solo, assim como das espécies vegetais envolvidas, além dos micro-organismos como fungos e bactérias que podem ser essenciais na biodisponibilidade destes metais às plantas (ALI; KHAN; SAJAD, 2013).

As bactérias associadas na rizosfera ajudam a melhorar as condições de fitoextração, modificando o transporte de metais pesados, nutrientes, solubilidade e disponibilidade dos metais, reduzindo o pH do solo, altera a liberação de quelantes, potencial redox, solubilização de fosfatos e produção de biosurfactantes, ácidos orgânicos e enzimas (ZHUANG et al., 2007; SHEORAN-V; SHEORAN-A; POONIA, 2016).

As plantas adequadas para fitoextração apresentam propriedades como grande produção de biomassa na parte aérea, elevada taxa de crescimento, sistema radicular bem desenvolvido e ramificado, elevada capacidade de acumulação do metal alvo, alta capacidade de translocação dos metais das raízes para a parte aérea, são resistentes aos efeitos dos metais em seu sistema são adaptadas dentre outros fatores (SHABANI; SAYADI, 2012; ALI; KHAN; SAJAD, 2013; MAHAR et al., 2016). Plantas fitoacumuladoras apresentam a capacidade de acumularem em peso seco 100 mg/kg de Cd, Ti e Se, mais de 300 mg/kg para o Cr, Co; 1.000 mg/kg para o Pb, Cu, As e Ni; 3.000 mg/kg de Zn e mais de 10.000 mg/kg de Mn e Zn (BAKER; BROOKS, 1989; VAN DER ENT et al., 2013).

Na fitoestabilização as plantas promovem um efeito tampão reduzindo a mobilidade e biodisponibilidade dos metais, consequentemente dificulta a entrada deles na cadeia alimentar. A parte aérea da planta tem como uma de suas funções a dispersão eólica, já as raízes imobilizam os metais pesados e evitam a lixiviação, além de ajudar no controle da erosão do solo. Deste modo a fitoestabilização é adequada para os processos de estabilização em longo prazo de metais nos solos que podem ser advindos dos rejeitos de mineração (WANG et al., 2017; GIL-LOAIZA et al., 2016), e em outros casos em que não se possa ter tanto trânsito de máquinas e ou dificuldade de manejo.

A fitovolatilização está na capacidade de determinadas espécies vegetais absorverem poluentes - dentre eles os contaminantes orgânicos e liberá-los para a atmosfera por meio dos estômatos, estes poluentes entram pelas raízes da planta percorrem seu sistema até chegarem às folhas, onde têm a possibilidade de volatilizar os poluentes como, por exemplo, selênio e mercúrio (GARBISU; ALKORTA, 2001; MENDEZ; MAIER, 2008). Esta volatilização feita pelas espécies vegetais necessita-se de cautela, devido ao risco de poluição atmosférica (ANDRADE; TAVARES; MAHLER, 2007; ARYA et al., 2017).

O processo de rizofiltração constitui-se em concentrar e absorver metais nas raízes das plantas, sendo uma técnica aplicada na remediação de ambientes aquáticos. É importante que estas plantas acumulem os metais apenas em suas raízes, já que a translocação dos metais para a parte aérea da planta (Folhas) pode diminuir a eficiência na rizofiltração (KUMAR et al., 1995; PRASAD; FREITAS, 2003; TIWARI et al., 2019).

Por fim, o processo de fitodegradação age de forma indireta e consiste na planta estimular a biodegradação microbiana dos metais e ou outros contaminantes presentes na água ou solos, por meio dos exsudatos radiculares das plantas e do fornecimento de tecidos vegetais como fonte de energia, além de proporcionar um sombreamento e um aumento na umidade do solo, corroborando o desenvolvimento dos micro-organismos (VALUJEVA et al., 2018).

As plantas fitodegradadoras dispõem de sistemas de raízes grande e densos com altos níveis de enzimas degradadoras, o fato de essas plantas apresentarem grandes áreas de superfície de raízes, beneficiam o crescimento e desenvolvimento microbiano favorecendo a fitoestimulação ou fitodegradação (PILON-SMITS, 2005).

Em função dos tipos de mecanismos de fitorremediação, o seu uso na fitossanidade para remediação de rejeitos de mineração em solos contaminados é cada vez mais estudado, sendo relevante descobrir novas espécies de plantas tolerantes e capazes de efetuar uma biorremediação mais efetiva (WANG et al., 2017; GIL-LOAIZA et al., 2018).

4.5.2 Vantagens e desvantagens da fitorremediação

A fitorremediação possui inúmeras vantagens e pode ser empregada para solucionar e controlar diversos contaminantes nos solos, em especial os metais pesados. Cita-se as seguintes vantagens descritas pelos autores Khan et al. (2000), Pilon-Smitis (2005), Chaves et al. (2010) e Burges et al. (2018):

- Técnica de baixo investimento e operação, pois se usa luz solar;
- Aplica-se em *in-situ* e depois se pode reutilizar a área;
- Aplicável para diversos tipos de poluentes tais como: pesticidas e herbicidas, hidrocarbonetos de petróleo, metais pesados, compostos organoclorados, radionuclídeos dentre outros;
- Técnica consolidada e bem aceita pela sociedade, pois mitiga os impactos de degradação e desestabilização de áreas contaminadas; não causa impactos visuais;

- Diminui as perturbações no meio, pois evita o tráfego pesado de escavações;
- Podem ser aplicadas em grandes áreas;
- Melhoria da qualidade do solo em termos de suas propriedades químicas e físicas, uma vez que aumentam a porosidade e a taxa de infiltração de água no solo favorecendo a ciclagem de nutrientes e prevenindo e controlando a erosão dos solos, além da melhoria na fertilidade e biodiversidade do solo, assim como absorção dos metais de forma natural pelas plantas;

Algumas desvantagens da técnica de fitorremediação estão relacionadas como as dependências que a técnica exige na questão de implantação, estabilização e crescimento das espécies vegetais nas áreas afetadas, tais como, o clima, propriedades dos solos, tipo de contaminantes, e qual dos mecanismos de fitorremediação serão aplicadas na área (USEPA, 2000; MUTHUSARAVANAN et al., 2018).

Importante salientar que no processo de fitoextração precisa-se de produção de biomassa com posterior descarte e disposição dessa biomassa em um local adequado, além de que a remoção de um determinado poluente do solo, água ou sedimentos não é 100%. Assim, antes de aplicar a fitorremediação deve-se conhecer bem a área contaminada para que se obtenha sucesso na descontaminação da mesma.

5 ARTIGO 1

O artigo intitulado “**Bioprospection of indigenous flora grown in copper mining tailing area for phytoremediation of metals”** é apresentado conforme as normas da Revista Land Degradation & Development, ISSN: 1085-3278, classificação A1 na área de Ciências Ambientais, tendo sido submetido em 24 de janeiro de 2019.

Bioprospection of indigenous flora grown in copper mining tailing area for phytoremediation of metals

Thays França Afonso[1], Carolina Faccio Demarco[2], Robson Andreazza[3]*, Maurizio Silveira Quadro[4], Simone Pieniz[5], Flávio A. O. Camargo[6]

[1,2,3,4,5]Center of Engineering, Federal University of Pelotas, Laboratory of Environmental Chemistry, RS, Brazil.
[6]Department of Soil, Federal University of Rio Grande do Sul, Laboratory of Soil Microbiology, RS, Brazil.

*Corresponding Author:
Robson Andreazza
Phone: +55-53-99951-1538, Fax: (55) (53) 3921 1432
E-mail: robsonandreazza@yahoo.com.br

Abstract

This study evaluated plants with phytoremediation potential that occur spontaneously in the area of copper mining tailings, in the region of Camaquã Mines, Caçapava do Sul, Brazil. Eleven different plant species (n=49) belonging to nine different families were found in the area and analyzed. The nutrients (P, K, Ca, Mg, S) and the metals (Cu, Zn, Fe, Mn, Cd, Cr, Ni, Pb) in the roots and shoots were determined. Significant concentrations ($p<0.05$) of some chemical elements in the mining tailings and in the plants showed the presence of metal contamination, especially Cu, Cr, Ba and Ni. Some species found showed higher concentrations of metals: *S. viarum* Dunal (Cr≥440 mg kg^{-1}; Ba≥1946 mg kg^{-1}; Cu≥366 mg kg^{-1}; Ni≥199 mg kg^{-1}; Zn≥376 mg kg^{-1}), *B. trimera* Less DC. (Cu≥586 mg kg^{-1}; Cr≥25 mg kg^{-1}), *C. dactylon* L. Pers. (Cr≥35 mg kg^{-1}; Cu≥354 mg kg^{-1}),*Oenothera* sp. (Ba≥941 mg kg^{-1}; Cu≥283 mg kg^{-1}; Cr≥33 mg kg^{-1}), *P. tomentosa* Lam. (Ba≥525 mg kg^{-1}; Cu≥306 mg kg^{-1}; Cr≥54 mg kg^{-1}), *V. bonariensis* L. (Cr≥39 mg kg^{-1}), *E. horridum* Malme (Ba≥811 mg kg^{-1}; Cu≥321 mg kg^{-1}), *R. cristata* L. Tzvelev (Ba≥557 mg kg^{-1}; Cu≥388 mg kg^{-1}). All species had higher copper concentrations (>100 mg kg^{-1}), and two species presented a potential for phytostabilization of Pb and seven species for phytostabilization of Cu. It was concluded that the species presented tolerance to toxic metals, supporting low levels of nutrients and high rates of metals in the biomass of the plant.

KEYWORDS: bioremediation, indigenous plants, contamination of soils, phytoremediation, translocation factor, bioconcentration factor.

1 INTRODUCTION

In Brazil, there are 264 tailing dams registered in the National Department of Mineral Production (DNPM), for the year 2013/2014. Among these tailing dams, more than four are copper tailings, distributed among the states of the Bahia, Goiás, Pará and Rio Grande do Sul (IBRAM, 2016).

Brazil faces problems arising from mining activities which are related to water and soil pollution and mainly to the generation of areas degraded and/or contaminated by metals (Farias, 2002). Much of the solid waste from Brazil's mining is disposed of in piles within the mining area or thrown directly on soils, becoming the waste areas known as mining tailings (Bomfim, 2017; IBRAM, 2018). Due to excavations in copper exploration, the topsoil is frequently removed (Kangwa, 2008; Lindahl, 2014), making long-term unproductive soils.

According to the survey carried out by the Brazilian Ministry of the Environment (MMA, 2002), the main environmental impacts resulting from the extraction of metallic minerals in Brazil are metal-rich mining tailings (Pb, Cu, Zn, Pg and As), with levels considered high by Brazilian legislation.

Tailings that contain a high sulfide mineral concentration, i.e. pyrite, become oxidized and thus promote acid drainage. This, in turn, causes damage to the water resources of the region, as shown in Laybauer and Bidone (1998a, 1998b), Bidone et al. (2001), and Pestana and Formoso (2003) in studies on pollution in the Camaquã and Arroio João Dias rivers that arose from copper mining activities (associated with lead and zinc) in the Minas Camaquã region of southern Brazil. Currently, the possibility of reopening lead and zinc mining in the Camaquã region is being considered, but the mine tailings area of the Uruguay Mine has not yet been recovered.

Although Brazil lacks studies on the recovery of mining areas through the application of phytoremediation techniques, especially phytoremediation of copper mining tailings, some work has been carried out in other countries. Among these, the studies by Lam et al. (2017; 2018) have demonstrated the potential of plants to hyperaccumulate Cu in areas of copper mining tailings in the region of Antofagasta (Chile).

Other works, such as those developed by Andrade et al. (2009) in the locality of Panelas de Brejaúvas, Southern Brazil, showed that phytoextraction using several species (*Avenastrigosa* Schreber, *Helianthus annuus* L. and *Paspalum notatum* Flügge) was not efficient for metals such as Pb, Cd, Cu, Ni and Zn. However, Domingo and David (2014) demonstrated that two species of leguminous plants, *Calopogonium mucunoides* Desv. and *Centrosema molle* Mart. ex Benth, both can be planted in copper mining waste. Species from the diverse Brazilian flora may be capable of significantly reducing concentrations of heavy metals in mine tailings, and it is a challenge for further studies, because the species need to be adapted to this kind of environment.

Copper mining is a worldwide activity and produces many problems in the environment, mainly by copper contamination and the production of a wide range of waste products and tailings. Tailings are either spread over the ground, or accumulate in tailing dams, and these areas have high potential for pollution and present problems for plant growth. Metal pollution in the soil has become a global environmental problem. Unlike organic pollutants, metals cannot be degraded, and their bioaccumulation through the food chain can cause a number of diseases in humans and animals (Kan et al., 2008; Nagajyoti et al., 2010; Roy & McDonald, 2015; Huang et al., 2017a).

The major sources of metals are anthropogenic activities such as mining, medical and industrial waste, smelting, fertilizers, pesticides, coal combustion, leaded gasoline combustion and batteries (Senesil et al., 1999; Alloway, 2013; Zhang et al., 2017a; 2017b). Mining areas, especially areas of mining tailings are usually characterized by low floristic diversity as a result of adverse factors such as acidity, nutrient deficiency, the presence of toxic metals, and poor soil/substrate without a good physical structure (Pratas et al., 2014; Emamverdian et al., 2015; Courtney & Pietrzykwski, 2018).

Metals can significantly influence the physiological activities of plants, such as water transport, absorption of essential elements and photosynthesis causing chlorosis, leading to physiological disturbances, such as atrophied plant growth and changes in reproduction rate (Ali et al., 2013; Shahid et al., 2017; Zhang et al., 2017c). However, some plants can adapt to these conditions and tolerate the high concentrations of metals in the substrate. Plants established in mining tailings and soils contaminated with metals can be very useful in environmental restoration and remediation actions (Wong, 2013; Prasad, 2015; Favas et al., 2018; Lam et al., 2017; Lam et al., 2018).

Recently, different physicochemical and biological approaches have been used to remediate soils contaminated with metals (Cunningham et al., 1995; Mulligan et al., 2001; Zhang et al., 2018). The remediation of environments contaminated with metals by phytoremediation has received great attention (Bolan et al., 2014; Prasad, 2015; Huang et al., 2017b). The phytoremediation technique is driven by solar energy and can completely remove pollutants from contaminated sites. It is considered an economical alternative, presenting a high stability and environmentally-friendly strategy for remediation (Mahar et al., 2016; Abou-Shanab et al., 2018; Gong et al., 2018a; 2018b; Novo et al., 2018).

Phytoremediation uses plant biomass to remove and/or detoxify both organic and inorganic contaminants, and it is also one of the best methods for decontaminating areas containing metals (Dary et al., 2010; Leguizamo et al., 2017; Dubchak & Bondar, 2019; Kumar et al., 2019). Plants are capable of extracting, transferring, sequestering and stabilizing a variety of metals, making them particularly suitable for removing metals from the contaminated environment (Gong et al., 2018a), and these characteristics can provide many important phytoremediation methods.

There are several mechanisms related to phytoremediation, such as phytostabilization, phytoextraction and hyperaccumulation. When there is immobilization of the metals in the roots of the plants it is understood that phytostabilization mechanisms are taking place, but when the plants translocate the metal to their shoots the phytoextraction technique is promoted (Hrynkiewicz et al., 2018).

Species with a translocation factor greater than one (TF> 1) and a bioconcentration factor that is also greater than one (BCF> 1) indicate the potentiality of the species for phytoremediation, since they have potential for phytoextraction (Brooks, 1998; Cluis, 2004;

Wei & Zhou, 2004; Yoon, 2006). Species that present BCF> 1 and TF<1 have a potential for phytostabilization.

Plants with the capacity to concentrate more than 1000 mg kg^{-1} of metals in their biomass are known as hyperaccumulating plants (Baker & Brooks, 1989; Adriano, 2001; Bulak et al., 2014). However, tolerant plants demonstrate the natural ability to survive and reproduce after exposure to toxic levels of the metal in their biomass, thereby developing physiological mechanisms such as exudation of organic acids and intracellular chelation, among others, which allow them to tolerate exposure to toxic metal levels (Baker, 1981; Ramírez-Benítez et al., 2008).

In this context, the present paper aims: (i) to identify the different plant species with spontaneous occurrence in the area of copper mining tailings, in the region of Minas do Camaquã, Caçapava do Sul, RS, Brazil; (ii) to determine the concentration of macro and micronutrients and metals in the biomass of these plant species; (iii) to determine whether plant species are developing phytoextraction, hiperaccumulating, or phytostabilization mechanisms *in situ*.

2 MATERIALS AND METHODS

2.1Study area

The study area is located in the Camaquã Mines region, at Caçapava do Sul city, Rio Grande do Sul State, Brazil, in coordinates 30.912167 S and 53.429709 W (Figure 1).The geologic and tectonic setting of the area belongs to the Southern Brazilian Shield (SBS) and to the Camaquã Basin (Chemale, 2000; Paim et al., 2000; Borba et al., 2008).

The Camaquã Mines hold one of the largest base-metal deposits of Cu (Au, Ag) and Pb and Zn (Cu, Ag) discovered in the clastic sequences of the Camaquã Basin (Remus et al., 2000), and they have been explored since the 19th century (Teixeira et al., 1978). The mining area of Camaquã Mines includes the Uruguay Mine (Cu) tailings (closed in 1996), which is the specific area of this study.

Geologically, in the study region (Minas do Camaquã), there is no consensus about the formation of mineral deposits, but there are studies showing the presence of the following minerals: pyrite, chalcopyrite, bornite, hematite, barite, galena, sphalerite, quartz and felpdspar, which was the target of the discovery of the mineralization in the region of the Camaquã Mines (Veigel & Dadenne, 1990; Paim & Chemale-JR & Lopes, 2000).

The copper deposit is located geologically in the Bom Jardim window (a structural feature composed of sedimentary and volcanic rocks), and it is the main source of sulfides of chalcopyrite, bornite, chalcocite and pyrite (Laybauer & Bidone 1998a; 1998b). According to Ribeiro (1991), the copper sulfide exploited from the Camaquã Mines (Uruguay Mine, closed in 1996) occurs dissemination.

The Camaquã Mines belongs to the Pampa Biome, characterized by vegetation of the wooded steppe type (IBGE, 2012). The climate is temperate of the subtropical type, classified as humid mesotherm (Cfa – Köppen-Geiger climate classification), with average annual precipitation of 1727.4 mm, and the region is located in the João Dias Stream sub-watershed, which belongs to the watershed of the Camaquã River (BRASIL, 2006).

The soils that comprise the Camaquã Mine region are classified as Chernozems (EMBRAPA, 2013; IUSS, 2015). The Camaquã Mine region is marked by copper mining structures and located on flat levels of mining tailings in which the cava (the previously mined area) has been filledin. The tailing was abandoned in 1996.

2.2 Plant samples

Sample collection was carried out in the summer (Nov. 2017). Eleven different species of plants (n=49) were sampled in the area of mining tailings. For this, the biomass was removed and placed in plastic bags, properly identified and stored until the laboratory processes. The identification of the species was carried out at the Department of Botany of the Institute of Biology at the Federal University of Pelotas. Other samples of the same plants were washed with tap water and rinsed with distilled water to remove sediment particles attached to the plant surfaces.

For analysis of the concentration of metals, the root system was separated from the shoots by cutting. Plant tissues were dried at 70 ºC for 48 h or until achieving constant weight (Hunter, 1975). The fresh and dry weight were determined. The dried tissues were ground into a powder.

Next, acid digestion was performed using concentrated 3:1 nitric-perchloric acid (HNO_3-$HClO_4$), according to the methodology described by Hunter (1975) and Tedesco et al. (1995). All elements were determined with Inductively coupled plasma – optical emission spectrometry (ICP-OES, PerkinElmer® - Optima™ 8300, Waltham, USA).

After the quantification of the metals in the root system and plant shoots, as well as in the copper mining tailings, the translocation factor (TF) and bioconcentration factor (BCF) were determined.

The translocation factor (TF) was described as the concentration of metals in the shoots of the plant in relation to the roots (Equation 1) (Cui et al., 2007), and the bioconcentration factor (BCF) was expressed as the ratio of metal concentration in the roots in relation to the tailings (Equation 2) (Yoon et al., 2006).

$$TF = [metalshoots]/[metalroots] \quad (1)$$

$$BCF = [metalroots]/[metalsoil] \quad (2)$$

2.3 Chemical Analyses of the Tailings

The sample collection of the waste in the tailings was carried out in the summer, together with the sampling of the plants. Sampling was carried out with a composite of five copper mining waste subsamples in tailing area per plot (from the depth of 0–20 cm; 500 g; n=5). Copper mining tailing samples were taken at a mean distance of 0.335 km, and were collected only within the copper mining tailing area, as shown in Figure 1.

Figure 1 - Location Map of Copper Mining Tailing Area, Minas do Camaquã, South Brazil.

All samples were air-dried (one week), ground and sieved (3 mm) prior to analysis (Table 1). Physico-chemical properties of tailings were determined; pH with water using 1:1.5; (w/v) adapted from the methodology in Landon (1991); CEC: Cation Exchange Capacity was measured by the sum of NH_4Cl extractable Na, Al, Ca, K, Mg (Ross, 1995); P, Na, Cu, and Zn (extractable): extracted with 0.1 M HCl; Mg(exchangeable): extracted with 1.0 M KCl; H + Al: titration; sulfur (S): extracted with 500 M calcium phosphate; organic matter (O.M) by humid digestion; pseudo-total elements, by acid digestion using 1 gram per sample according to EPA-3050B (USEPA, 1996) and determined with Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry (ICP-OES, PerkinElmer® - Optima™ 8300, Waltham, USA) using internal standards for control and verification of procedures (with recovery between 81 and 105% for Cu, Cr, Pb, Ni, Zn and Limits of Detection (LD) of: Cd - 0.2; Cr and Ni - 0.4; Cu - 0.6; Pb and Zn - 2.0; ug/g.).

Table 1 – Chemical-physical characteristics of the copper mining waste.

2.4 Statistical analysis

All values presented in this study are means of the four replicates (n= 49, plants). The nutrients and metal concentration analysis were submitted to the normality test (Shapiro-Wilk), and mean comparisons were calculated using the Analysis of Variance (ANOVA); when significant, the Tukey test was carried out ($p<0.05$). All graphs and statistical analyses were performed using Statistica® software program, version 7.0. (Statsoft, USA).

For the multivariate analysis, clusters (CA) were applied in order to verify the similarity between the species. The clusters were applied to translocation factor (TF) and bioconcentration factor (BCF), considering the metals copper and lead using Ward's method of linking based on Euclidean distance. AC produced dendrograms with well-defined clusters.

3 RESULTS

3.1 Macronutrient uptake

In the investigation of species of spontaneous occurrence in the area of copper mining tailings, eleven plant species belonging to nine different families were identified. The Asteraceae family was represented by the species *Baccharis dracunculifolia* DC. and *Baccharis trimera* Less DC.; the Poaceae family was represented by the species *Cynodon dactylon* L. Pers. and *Rostraria cristata* L. Tzvelev; the Equisetaceae family by *Equisetum giganteum* L; the Juncaceae (*Juncus* sp.); the Onagraceae (*Oenothera* sp.); the Plantaginaceae (*Plantago tomentosa* Lam.); the Solanaceae (*Solanum viarum* Dunal); the Apiaceae (*Eryngium horridum* Malme) and, finally, the Verbenaceae by *Verbena bonariensis* L. (Table 2).

Table 2 – Plants species in copper mining tailing

The small number of species is due to the low concentration of nutrients in the tailings (Table 1), as well as the high concentration of metals such as copper (259.7 mg kg^{-1}), chromium (15.3 mg kg^{-1}) and nickel (9.0 mg kg^{-1}), which contribute to the low biodiversity (Alloway, 2013; Singh et al. 2019). In addition, the local condition promoted the growth of plants with ground-growing and low-vigor characteristics, and many plants also showed signs of chlorosis and a deficiency of nutrients.

The concentrations of the macro and micronutrients in the plants were high in relation to the mining tailings, which presented minimum concentrations of the macroelements (Na, P, S) and significant concentrations ($p<0.05$) of copper and nickel, as well as average values for the concentrations of organic matter (0.5 %), cation exchange capacity (6.7) and low clay content (13%), but adequate pH (6.2) (Table 1).

The concentrations of the macronutrients were higher for phosphorus (P) and calcium (Ca) elements in the biomass of the shoots of all plants, except for *Solanum viarum* Dunal, *Eryngium horridum* Malme and *Oenothera* sp. which showed higher concentrations of Ca in the roots in relation to the shoots, with values of 34.3 g kg^{-1}, 31.3 g kg^{-1} and 30.1 g kg^{-1}, respectively (Table 3). Potassium (K) concentrations differed from P and Ca, with the species presenting higher concentrations in the biomass of the roots than in the shoots for all plants, with the exception of the species *Cynodon dactylon* L. Pers. and *Oenothera* sp. which presented, respectively, 4.9 g kg^{-1} and 2.1 g kg^{-1}for K in the shoots (Table 3).

Table 3 - Macronutrients contents in dry mass of the roots and shoots of plants grown in the mining tailing area.

The species *E. horridum* Malme, *Equisetum giganteum* L., *Juncus* sp. and *Plantago tomentosa* Lam. showed higher concentrations of magnesium (Mg) in the biomass of the roots in relation to the shoots, whereas in the species *Baccharis trimera* Less DC.,*C. dactylon* L. Pers. and *Rostraria cristata* L. Tzvelev the concentrations of Mg were similar in both the roots and shoots. The same occurred for the sulfur (S) concentrations in both the shoots and the roots, respectively 1.3 g kg^{-1} and 0.9 g kg^{-1} in the species *E. giganteum* L. and *Juncus* sp., *B. trimera* Less DC. and *B. dracunculifolia* DC. had the same concentration (2.0 g kg^{-1}) of S in the roots (Table 3).

Among all species analyzed, the plant *S. viarum* Dunal had the highest concentrations of macroelements in both roots and shoots, except for calcium (Ca). The species *B. trimera* Less DC. had the highest concentration of this element in the root (Table 3).

3.2 Metal Contents in the Biomass of the plants

The mining waste had significant concentrations ($p<0.05$) of copper, nickel and lead, but these elements did not significantly interfere in the absorption of phosphorus by the species *S. viarum* Dunal, *P. tomentosa* Lam. and *Verbena bonariensis* L. The micronutrient uptake in the roots and shoots also differed between species. The concentrations of these micronutrients in the indigenous plants showed similar values for the same element in both roots and shoots (Table 4).

Table 4 - Heavy metal contents in dry mass of the roots and shoots of plants grown in the mining tailing area.

The concentrations of copper in the dry biomass of the roots of the species *B. dracunculifolia* DC., *B. trimera* Less DC., *C. dactylon* L. Pers., *E. giganteum* L., *E. horridum* Malme, *R. cristata* L. Tzvelev and *S. viarum* Dunal were high compared with other species (Table 4).

All species showed total concentrations of copper (shoots + roots) above 200.0 mg kg^{-1}, except for *Juncus* sp. (110.4 mg kg^{-1} of copper) and *V. bonariensis* L. (115.7 mg kg^{-1} of copper). *B. trimera* Less DC. obtained the highest concentration of copper (586.2 mg kg^{-1}) in the whole plant in relation to the other species (Table 4).

S. viarum Dunal showed the highest concentrations of Fe, Cu, Zn, Mn and Ni in the shoots, as well as in the roots with values of Fe, Zn, Mn and Ni compared to the other species under study. However, *B. trimera* Less DC. also stood out due to its high levels of Cu in the roots, which were higher in it than in other plants (Table 4).

The nickel levels in *V. bonariensis* L., *P. tomentosa* Lam. and *S. viarum* Dunal were higher in the roots compared to the shoots. These species showed tolerance to high nickel concentrations, with the concentrations in the roots showing values of 10.4 mg kg^{-1}, 24.5 mg kg^{-1} and 178.0 mg $kg^{-1}$of Ni, respectively (Table 4).

The plants presented significant levels ($p<0.05$) of eight metals: Ba, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V, Zn (Tables 4 and 5). There are different trends of accumulation between the concentrations of the metals present in the dry biomass of the species studied. However, the metal cadmium (Cd) exhibited low concentrations in the roots and in the shoots of plants. The average concentrations of Cd in the dry biomass in the roots and shoots of the plants were in the ranges from 0.010 to 0.244 mg kg^{-1} and from 0.001 to 0.276 mg kg^{-1}, respectively (Table 5).

Table 5 – Heavy metals contents in dry mass of the roots and shoots of plants grown in the mining tailing area.

E. horridum Malme, *Oenothera* sp. and *S. viarum* Dunal showed high concentrations of barium (Ba) in the roots, while *P. tomentosa* Lam., *R. cristata* L. Tzvelev, *E. horridum* Malme, *Oenothera* sp. and *S. viarum* Dunal showed high concentrations of Ba in the total plant (Table 5).

Most species showed resistance to high concentrations of metals, especially chromium (Cr) and copper (Cu). All species presented high Cr indices both in the biomass of the roots and in the shoots. The Cr values in the roots of the plants were higher than in the shoots. Cr values in the roots were in the range of 13.0 to 382.3 mg $kg^{-1}$of the biomass (Table 5).

The highest concentration of Cr in the roots (382.3 mg kg^{-1}) was found in *S. viarum* Dunal, and this species also presented the highest concentrations of Cr in the shoots and in the whole plant among all the investigated species, with values of 57.7 mg kg^{-1} of Cr and 440.0 mg $kg^{-1}$of Cr, respectively (Table 5).

Regarding lead levels, both *B. dracunculifolia* DC. and *B. trimera* Less DC. exhibited inverse concentrations between roots and shoots. *Juncus* sp. showed the lowest concentration of lead in the roots (0.8 mg kg^{-1}), while *S. viarum* Dunal had the highest concentration of lead in both roots (33.0mg kg^{-1}) and shoots (9.4mg kg^{-1}), among all the investigated plants (Table 5).

Seven plants accumulated high concentrations of vanadium, with *B. trimera* Less DC., E*. giganteum* Malme and *R. cristata* L. Tzvelev mostly in the roots (roots), *S. viarum* Dunal in the shoots, *C. dactylon dactylon* L. Pers. and *P. tomentosa* Lam. in the total plant (Table 5).

3.3Translocation Factor and Bioconcentration Factor

The translocation factor (TF) and the bioconcentration factor (BCF) for copper and lead are shown in Figures 2 and 3.

S. viarum Dunal presented the highest translocation factor for copper (TF= 1.3, Cu) followed by *C. dactylon* L. Pers. (TF= 0.9, Cu), while *E. giganteum* L. had the lowest translocation factor for copper (TF= 0.1, Cu). The other species presented TF<0.5 for copper (Figure 2).

Figure 2 - Translocation factor (TF) for copper and lead. *Values are the mean ± standard deviation, (n=49). Means followed by the same letter within a column are not significantly different (p>0.05) at the 95% confidence level (Tukey's test).

Although the translocation factor for lead did not show statistical differences, the species *B. trimera* Less DC., *B. dracuncufolia* DC., *R. cristata* L. Tzvelev, *V. bonariensis* L., *C. dactylon* L. Pers. and *Juncus sp*. stood out among the other species when presenting TF> 1, with values, respectively, of 1.1; 1.4; 1.8; 2.1 and 2.15 (Figure 2).

Only three species presented a bioconcentration factor for copper greater than one (BCF> 1). These were *E. horridum* Malme (BCF= 1.1, Cu), *E. giganteum* L. (BCF= 1.5, Cu) and *B. trimera* Less DC. (BCF> 1.8, Cu) (Figure 3), while the other species had a BCF less than 0.9.

Figure 3 - Bioconcentration factor (BCF) for copper and lead. *Values are the mean ± standard deviation, (n=49). Means followed by the same letter within a column are not significantly different (p>0.05) at the 95% confidence level (Tukey's test).

All species had BCF> 1 for lead, except *Juncus sp.* (BCF= 0.4, Pb), *V. bonariensis* L. (BCF = 0.8, Pb) and *C. dactylon* L. Pers. (BCF= 0.9, Pb). *S. viarum* Dunal stood out among all species, presenting the highest BCF for lead, with a value of 16.4 (Figure 3).

3.4 Cluster analysis (CA)

In the analysis of the clusters, the similarity between the species found in the area of copper mining tailings showed three well-defined groups for copper translocation factor (Figure 4A) and two groups for lead (Figure 4B).

Figure 4 – Cluster Analyses in all species; A - Dendrogram of translocation factor for copper; B - Dendrogram of translocation factor for lead.

For the similarity between the species in relation to the copper translocation factor, we formed groups: Group 1 is represented by the species *B. dracunculifolia* DC., *S. viarum* Dunal, *C. dactylon* L. Pers. and *V. bonariensis* L.; Group 2 is represented by the species *B. trimera* Less DC., *Oenothera sp*. and *E. giganteum* L.; and Group 3 by the species *E. horridum* Malme, *R. cristata* L. Tzvelev, *Juncus sp*. and *P. tomentosa* Lam. (Figure 4A).

For the similarity between the species in relation to the lead translocation factor, Group 1 is represented by *B. dracunculifolia* DC.,*V. bonariensis* L., *C. dactylon* L. Pers. and *Juncus sp*., while Group 2 is represented by *B. trimera* Less DC., *Oenothera sp*., *E. giganteum* L., *R. cristata* L. Tzvelev, *E. horridum* Malme, *P. tomentosa* Lam. and *S. viarum* Dunal (Figure 4B).

For the bioconcentration factor, four main groups were defined for both copper (Figure 5A) and lead (Figure 5B).The groups related to the similarity among the species regarding the bioconcentration factor of copper are: Group 1, represented by the species *B. dracunculifolia* DC., *P. tomentosa* Lam., *E. horridum* Malme, *R. cristata* L. Tzvelev and *Oenothera sp*.; Group 2, represented by the species *Juncus sp*. and *V. bonariensis* L.; Group 3, represented by species *C. dactylon* L. Pers. and *S. viarum* Dunal; and Group 4, represented by the species *B. trimera* Less DC. and *E. giganteum* L. (Figure 5A).

Figure 5 – Cluster Analyses in all species; A – Dendrogram of bioconcentration factor for copper; B – Dendrogram of bioconcentration factor for lead.

As for lead, the grouping of the species in relation to the bioconcentration factor has four main groups: Group 1, represented by *B. dracunculifolia* DC., *E. horridum* Malme, *B. trimera* Less DC., *Oenothera sp*., *E. giganteum* L. and *R. cristata* L. Tzvelev; Group 2, represented by the species *C. dactylon* L. Pers., *V. bonariensis* L. and *Juncus sp*.; Group 3, represented by the species *P. tomentosa* Lam.; and Group 4, represented by the species *S. viarum* Dunal (Figure 5B).

4 DISCUSSION

The extreme conditions found in copper mining tailings, such as low nutrient concentration, poor structure for plant growth, difficulty in water retention and high levels of metals, causes a strong environmental selection of the plants in this kind of site. Thus, bioprospecting of adapted plants at such a site should be an alternative strategy when attempting to remediate these environments, which have characteristics that jeopardize plant growth. In addition, these plants have potential resistance to these conditions, and the identification of their potential for phytoremediation contributes to finding a promising alternative for the recovery of these areas.

Several plants have been used to remediate environments contaminated by various pollutants, including metals. As the composition of the substrate (mining tailings) is one of the preponderant factors for good plant development, appropriate concentrations of macro and micronutrients in soils are the ideal support for thriving plant species (Kabata-Pendias, 2010; Alloway, 2013). If the nutrient concentrations are not adequate, and also with the high levels of metals in soils, these conditions will limit the development of plants, causing underdeveloped species, as may be the case of some species found in this study (data not shown, representing low plant growth).

In this context, the condition of the copper mining tailings in the Camaquã Mines (study area) is not in accordance with the Brazilian legislation (FEPAM Number 85/2014), which provides the reference values for soil quality in the state of Rio Grande Sul, Brazil. The study area had copper and nickel levels above the levels recommended by the Brazil legislation (7-11 mg kg^{-1} for Cu and 4-7 mg kg^{-1} for Ni), as well as low macro and micronutrient contents, which harms the development of the plants present in the tailings area.

High concentrations of metals are typicalin mineralized soils/tailings in areas of metalliferous deposits (Prasad, 2015), corroborating the high levels of metals found in copper mining tailings. Ghaderiam and Ravandi (2012) also detected high levels of Cu (1,300.0 mg kg^{-1}), Zn (1,500.0 mg kg^{-1}), Pb (700.0 mg kg^{-1}) and Ni (35.0 mg kg^{-1}) in tailings of copper mining areas, at the Sarcheshmeh mine in Iran. These results are higher than those found in the present study for the Camaquã Mine tailings.

Copper mining activities have significant effects on the environment due to the high amounts of metals in soils, which reduce or limit the growth of plant cover (Meier et al., 2011; Prasad, 2015; Gong et al., 2018b). The presence of metals such as Cu, Pb, Zn and Ni in soils at high concentrations due to metal toxicity restricts plant growth, except for the more tolerant and or resistant plants (Alloway, 2013), as inferred for the species of*S. viarum* Dunal (Cr, Ba, Cu, Ni, Zn), *B. trimera* Less DC(Cu, Cr), *C. dactylon* L. Pers.(Cr, Cu), *Oenothera* sp. (Ba, Cu, Cr), *P.* (Ba, Cu, Cr), *V. bonariensis* L. (Cr), *E. horridum* Malme (Ba, Cu), *R. cristata* L. Tzvelev (Ba, Cu), which showed high concentrations of metals.

Most of these plants occur naturally in the tailings waste areas, and they are native species. Many plants are considered weeds in relation to agriculture; the literature currently available for these plants is somewhat limited in relation to macro, micronutrients and metals. Nevertheless, the focus of current studies is on other areas, such as *B. dracunculifolia* DC., which has been studied for pharmacological purposes in the production of propolis, or *B. trimera* Less DC. and *P. tomentosa* Lam., studied for medicinal purposes. In this way, evaluating the ideal condition for the development of each species by verifying the essential or toxic concentrations for each plant is a step that science has not taken in relation to the aforementioned plants.

In the present study, the absorption of macro and micronutrients and metals were different between species; however, for some metals like copper, barium and chromium there is some similarity in the absorption. Different plants have different capacities in the absorption of minerals, and some species that survive naturally in metalliferous soils are often restricted to this type of area (Pollard et al., 2014; Prasad, 2015).

In the development of *S. americanum* Mill, for example, there is a limitation in nutrient competition between weeds and other annual crops in Brazil (Bianco et al., 2010). Plant competition for macronutrients is an important biotic factor that negatively affects the growth of other species around *S. americanum* Mill (Bianco et al., 2010). This competition could be seen in the results shown by the species *S. viarum* Dunal; in general, this plant obtained the highest concentrations of macronutrients, micronutrients and metals in relation to the other species investigated, standing out among the other species.

In studies on *S. americanum* Mill, which belongs to the same family as *S. viarum* Dunal, Bianco et al. (2010) demonstrated the Ca>Mg>P>S>K sequence for macronutrient concentrations. This sequence was different from the results found for *S. viarum* Dunal (from this study), which demonstrated Ca>K>Mg>S>P. The variation in the concentration of these elements, which are known as the nutrients most required by most cultivars of economic interest (Epstein & Bloom, 2005; SBCS-NRS, 2016), is due to the competition among species for the same elements in the exchanges sites (Alloway, 2010).

Evaluating the behavior of the macronutrients in the specie *C. dactylon* L. Pers., it can be noticed that the concentrations of P, K, Ca and Mg are well below those obtained by Rezende (2015), with values of 63,000.0 mg kg^{-1}of P; 31,300.0 mg kg^{-1} of K; 3,800.0 mg kg^{-1}of Ca; 3,000.0 mg kg^{-1}of Mg; and 2,400.0 mg kg^{-1}of S. Thus, it can be inferred that *C. dactylon* L. Pers. is limited in development, not only due to macronutrient concentrations in the dry biomass of the plant, but mainly due to the substrate conditions (soil in the tailings area). In addition, these plants have undergone few studies on nutrient uptake because there are not of agricultural importance, making it complicated to compare nutrient levels with some native and indigenous species.

When analyzing plant growth on soils and tailings with copper-contamination and substantial contamination with other metals, Pastor et al. (2015) identified concentrations of metals in the area and in the roots of species of the family Poaceae. The concentrations of metals in the shoots and roots of the plants determined by that author were substantially high. Values of Cd and Cr (> 5.0 mg kg^{-1}), Ni (> 10.0 mg kg^{-1}) and Zn (> 100.0 mg kg^{-1}) (Table 6) are considered toxic for many plants (Kabata-Pendias, 2010). These studies show that the plants currently under study have resistance and the ability to grow in these contaminated environments.

Table 6 - Reference values in dry weight basis for various species in the world (Kabata-Pendias, 2010).

When comparing the results found by Pastor et al. (2005), with the species *R. cristata* L. Tzvelev and *C. dactylon* L. Pers., it was observed that there is similar behavior in the absorption of the metals Fe, Cd, Pb, Cr, Ni (in the shoots), but lower values than those presented by that author for the elements Mn, Zn, Pb, Cd (in the roots) and values between the intervals (1.2-78 mg kg^{-1}of Cr and 0-19 mg kg^{-1} of Ni) for Cr and Ni in the roots. On the other hand, the other plants had higher concentrations of copper (Cu) in the shoots than in the roots when compared to the results obtained in another study by Pastor et al. (2015). This demonstrates that the plants of in this study presented tolerance to toxic metals or elevated levels of certain metals; these were not only copper, but also Ba, Ni and Cr (Tables 3, 4, 5 and 6).

C. dactylon L. Pers. and *Juncus maritimus* Lam. are plants that accumulate metal in the shoots, especially Cd, Cu and Ni. These species are considered hyperaccumulators and concentrate considerable amounts of metals in the substrate (soils or tailings) by means of their root system. A study by Ltifi et al. (2018) showed that *J. maritimus* Lam. has more capacity to accumulate Cd, Cu, Zn and Ni than *C. dactylon* L. Pers..

Copper concentrations in the roots of the dry biomass were high for *B. dracunculifolia* DC., *B. trimera* Less DC., *C. dactylon* L. Pers., *E. giganteum* L., *E. horridum* Malme, *R. cristata* L. Tzvelev and *S. viarum* Dunal. This shows the copper retention capacity in the roots of these plants, and they can be considered phytostabilizers. Some of these species are known in the literature as potential accumulators of Zn, Pb and Cu, together with other species from the family Equisetacea (*Equiseteum arvense* L.) (Cannon et al., 1968), the species *C. dactylon* L. Pers., tolerant to Zn, Cu, Pb (About et al.,2007) and the species of *B. decumbens* Stapf. Prain, tolerant to Cd, Zn, Pb (Santos et al., 2007).

Regarding copper concentrations in *C. dactylon* L. Pers., these concentrations were lower than those found by Yoon et al. (2006) in the roots (310-432 mg kg^{-1}of Cu); however they were close to the levels found by Shu et al. (2002), which were 7-198 mg kg^{-1}of Cu. *Oenothera* sp. also showed high Cu concentrations, and this species is described in the literature as a pseudo-metalophyte, like *Oenothera picensis* Phil., which is Cu tolerant (González et al., 2008).

When investigating *O. picensis* Phil in areas contaminated with copper in the Puchuncaví valley, Central Chile, Meier et al. (2011) noticed the tolerance of this species to toxic concentrations of copper. However, the author observed no effect of apparent dilution on the concentration of nutrients in the plant when there was an increase in copper concentration in the tailings. The accumulation and concentration of macro and micronutrients in the plant followed a similar trend in their development, and the Cu content in the biomass increased when Cu increased in the tailings. This relationship was described by Meier et al. (2011), in a study which can be extrapolated for the copper absorption in the plants of this study, since all of the plants had high concentrations of copper in their biomass.

The species *P. tomentosa* Lam., *V. bonariensis* L. and *S. viarum* Dunal showed higher concentrations of nickel in the roots compared to the shoots, and all three species showed tolerance to concentrations considered toxic (> 10.0 mg kg^{-1}) (Kabata-Pendias, 2010). The species *E. horridum* Malme, *Oenothera* sp., *P. tomentosa* Lam., *R. cristata* L. Tzvelev, and *S. viarum* Dunal also showed tolerance to toxic concentrations of barium. The Ba concentrations (> 500.0 mg kg^{-1}) in shrub leaves indicated symptoms of phytotoxicity (Kabata-Pendias, 2010).

Absorption of barium (Ba) from the soil by vascular plants can vary among some species (Myrvang et al., 2016). Despite the toxicity of the soluble compounds of Ba to the plants, there are few studies about the mechanisms of control of Ba uptake by natural soils (Watmough, 2014). Barium (Ba) shares many chemical characteristics with the elements calcium (Ca), lead (Pb) and strontium (Sr). However, barium is not much studied in the literature because it does not present any notable nutritional benefits either for plants or animals (Abbasi et al., 2016).

Most of the species studied showed a certain tolerance to high concentrations of metals such as chromium, copper, barium, nickel and vanadium. Some of the species are known in the literature as tolerant to some metals, as is the case with *Juncus* sp., which is tolerant to Cd and Pb (Johnston & Proctor, 1977; Archer & Caldwell, 2004) and *Solanum elaeagnifolium* Cav., which is tolerant to Cr (Del Rio et al., 2002), among others described above.

S. viarum Dunal was the plant with the highest concentrations of Pb, Cr, Ni, V, Ba, Zn and Mn in relation to the other species found in the tailings of the copper mining area at Camaquã Mines, presenting a potential use for phytoremediation of environments contaminated by metals. Although *E. horridum* Malme and *B. trimera* Less DC. did not accumulate high concentrations of Zn and Pb in the present study, these species were previously described by Boechat et al. (2016) as phytoextractors, since they accumulated 924.0 mg kg^{-1} of Zn in the roots; 188.2 mg kg^{-1} of Pb in shoots (*E. horridum* Malme) and *B. trimera* Less DC. accumulated 276.8 mg kg^{-1} of Zn and 98.3 mg kg^{-1} of Pb (both in the shoots).

In this context, the potential use of plant species as a source of decontamination of areas rich in metals is reflected in the evaluation of TF and BCF that each species presents.

Thus, data presented in the present study indicate that while copper was largely retained in the roots (TF<1, Cu), lead tended to translocate to the shoots (TF> 1, Pb) (Figure 2).

When evaluating 12 native species in Pb/Cu/Zn mining areas in China, Deng et al. (2004) identified that the species *Equisetum ramosisti* (family Equisetaceae) and *Juncus effuses* L. (family Juncaceae) tend to accumulate Pb and Cu in the roots. These species presented values of TF less than one, with TF= 0.17 (Pb) and 0.21 (Cu) for *E. ramosisti* and 0.15 (Pb) and 0.35 (Cu) for *J. effuses* L..

Differently from the study presented by Deng et al. (2004), *Juncus sp*. and *E. giganteum* L. tend to accumulate Pb in the shoots and Cu in the roots. Some plants play an important role in the retention of metals in contaminated soils, since by immobilizing the metal in the roots, it is not translocated to the shoots (Ye et al., 2001).

Lorestani et al. (2011), when investigating native species in a mining area in Iran, found a high potential to translocate copper from roots to shoots (TF> 1) in several species of the Asteraceae family, for example *Centaurea virgata* Lam. (TF> 1.88), *Cousiniabi jarensis* Rech. F. (TF> 5.44) and *Cousinia robustus* L. (TF> 1.57). However, these same species presented low BCF for copper, respectively 0.11, 0.21 and 0.21. This contrasts with the results found in *B. trimera* Less DC. and *B. dracuncufolia* DC., both from the Asteraceae family, with high potential for phytostabilization of copper (BFC> 1 and TF< 1) and lead phytoextraction (BCF> 1 and TF >1) (Figures 2 and 3).

The species *E. horridum* Malme and *E. gigateum*L. also presented high potential for phytostabilization of copper, whereas *S. viarum* Dunal and *E. horridum* Malme presented phytostabilization of lead. However, *R. cristata* L. Tzvelev and *C. dactylon* L. Pers. showed potential for phytoextraction of copper and lead, whereas *P. tomentosa* Lam., *Oenothera*sp, *E. giganteum* L. and *Juncus sp*. Showed potential for phytoextraction of lead.

In this context, the use of clustering analysis allowed the separation of more or less uniform groups showing their phytoremediation potential. Thus, it is extrapolated that plants of the same group may have potential in phytostabilization or phytoextraction, provided that at least one species of the said group has had at least one of those potentials.

5 CONCLUSIONS

The indigenous plants found in this study showed tolerance to toxic metals, and they supported low levels of nutrients and high rates of metals in the plant biomass, which suggests a promising advantage in their use in further phytoremediation studies and applications.

Thus, according to the results presented, most species studied here have the potential for phytoextraction and/or phytostabilization of lead or copper, as well as the possibility of being applied in the recovery of mining areas and/or areas contaminated with metals. However, further studies are needed.

ACKNOWLEDGMENTS

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Finance code 001, by the CNPq (National Council for Scientific and Technological Development) and FAPERGS (Research Support Foundation of the State of Rio Grande do Sul). Thanks to Dr. Raquel Ludtke for the identification of the plant and to the Department of Botany of the Institute of Biology at the Federal University of Pelotas.

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare that they have no conflict of interest.

REFERENCES

Abbasi, A., Lamb, D. T., Palanisami, T., Kader, M., Matanitobua, V., Megaharaj, M., Naidu. (2016). Bioaccessibility of barium from barite contaminated soils based on gastric phase *in vitru* data and uptake. *Chemosphere*, 144, 1421-1427p. doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.10.031

Abou, R., Ghanem, N., Ghanem, K., Al-Kolaibe, A. (2007). Phytoremediation potential of crop and wild plants for multi-metal contaminated soils*. Research Journal of Agriculture and Biological Sciences*, 3, 370-376. (no doi).

Abou-Shanab R. A. I., El-Sheekh M. M., Sadowsky M. J. (2019). role of rhizobacteria in phytoremediation of metal-impacted sites. In: Bharagava R., Chowdhary P. (eds). *Emerging and eco-friendly approaches for waste management*. Springer, Singapore, 299-328. doi: https://doi.org/10.1007/978-981-10-8669-4_14

Adriano, D. C. (2001). *Trace elements in terrestrial environment: biogeochemistry, bioavailability and risks of metals*. (2nd ed.). Springer-Verlag, New York.

Ali, H., Khan, E., Sajad, M. A. (2013). Phytoremediation of heavy metals-Concepts and applications. *Chemosphere*, 91, 869-881. doi: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.01.075

Alloway, B. J. (2013). *Heavy metals in soils-trace metals and metalloids in soils and their bioavailability*. (3nd ed.). New York London, Springer.

Andrade, M. G., Melo, V. F., Gabardo, J., Souza, C. P. S., Reissamn, C. B. (2009). Metais pesados em solos de área de mineração e Metalurgia de chumbo. I - fitoextração. *Revista Brasileira de Ciências do Solo*, 33, 1879-1888. (no doi). (in potuguese).

Archer, M., Caldwell, R. (2004). Response of six australian plant species to heavy metal contamination at an abandoned mine site. *Water, Air, & Soil Pollution*, 157, 257-267. doi: http://dx.doi.org/10.1023/B:WATE.0000038900.66771.bf.

Baker, A. J. M. (1981). Accumulators and excluders-strategies in the response of plants to heavy metals. *Journal of Plant Nutrition*, 3, 643-654. doi: http://dx.doi.org/10.1080/01904168109362867

Baker, A. J. M., Brooks, R. R. (1989). Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements - a review of their distribution, ecology and phytochemistry. *Biorecovery*, 1, 81–126. (no doi).

Bianco, S., Carvalho, L. B. Bianco, M. S. (2010). Growth and mineral nutrition of *Solanum americanum*. *Planta Daninha,* 28, 293-299. doi: http://dx.doi.org/10.1590/S0100-83582010000200008

Bidone, E. D., Laybauer, L., Castilhos, Z. C., Maddock, J. L. (2001). Environmental risk increase due to heavy metal contamination caused by a copper mining activity in Southern Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 73, 1678-2690. doi: http://dx.doi.org/10.1590/S0001-37652001000200011

Boechat, L. C., Pistóia, V. C., Gianelo, C., Camargo, F. A. O. (2016). Accumulation and translocation of heavy metal by spontaneous plants growing on multi-metal-contaminated site in the Southeast of Rio Grande do Sul state, Brazil. *Environmental Science Pollution Research*, 23, 2371-80. doi: 10.1007/s11356-015-5342-5.

Bolan, N., Kunhikrishnan, A., Thangarajan, R., Kumpiene, J., Park, J., Makino, T., Kirkham, M. B., Scheckel, K. (2014). Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils – to mobilize or to immobilize?. *Journal of Hazardous Materials*, 266, 141-166. doi: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.018

Bomfim, M. R. (2017). *Avaliação de impactos ambientais da atividade mineraria*. Cruz das Almas, BA: UFRB. (in potuguese).

Borba, A. W., Mizusaki, A. M. P., Santos, J. O. S., McNaughton, N. J., Artur, T., Onoe, A. T., Hartmann, L.A. (2008). U-Pb zircon and ^{40}Ar-^{39}Ar K-feldspar dating of synsedimentary volcanism of the Neoproterozoic Maricá Formation: constraining the age of foreland basin inception and inversion in the Camaquã Basin of southern Brazil. *Basin Research*, 20, 359-375. doi: https://doi.org/10.1111/j.1365-2117.2007.00349.x

Bulak, P., Walkiewicz, A., Brzezińska, M. (2014). Plant growth regulators-assisted phytoextraction. *Biologia Plantarum,* 58,1-8. doi: 10.1007/s10535-013-0382-5.

Brasil. (2006, September 13). Ministério do Meio Ambiente. Agência Nacional de Águas. *Plano nacional de recursos hídricos*: Documento base de referência. Brasília, MMA. [Online]. Retrieved from http://www.integracao.gov.br/c/document_library/get_file?uuid=c37feae3-8169-4049-900b-e8160661f541&groupId=66920. (in portuguese).

Brooks, R. R. (1998). *Plants that hyperaccumulate heavy metals*. Wallingford: CAB International.

Chemale Jr., F. (2000). Evolução geológica do Escudo Sul-Riograndense. In: Holz, M., De Ros, L.F. (Eds.), Geologia do Rio Grande do Sul. Porto Alegre: CIGO/UFRGS. (in potuguese).

Cannon, H., Shacklette, H., Bastron, H. (1968). Metal absorption by Equisetum (*horsetail). U.S. Geological Survey Bulletin United States 1278-A*, 1, A1-A20. (no doi).

Cluis, C. (2004). Junk-greedy greens: phytoremediation as a new option for soil decontamination. *Bioteachnology Journal*. 2, 61–67. (no doi).

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. (2013). *Resolução Nº 460, de 2013-Altera a Resolução CONAMA Nº 420, de 28 de dezembro de 2009, que dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e dá outras providências*. Brasília-DF, Brasil. (in potuguese).

Courtney, R., Pietrzykwski, M. (2018). Chapter 2 - Soil Quality Indices for Evaluation of Acid Mine Spoil. *Bio-Geotechnologies for Mine Site Rehabilitation*, 33-48. doi: https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812986-9.00002-6

Cui, S., Zhou, Q., Chao, L. (2007). Potential hyper-accumulation of Pb, Zn, Cu and Cd in endurant plants distributed in an old semetery, northeast, China. *Environmental Geology*, 51, 1043-1048. doi: 10.1007/s00254-006-0373-3

Cunningham, S. D., Berti, W. R., Huang, J. W. (1995). Phytoremediation of contaminated soils. *Trends in Biotechnology*, 13, 339-397. doi: https://doi.org/10.1016/S0167-7799(00)88987-8

Dary, M., Chamber-Perez, M., Palomares, A., Pajuelo, E. (2010). “*In situ*” phytostabilisation of heavy metal polluted soils using *Lupinusluteus* inoculated with metal resistant plant-growth promoting rhizobacteria. *Journal of Hazardous Materials*, 177, 323-330. doi: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.035

Del Río, M., Font, R., Almela, C., Vélez, D., Montoro, R., De HaroBailon, A. (2002). Heavy metals and arsenic uptake by wild vegetation in the Guadiamar river area after the toxic spill of the Aznalcóllar mine. *Journal of Biotechnology,* 98, 125-137. doi: http://dx.doi.org/10.1016/S0168-1656(02)00091-3.

Deng, H., Ye, Z. H., Wong, M. H. (2004). Accumulation of lead, zinc, copper and cadmium by 12 wetland plant species thriving in metal-contaminated sites in China. *Environmental Pollution*, 132, 29-40. doi: https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.03.030

Domingo, J. P. T., David C. P. C. (2014). Soil Amelioration Potential of Legumes for Mine Tailings. *Philippine Journal of Science*, 143, 1-8. (no doi).

Dubchak S., Bondar O. (2019) Bioremediation and Phytoremediation: Best Approach for Rehabilitation of Soils for Future Use. In: Gupta D., Voronina A. (eds) *Remediation Measures for Radioactively Contaminated Areas*. Springer, Cham, 201-221. doi: https://doi.org/10.1007/978-3-319-73398-2_9

Emamverdian, A., Ding, Y., Mokhberdoran, F., Xie, Y. (2015). Heavy Metal Stress and Some Mechanisms of Plant Defense Response. *The Scientific World Journal*, 2015, 1-18. doi: http://dx.doi.org/10.1155/2015/756120

EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. (2010). *Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais.* (Org) Carlos Cesar Ronquim., Campinas: Embrapa Monitoramento por Satélite, 26p. (in portuguese).

EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. (2013). *Sistema Brasileiro de Classificação de Solos*. (3nd ed.) Brasília, DF: EMBRAPA. (in portuguese).

Epstein, E.; Bloom, A. J. (2005). *Mineral nutrition of plants: principles and perspectives*. (2nd ed). Matterachussets: Sinauer.

Farias, C. E. G. (2002, January 7). Mineração e meio ambiente no Brasil. Relatório preparado para o CGEE-PNUD – Contrato 2002/001604. MMA – Ministério do Meio Ambiente. [Online]. Retrieved from http://www.mma.gov.br/estruturas/sqa_pnla/_arquivos/minera.pdf. (in potuguese).

Favas, P. J. C., Pratas, J., Rodrigues, N., D'Souza R., Varune, M.,Manoj, P. S. (2018). Metal(loid) accumulation in aquatic plants of a mining area: potential for water quality biomonitoring and biogeochemical prospecting. *Chemosphere*, 194, 158-170. doi: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.139

FEPAM, Fundação Estadual de Proteção Ambiental. (2014). Portaria Nº 85, de 2014-Dispõe sobre o estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade (VRQ) dos solos para 09 (nove) elementos químicos naturalmente presentes nas diferentes províncias geomorfológicas/geológicas do Estado do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS, Brasil. [On line]. Retrieved from http://www.fepam.rs.gov.br/legislacao/arq/Portaria085-2014.pdf. (in portuguese).

Fitz, W. J., Wenzel, W. W. (2002) Arsenic transformation in the soil–rhizosphere–plant system, fundamentals and potential application of phytoremediation. *Journal of Biotechnology*, 99, 259–78. doi: https://doi.org/10.1016/S0168-1656(02)00218-3

Ghaderian, S. M., Ravandi, A. A. G. (2012). Accumulation of copper and other heavy metals by plants growing on Sarcheshmeh copper mining area, Iran. *Journal of Geochemical Exploration*, 123, 25-32.doi: https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.06.022

Gong, X., Huang, D., Liu, Y., Peng, Z., Zeng, G., Xu, P., Cheng, M., Wang, R., Wan, J., (2018a). Remediation of contaminated soils by biotechnology with nanomaterials: bio-behavior, applications, and perspectives. *Critical Reviews in Biotechnology*, 38, 455-468. doi: 10.1080/07388551.2017.1368446

Gong, X., Huang, D., Liu, Y., Zeng, G., Wang, R., Wei J., Huang, C., Xu, P., Wan, J., Cheng, M. (2018b). Pyrolysis and reutilization of plant residues after phytoremediation of heavy metals contaminated sediments: for heavy metals stabilization and dye adsorption. *Bioresource Technology,* 253, 64-71. doi:https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.01.018

González, I., Muena, V., Cisternas, M., Neaman, A. (2008). Copper accumulation in a plant community affected by mining contamination in Puchuncaví valley, Central Chile. *Revista Chilena de Historia Natural*, 81, 279–291. (no doi).

Hrynkiewicz, K., Złoch, M., Kowalkowski, T., Baum, C., Buszewski, B. (2018). Efficiency of microbially assisted phytoremediation of heavy-metal contaminated soils. *Environmental Reviews*, 26, 316-332. doi: https://doi.org/10.1139/er-2018-0023

Huang, C., Zeng, G., Huang, D., Lai, C., Xu, P., Zhang, C., Cheng, M., Wan, J., Hu, L., Zhang, Y. (2017a). Effect of *Phanerochaete chrysosporium* inoculation on bacterial community and metal stabilization in lead-contaminated agricultural waste composting. *Bioresource Technology,* 243, 294-303. doi: 10.1016/j.biortech.2017.06.124.

Huang, D., Gong, X., Liu, Y., Zeng, G., Lai, C., Bashir, H., Zhou, L., Wang, D., Xu, P., Cheng, M. (2017b). Effects of calcium at toxic concentrations of cadmium in plants. *Planta,* 245, 863-873. doi: 10.1007/s00425-017-2664-1.

Hunter, A. H. (1975)*. Laboratory analysis of vegetal tissues samples*. Raleigh, North Carolina University.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. (2012, September 1). *Manual Técnico da Vegetação Brasileira*. Rio de Janeiro: IBGE. [Online]. Retrieved from https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/livros/liv63011.pdf. (in portuguese).

IBRAM – Instituto Brasileiro de Mineração. (2016). *Gestão e manejo de rejeitos da mineração/instituto brasileiro de mineração*; (Org.), Instituto Brasileiro de Mineração. 1º ed. - Brasília: IBRAM. (in portuguese).

IBRAM – Instituto Brasileiro de Mineração. (2018, January2). *Economia mineral do Brasil*. Brasília, DF. [On line]. Retrieved from http://portaldamineracao.com.br. (in portuguese).

IUSS Working Group WRB. (2015). *World reference base for soil resources 2014, update 2015 International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps*. World Soil Resources Reports No. 106. FAO, Rome.

Johnston, W. & Proctor, J. (1977). A comparative study of metal levels in plants from two contrasting lead-mine sites. *Plant and Soil*, 46, 251-257. doi: http://dx.doi.org/ 10.1007/BF00693131.

Kabata-Pendias, A. (2010). *Trace elements in soils and plants* (4nd ed.) Boca Raton: CRC Press.

Kangwa, P. K. (2008). *An assessment of the economic, social and environmental impacts of the mining industry: a case study of copper mining in Zambia*. Dissertation, LUND University, Social and Economic Geography.

Khan, S., Cao, Q., Zheng, Y. M., Huang, Y. Z., Zhu, Y. G. (2008). Health risks of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with wastewater in Beijing, China. *Environmental Pollution*, 152, 686-692. doi:https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.056

Kumar, D., Anand, S., Poonam, Tiwari, J., Kisku, G. C., Kumar, N. (2019). Removal of inorganic and organic contaminants from terrestrial and aquatic ecosystems through phytoremediation and biosorption. In: Sobti R., Arora N., Kothari R. (eds) *Environmental Biotechnology: For Sustainable Future*. Springer, Singapore, 45-71. doi: https://doi.org/10.1007/978-981-10-7284-0_3

Lam, E. J., Cánovas, M., Gálvez, M. A., Montofré, I. L., Keith, B. F., Faz, A. (2017). Evaluation of the phytoremediation potential of native plants growing on a copper mine tailing in northern Chile. *Journal of Geochemical Exploration*, 182, 2010-2017. doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.06.015

Lam, E. J., Gálvez, M. E., Cánovas, M., Montofré, I. L., Keith, B. F. (2018). Assessment of the adaptive capacity of plant species in copper mine tailings in arid and semiarid environments. *Journal of Soils and Sediments*, 18, 2203-2216. doi: 10.1007/s11368-017-1835-9

Landon, J. R. (1991). *Booker tropical soil manual*. Longman Scientific and Technical: NY, USA.

Laybauer, L., Bidone, E. D. (1998a). Partição de metais pesados em águas superficiais impactadas por mineração – Minas do Camaquã, RS. *Geochimica Brasilensis*, 12, 55-62. doi: https://doi.org/10.21715/gb.v12i1.143

Laybauer, L., Bidone, E. D. (1998b). Mass balance estimation of natural and anthropogenic heavy metals fluxes in stream near Camaquã Copper Mine, Rio Grande do Sul, Brazil. In: Wasserman, J. C., Silva-Filho, R., Villas-Boas. *Environmetal Geochemistry in the Tropics*. Springer-Verlag, Berlin 127-137.

Leguizamo, O. M. A., Gomez, W. D. F., Sarmiento, M. C. G. (2017). Native herbaceous plant species with potential use in phytoremediation of heavy metals, spotlight on wetlands - a review. *Chemosphere*, 168, 1230-1247. doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.075

Lindahl, J. (2014, January 3). *Environmental impacts of mining in Zambia: towards better environmental management and sustainable exploitation of mineral resources*. Geological Survey of Sweden. [On line]. Retrieved from http://resource.sgu.se/produkter/sgurapp/s1422-rapport.pdf

Ltifi, A., Said, N., Rabhi, M., Downer, J., Smaoui, A., Abdellly, C., Hafiane, A. (2018). Paper industry effluent short and long effect on soil heavy metals accumulation and phytoremediation. In: Kallel, A., Ksibi, M., Ben, Dhia, H., Khélifi, N. (eds). Recent advances in environmental science from the Euro-Mediterranean and surrounding regions. EMCEI 2017. *Advances in Science, Technology & Innovation* (IEREK Interdisciplinary Series for Sustainable Development). Springer, Cham, 583-584. doi: https://doi.org/10.1007/978-3-319-70548-4_176

Lorestani, B., Cheraghi, M., Yousefi, N. (2011). Phytoremediation potential of native plants growing on a heavy metals contaminated soil of copper mine in Iran. *International Scholarly and Scientific Research & Innovation*, 5, 299-304. (no doi).

Mahar, A., Wang, P., Ali, A., Awasthi, M. K., Lahori, A. H., Wang, Q., li, R., Zhang, Z. (2016). Challenges and opportunities in the phytoremediation of heavy metals contaminated soils: a review. *Ecotoxicology and Environmental Safet*, 126, 111-121. doi: https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.12.023

Meier, S., Azcón, R., Cartes., Borie, F., P, Cornejo. (2011). Alleviation of Cu toxicity in *Oenotherapicensis* by copper-adapted arbuscularmycorrhizal fungi and treated agrowaste residue. *Applied Soil Ecology*, 48, 117-124. doi: https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2011.04.005

Mulligam, C. N., Yong, R. N., Gibbs, B. F. (2001). Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Engineering Geology*, 60, 193-2007. doi: https://doi.org/10.1016/S0013-7952(00)00101-0

Myrvang, M. B., Bleken, M. A., Krogstad, T., Hein, M., Gjengedal, E. (2016). Can liming reduce barium uptake by agricultural plants grown on sandy soil?. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 000, 1–9. doi: 10.1002/jpln.201600104

Nagajyoti, P. C., Lee, K. D. & Sreekanth, T. V. M. (2010). Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 8, 199-216. doi: https://doi.org/10.1007/s10311-010-0297-8

Novo, L. A. B., Castro, P. M. L., Alvarenga, P., Silva, E. F. (2018). Chapter 16 - Plant growth–promoting rhizobacteria-assisted phytoremediation of mine soils. *Bio-Geotechnologies for Mine Site Rehabilitation*, 2018, 281-295. doi: https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812986-9.00016-6

Paim, P. S. G. & Lopes, R. C. (2000). Geologia da região das Minas do Camaquã. In: Ronchi, L. H., Lobato, A. O. C. (Org.), *Minas do Camaquã, um estudo multidisciplinar*. Unisinos, São Leopoldo, 111-132. (in potuguese).

Paim, P. S. G., Chemale JR., F., Lopes, R. C. 2000. *A Bacia do Camaquã*. In: Holz, M., De Ros, L. F. (eds.), Geologia do Rio Grande do Sul. CIGO/UFRGS, Porto Alegre, p. 231-274. (in portuguese).

Pastor, J., Ginés. M. J. G., Hernández, A. J. (2015). Heavy metal phytostabilizing potential of *Agrostiscastellana Boiss*. & Reuter. *International Journal of phytoremediation*, 17, 988-998. doi: 10.1080/15226514.2014.10037866.

Pestana, M. H. D. & Formoso, M. L. L. (2003). Mercury contamination in Lavras do Sul, South Brazil: a legacy from past and recent gold mining. *The Science of the Total Environment*, 307, 125–140. doi: 10.1016/S0048-9697(02)00535-1

Pollard, A., Reeves, R., Baker, A. (2014). Facultative hyperaccumulation of heavy metals and metalloids. *Plant Science*. 217-218, 8-17. doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.plantsci.2013.11.011.

Prasad, M. N. V. (2015). Geobotany-biogeochemical prospecting. *The Paleobotanist*, 64, 113-116. (no doi).

Pratas, J., Favas, P. J. C., Souza, R. D.,Varum, M., Paul, M. S. (2014). Metais pesados em solos e vegetação espontânea da área de uma mina de chumbo, Mina Barbadalhos, centro de Portugal. *Comunicações Geológicas*, 101, 1047-10150. (no doi).

Ramírez-Benítez, J. E., Chee-González, L., Hernandez-Sotomayor, S. M. T. (2008). Aluminium induces changes in organic acids metabolism in *Coffea Arabica* suspension cells with differential Al-tolerance. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 102, 1631-1637. doi: 10.1016/j.jinorgbio.2008.03.002

Rezende, A. V., Rabêlo, F. H. S., Rabêlo, C. H. S., Lima, P. P., Barbosa, L. A., Abud, M. C., Souza, F. R. C. (2015). Structural, productive and bromatologic characteristcs of Tifton 85 and Jiggs grasses fertilized with some macronutrients. *Semina: Ciências Agrárias, Londrina*, 36, 1507-1518. doi: http://dx.doi.org/10.5433/1679-0359.2015v36n3p1507

Ribeiro, M. (1991). *Sulfetos em sedimentos detríticos cambrianos do Rio Grande do Sul*. Tese de Doutorado, CPDGeo-URGS. Porto Alegre, Rio Grande do Sul. (in portuguese).

Ross, D. S. (1995). *Recommended methods for determining soil cation exchange capacity. Soil Testing Procedures for the Northeastern United States. Northeast Regional Bulletin 493*. University of Delaware, Newark, DE.

Roy, M, McDonald L. M. (2015). Metal uptake in plants and health risk assessments inmetal-contaminated smelter soils.*Land Degradation & Development*, 26, 85-792. doi: 10.1002/ldr.2237

Santos, S., Cabanas, J., Pereira, J. (2007). Abundance and diversity of soil arthropods in olive grove ecosystem (Portugal): effect of pitfall trap type. *European Journal of Soil Biology*, 43, 77-83. doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.ejsobi.2006.10.001.

SBCS-NRS. (2016), Sociedade Brasileira de Ciência do Solo-Comissão de Química e Fertilidade do Solo**.** *Manual de Calagem e Adubação para os Estados do RS e de SC.* (3ª ed.). Imprensa: Porto Alegre: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Núcleo Regional Sul, Comissão de Química e Fertilidade do Solo - RS/SC. (in portuguese).

Senesil, G. S., Baldassarre, G., Senesi, N., Radina, B. (1999). Trace element inputs into soils by anthropogenic activities and implications for human health. *Chemosphere*, 39, 343-377. doi: https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00115-0

Shahid, M., Dumat, C., Khalid, S., Schereck, E., Xiong, T., Niazi, N. K. (2017). Foliar heavy metal uptake, toxicity and detoxification in plants: A comparison of foliar and root metal uptake. *Journal of Hazardous Materials*, 325, 36-58. doi: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.11.063

Shu, W. S., Ye, Z. H., Lan, C. Y., Zhang, Z.Q., Wong, M. H. (2002). Lead, zinc and copper accumulation and tolerance in populations of *Paspalum distichum* and *Cynodon dactylon*. *Environmental Pollution*, 120, 445–453. (no doi).

Singh, R., Jha, A. B., Misra, A. N., Sharma, P. (2019). Chapter 13 - Adaption mechanisms in plants under heavy metal stress conditions during phytoremediation. *Phytomanagement of Polluted Sites*, 2019, 329-360. doi: https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813912-7.00013-2

Tedesco, M. J, Gianello, C., Bissani, C. A., Bohnen, H., Volkweiss, S. J. (1995). Analysis of soil, plants and other materials (2nd ed). UFRGS – Soil Department, Porto Alegre (in potuguese).

Teixeira, G., Gonzalez, A. P., Gonzalez, M.A., Licht, O. A. B. (1978). *Contribuição ao estudo das mineralizações cupríferas disseminadas no distrito das minas do Camaquã*. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 4, 1644-1654. (no doi). (in portuguese).

US-EPA. (1996). United Stated Environmental Protection Agency. *Acid digestion of sediments, sludges, and soils. Method SW-846-3050b*, Revision 2.

Veigel, R., Dardene, M. A. 1990. Paragênese e sucessão mineral nas diferentes etapas da evolução da mineralização Cu-Pb-Zn do Distrito de Camaquã, RS. *Revista Brasileira de Geociência*, 20, 55-67. (no doi). (in potuguese).

Zhang, X., Li, M., Yang, H., Li, X., Cui, Z. (2018). Physiological responses of *Suaedaglauca* and *Arabidopsis thaliana* in phytoremediation of heavy metals. *Journal of Environmental Management,* 223, 132-139. doi: 10.1016/j.jenvman.2018.06.025.

Zhang, Q., Li, Y., Phanlavong, P., Wang, Z., Jiao, T., Qiu, H., Peng, Q. (2017a). Highly efficient and rapid fluoride scavenger using an acid/base tolerant zirconium phosphate nanoflake: behavior and mechanism. *Journal of Cleaner Production*, 161, 317–326. doi: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.05.120

Zhang, Q., Li, Y., Yang, Q., Chen, H., Chen, X., Jiao, T., Peng, Q. (2017b). Distinguished Cr (VI) capture with rapid and superior capability using polydopamine microsphere: behavior and mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, 342, 732-740. doi: 10.1016/j.jhazmat.2017.08.061.

Zhang, X., Yang, H., Cui, Z. (2017c). Evaluation and analysis of soil migration and distribution characteristics of heavy metals in iron tailings. *Journal of Cleaner Production*, 172, 475-480. doi: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.277

Watmough, S. (2014). Calcium, strontium and barium biogeochemistry in a forested catchment and insight into elemental discrimination. *Biogeochemistry*, 118, 357-369. doi: 10.1007/s10533-013-9938-x.

Wei, S. H. & Zhou, Q. X. (2004). Identification of weed species with hyperaccumulative characteristics of heavy metals. *Progress in Natural Science*, 14, 495–503. doi: 10.1080/10020070412331343851

Wong, M. H. (2003). Ecological restoration of mine degraded soils, with emphasis on metal contaminated soils. *Chemosphere*, 50, 775-780. doi: https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00232-1

Ye Z. H., Whiting, S. N., Lin, Z .Q., Lytle, C. M., Qian, J. H., Terry, N. (2001). Removal and distribution of iron, manganese, cobalt and nickel within a Pennsylvania constructed wetland treating coal combustion by-product leachate. *Journal of Environmental Quality*, 30, 1464-1473. doi: 10.2134/jeq2001.3041464x

Yoon, J., Cao, X., Zhou, Q., Ma, L. Q. (2006). Accumulation of Pb, Cu, and Zn in native plants growing on a contaminated Florida site. *Science of the Total Environment*, 368, 456–464. doi: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.01.016

Table 1 – Chemical-physical characteristics of the copper mining waste.

Soil Texture		**Value in Soil**	**Ref. Value**
Clay	%	13.0	41.0-60.0e*
pH	1:1	6.2	6.0-6.5d
O.M.	%	0.5	-
CEC	cmol$_c$ dm^3	6.7	>15.0e
Na	(mg kg^{-1})	9.3	5000.0d
P	(mg kg^{-1})	77.0	800.0d
S	(mg kg^{-1})	1.2	700.0d
Mn	(mg kg^{-1})	11.0	418.0c
Cu	(mg kg^{-1})	259.7	7.0-11.0a
Zn	(mg kg^{-1})	0.9	19.0-20.0a
Cd	(mg kg^{-1})	<0.2	0.3-0.4a
Cr	(mg kg^{-1})	15.3	16.0-21.0a
Ni	(mg kg^{-1})	9.0	4.0-7.0a
Pb	(mg kg^{-1})	<2.0	13.0-16.0a
Ba	(mg kg^{-1})	0.3	≤150.0b
Mo	(mg kg^{-1})	3.3	≤30.0b

[a]FEPAM N.º 85/2014; [b]CONAMA Nº 460/2013 (Value for prevention); [c]Kabata-Pendias (2010); [d]EMBRAPA (2010); [e]SBCS-NRS (2016). (n=5).

Table 2 – Plants species in copper mining tailing.

Code	**Family**	**Species**	**Occurrence in Brasil**	**Wet root mass (g)**	**Height (cm)**
BD	Asteraceae	*Baccharis dracunculifolia* DC.	Native	1.07	33.52
BT	Asteraceae	*Baccharis trimera* (Less) DC.	Native	2.96	42.10
CD	Poaceae	*Cynodon dactylon* (L.) Pers.	Native	0.50	21.30
RC	Poaceae	*Rostraria cristata* (L.) Tzvelev	Native	1.57	31.75
EG	Equisetaceae	*Equisetum giganteum* L.	Native	1.34	28.88
EHM	Apiaceae	*Eryngium horridum* Malme	Native	18.04	47.66
JSP	Juncaceae	*Juncus* sp.	Native	1.41	33.20
OSP	Onagraceae	*Oenothera* sp.	Native	7.69	46.5
PTL	Plantaginaceae	*Plantago tomentosa* Lam.	Native	1.01	15.37
SVD	Solanaceae	*Solanum viarum* Dunal	Native	1.21	17.50
VB	Verbaceae	*Verbena bonariensis* L.	Native	0.88	38.26

Table 3 - Macronutrients contents in dry mass of the roots and shoots of plants grown in the mining tailing area.

	P	K	Ca	Mg	S
Plants	--g kg^{-1}------------------------------------				
	Shoot				
BD*	0.7±0.3c**	2.9±1.4c	13.7±7.4bc	1.4±0.6c	1.4±0.6a
BT	0.9±0.1bcd	3.6±0.4c	33.9±8.6a	2.2±0.1bc	1.7±0.5a
CD	0.4±0.1d	4.9±1.8bc	5.6±1.3bc	1.0±0.1c	2.3±0.9a
EG	0.7±0.3cd	1.8±0.7c	10.0±4.6bc	1.6±0.7c	1.3±0.8a
EHM	1.1±1.3bcd	12.9±5.1ab	16.2±4.6abc	0.5±0.4c	1.3±0.9a
JSP	0.4±0.1d	1.3±1.0c	3.8±0.8c	0.4±0.1c	0.9±0.2a
OSP	0.9±0.4bcd	2.1±0.3c	23.7±2.3ab	3.9±0.3bc	1.7±0.2a
PTL	2.0±0.3ab	3.7±2.9c	29.8±8.6a	3.1±1.7bc	3.0±3.1a
RC	0.6±0.2cd	1.7±1.0c	5.7±1.6bc	2.0±1.0c	1.7±1.6a
SVD	3.1±0.9a	15.0±12.0a	31.7±17.7a	12.0±4.9a	3.9±2.3a
VB	2.0±1.5abc	1.6±0.1c	16.4±3.4abc	6.1±0.6b	1.1±0.2a
	P	**K**	**Ca**	**Mg**	**S**
Plants	--g kg^{-1}------------------------------------				
	Root				
BD	0.4±0.3c	8.1±8.9b	10.8±9.0bcd	1.1±0.8c	2.0±1.4b
BT	0.7±0.1bc	4.1±1.2b	14.0±1.1abcd	2.2±0.1bc	2.0±0.4b
CD	0.3±0.2c	3.2±0.6b	2.7±2.1d	1.1±0.8bc	1.5±1.0b
EG	0.5±0.1c	3.9±2.9b	9.9±3.1bcd	2.5±0.9bc	1.3±0.8b
EHM	0.8±0.4bc	13.3±4.5ab	31.3±25.8ab	1.1±0.3bc	1.7±0.2b
JSP	0.3±0.1c	1.8±0.8b	2.4±0.2d	0.7±0.1bc	0.9±0.4b
OSP	0.4±0.1c	1.2±0.5b	30.1±5.4abc	3.3±0.9abc	0.5±0.2b
PTL	1.9±0.4b	6.0±4.6b	13.2±2.0abcd	4.1±1.8ab	2.1±0.9b
RC	0.5±0.1c	2.0±1.3b	4.5±1.5d	2.0±0.5bc	1.0±0.5b
SVD	3.6±2.0a	39.7±36.6a	34.3±26.2a	7.7±5.6a	9.0±6.6a
VB	1.7±1.4bc	2.0±0.2b	3.5±0.3cd	2.2±0.7bc	1.4±0.3b

*BD (*Baccharis dracunculifolia* DC.); BT (*Baccharis trimera* (Less) DC.); CD (*Cynodon dactylon* (L.) Pers); EG (*Equisetum giganteum* L.); EHM (*Eryngium horridum*); JSP (*Juncus sp.*); OSP (*Oenothera sp.*); PTL (*Plantago tomentosa* Lam.); RC (*Rostraria cristata* (L.) Tzvelev); SVD (*Solanum viarum* Dunal); VB (*Verbena bonariensis* L.). **(Means±SD; n=49), means followed by the same letter within a column for same element are not significantly different at the 95% confidence level (Tukey's test).

Table 4 - Heavy metal contents in dry mass of the roots and shoots of plants grown in the mining tailing area.

Plants	Fe	Cu	Zn	Mn	Ni
	mg kg^{-1}				
	Shoot				
BD*	1319.5±775.9b**	56.0±21.0a	18.5±15.3b	68.4±38.0bc	5.9±2.2b
BT	2109.0±1484.2b	110.1±40.8a	11.2±1.0b	146.8±52.8abc	5.1±0.3b
CD	2049.9±250.9b	103.6±19.3a	16.4±2.8b	119.4±36.6abc	4.7±0.7b
EG	908.6±566.8b	38.4±16.5a	18.9±9.0b	43.2±16.8c	3.5±0.9b
EHM	357.9±87.2b	32.9±1.2a	18.9±9.9b	205.4±154.5ab	4.8±1.6b
JSP	755.9±377.6b	33.0±14.7a	21.6±6.8b	88.9±27.8abc	5.8±0.9b
OSP	3339.3±647.1b	86.8±29.2a	21.8±5.0b	81.3±21.8abc	7.2±0.2b
PTL	6141.0±5421.0ab	111.2±101.8a	19.9±6.9b	99.5±67.8abc	6.7±5.0b
RC	6365.6±5417.7ab	130.8±64.1a	34.9±14.9b	134.3±76.2abc	5.7±0.6b
SVD	13722.0±8443.1a	136.9±60.0a	144.2±109.6a	227.3±126.8a	21.3±16.8a
VB	993.0±382.5b	42.5±7.0a	15.2±5.6b	113.4±40.3abc	5.7±0.3b
	Fe	**Cu**	**Zn**	**Mn**	**Ni**
Plants	mg kg^{-1}				
	Root				
BD	2011.0±1871.0a	200.6±119.3a	20.8±14.9b	81.5±58.1b	14.3±16.6b
BT	6269.9±899.3a	476.1±197.0a	15.0±2.7b	128.4±20.8ab	6.0±0.9b
CD	4367.2±3554.7a	250.8±254.9a	15.2±7.5b	91.9±62.9ab	9.7±4.2b
EG	7213.9±3956.8a	398.2±128.4a	16.9±3.0b	109.6±52.8ab	6.7±1.9b
EHM	2168.6±1133.9a	289.0±102.9a	20.4±5.8b	178.6±142.8ab	6.6±0.5b
JSP	2034.7±329.1a	77.4±23.7a	27.0±10.3b	85.1±13.3ab	7.3±1.9b
OSP	2296.0±567.7a	196.2±35.6a	26.8±3.6b	63.7±24.8ab	6.6±1.0b
PTL	4143.6±4369.4a	195.1±118.3a	41.6±12.2b	70.8±44.5b	24.5±25.9b
RC	5627.8±3640.2a	257.8±99.2a	28.0±14.9b	211.3±21.7ab	8.3±3.4b
SVD	8339.0±7765.4a	229.1±202.9a	232.1±212.1a	251.0±212.1a	178.0±173.7a
VB	852.0±430.5a	73.2±8.4a	23.0±13.5b	40.3±0.8b	10.4±2.5b

*BD (*Baccharis dracunculifolia* DC.); BT (*Baccharis trimera* (Less) DC.); CD (*Cynodon dactylon* (L.) Pers); EG (*Equisetum giganteum* L.); EHM (*Eryngium horridum*); JSP (*Juncus sp.*); OSP (*Oenothera sp.*); PTL (*Plantago tomentosa* Lam.); RC (*Rostraria cristata* (L.) Tzvelev); SVD (*Solanum viarum* Dunal); VB (*Verbena bonariensis* L.). **(Means±SD; n=49), means followed by the same letter within a column for same element are not significantly different at the 95% confidence level (Tukey's test).

Table 5 - Heavy metals contents in dry mass of the roots and shoots of plants grown in the mining tailing area.

Plants	Cd	Cr	Pb	V	Ba
	---	--------------------	mg kg^{-1}	--------------------	---
	Shoot				
BD*	0.027±0.019b**	14.7±5.3b	3.0±1.3b	1.1±0.5b	75.6±63.0b
BT	0.046±0.0002b	12.3±0.8b	4.0±0.04ab	2.1±1.1ab	75.1±6.4b
CD	0.009±0.001b	12.0±2.5b	2.3±0.5b	2.3±0.4ab	76.4±50.1b
EG	nd***	7.5±2.7b	2.4±0.8b	0.8±0.6b	109.8±77.5b
EHM	nd	10.0±1.9b	3.3±1.1b	0.1±0.0b	239.9±33.7b
JSP	0.020±0.010b	13.6±3.4b	1.7±0.3b	0.3±0.1b	146.1±73.5b
OSP	nd	17.2±0.4b	2.8±0.5b	2.1±1.3ab	329.3±130.5b
PTL	0.276±0.084a	13.1±7.6b	5.1±3.0ab	4.5±3.6ba	133.0±124.4b
RC	0.189±0.134a	13.1±3.8b	2.1±0.9b	5.0±4.7ab	105.9±66.1b
SVD	0.019±0.010b	57.7±43.2a	9.4±6.3a	7.9±5.8a	823.1±539.7a
VB	0.001±0.001b	14.4±0.4b	2.2±0.1b	0.4±0.0b	58.6±4.9b
Plants	**Cd**	**Cr**	**Pb**	**V**	**Ba**
	---	--------------------	mg kg^{-1}	--------------------	---
	Root				
BD*	0.227±0.313a	33.7±38.4b	4.3±4.7b	2.4±2.5ab	174.9±207.9b
BT	0.197±0.017a	13.6±1.8b	3.6±0.0b	6.0±0.7a	80.6±17.8b
CD	0.229±0.042a	23.2±12.5b	1.7±1.4b	3.7±2.7ab	389.3±58.4ab
EG	0.190±0.150a	14.7±6.6b	2.7±0.8b	6.3±3.4a	305.9±305.8ab
EHM	0.002±0.000a	16.5±1.2b	5.2±0.7b	1.4±0.9ab	572.0±269.9ab
JSP	0.125±0.005a	15.6±4.7b	0.8±0.4b	1.3±0.4ab	172.7±112.9ab
OSP	0.151±0.000a	15.9±2.2b	3.0±0.5b	0.7±0.7ab	612.2±130.2ab
PTL	0.313±0.135a	41.3±35.1b	7.8±6.1b	3.0±3.4ab	392.0±411.2ab
RC	0.244±0.181a	13.0±9.1b	2.4±1.6b	5.0±2.6ab	452.0±442.0ab
SVD	nd***	382.3±372.3a	33.0±30.0a	0.001±0.0b	1123.4±1075.4a
VB	0.010±0.018a	25.0±4.3b	2.0±0.8b	0.3±0.2b	112.0±33.4ab

*BD (*Baccharis dracunculifolia* DC.); BT (*Baccharis trimera* (Less) DC.); CD (*Cynodon dactylon* (L.) Pers); EG (*Equisetum giganteum* L.); EHM (*Eryngium horridum*); JSP (*Juncus sp.*); OSP (*Oenothera sp.*); PTL (*Plantago tomentosa* Lam.); RC (*Rostraria cristata* (L.) Tzvelev); SVD (*Solanum viarum* Dunal); VB (*Verbena bonariensis* L.). **(Means±SD; n=49), means followed by the same letter within a column for same element are not significantly different at the 95% confidence level (Tukey's test). ***nd (not determined).

Table 6 - Reference values in dry weight basis for various species in the world (Kabata-Pendias, 2010).

Elements	**Situation**	
	Sufficient or Normal	**Excessive or Toxic**
	----------------mg kg^{-1}----------------	
Ba	-	500
Cd	0.05-0.2	5-30
Co	0.02-1	15-50
Cr	0.01-0.05	5-30
Cu	20-30	20-100
Mn	30-300	400-1000
Ni	0.1-5	10-100
Pb	5-10	30-300
V	0.2-1.5	5-10
Zn	27-150	100-400

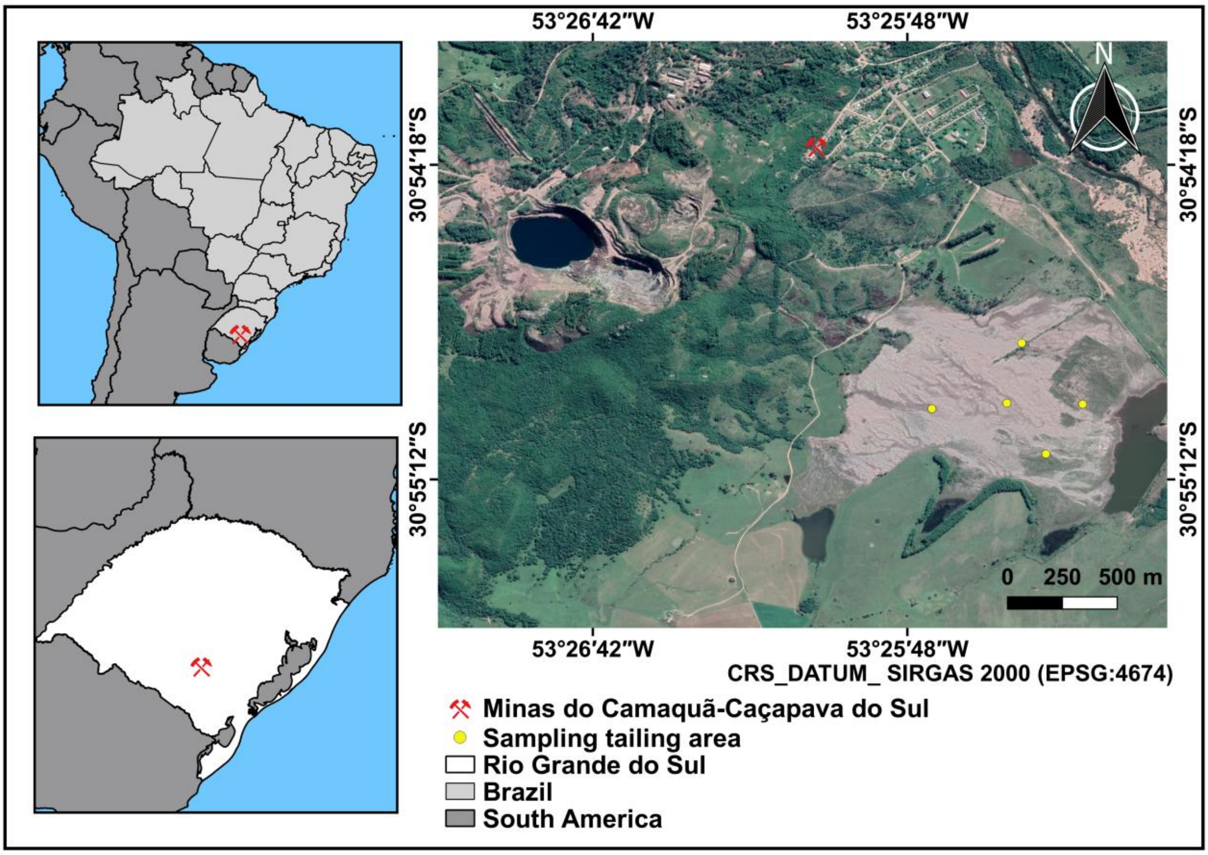


Figure 1 - Location Map of Copper Mining Tailing Area, Minas do Camaquã, South Brazil.

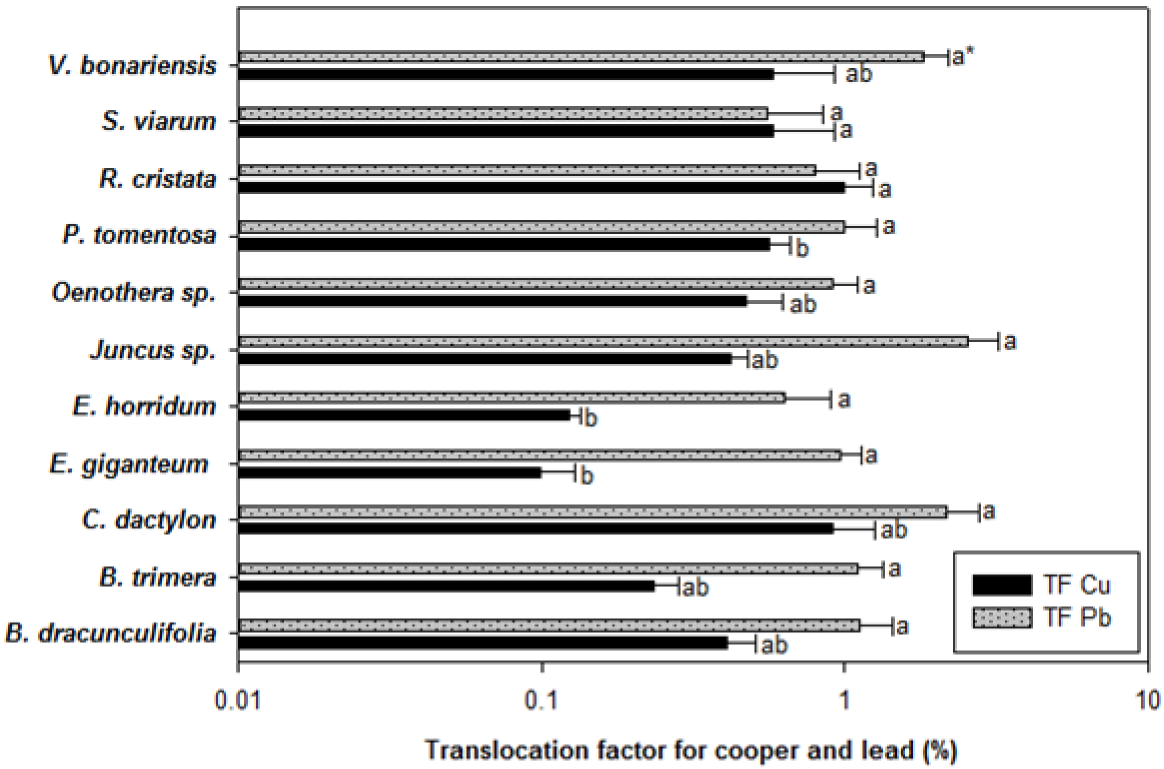


Figure 2 - Translocation factor (TF) for copper and lead. *Values are the mean ± standard deviation, (n=49). Means followed by the same letter within a column are not significantly different (p>0.05) at the 95% confidence level (Tukey's test).

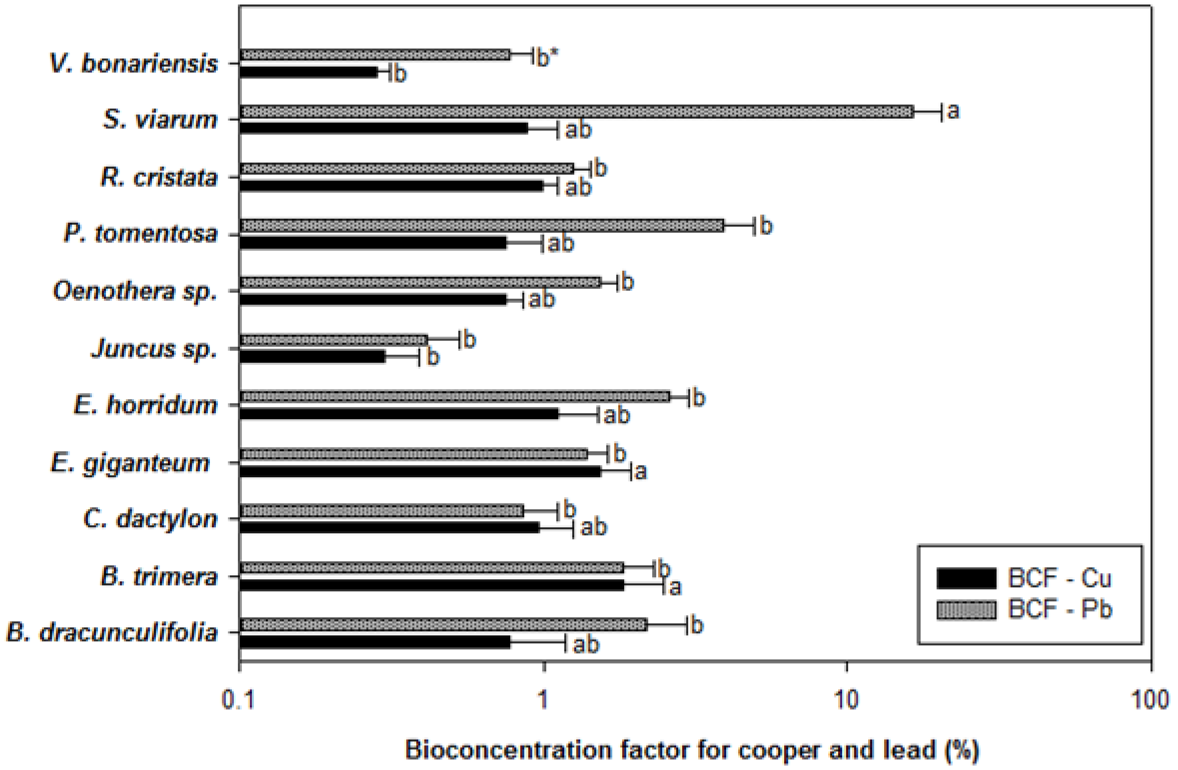


Figure 3 - Bioconcentration factor (BCF) for copper and lead. *Values are the mean ± standard deviation, (n=49). Means followed by the same letter within a column are not significantly different (p>0.05) at the 95% confidence level (Tukey's test).

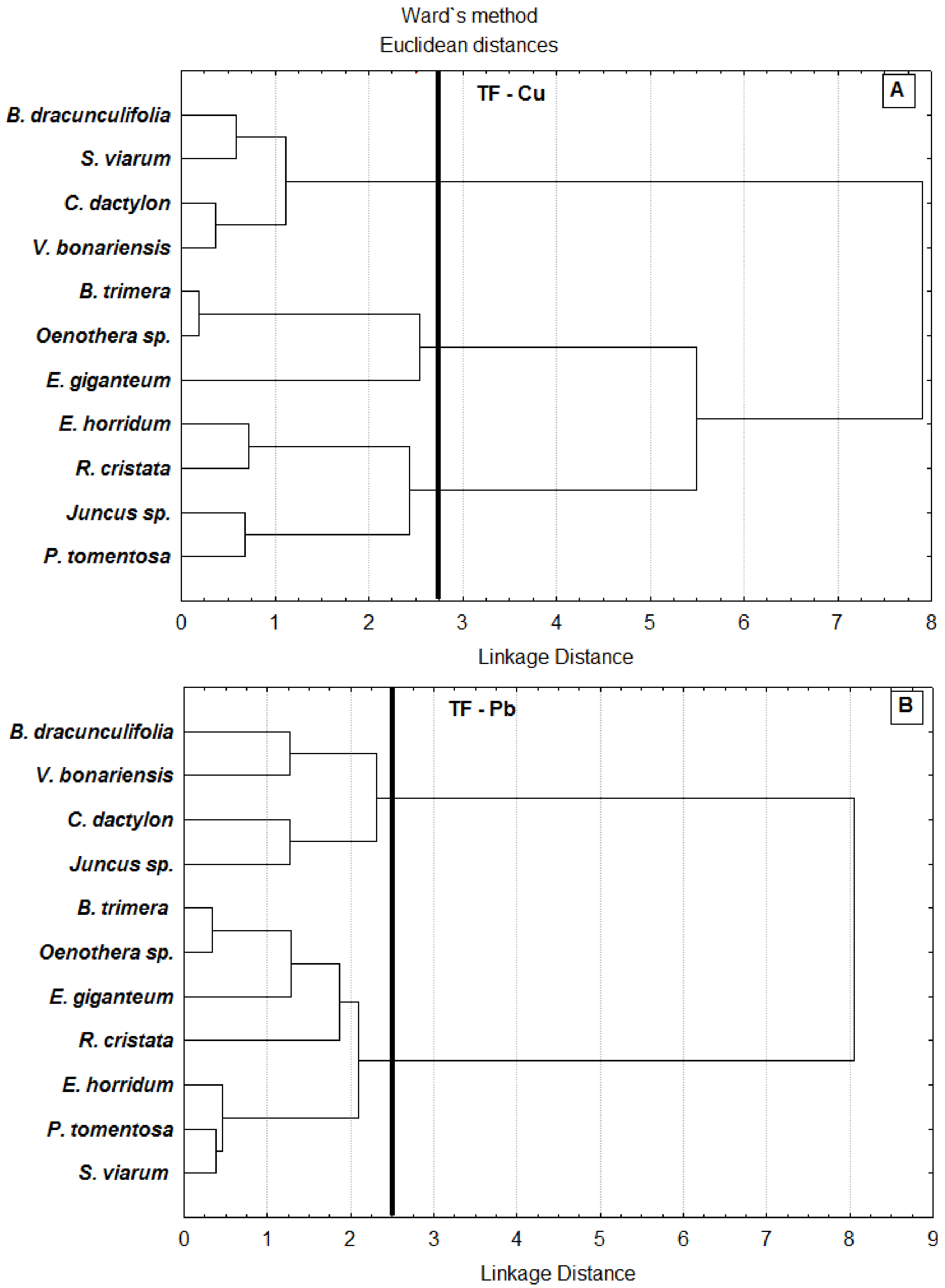


Figure 4 – Cluster Analyses in all species; A - Dendrogram of translocation factor for copper; B - Dendrogram of translocation factor for lead.

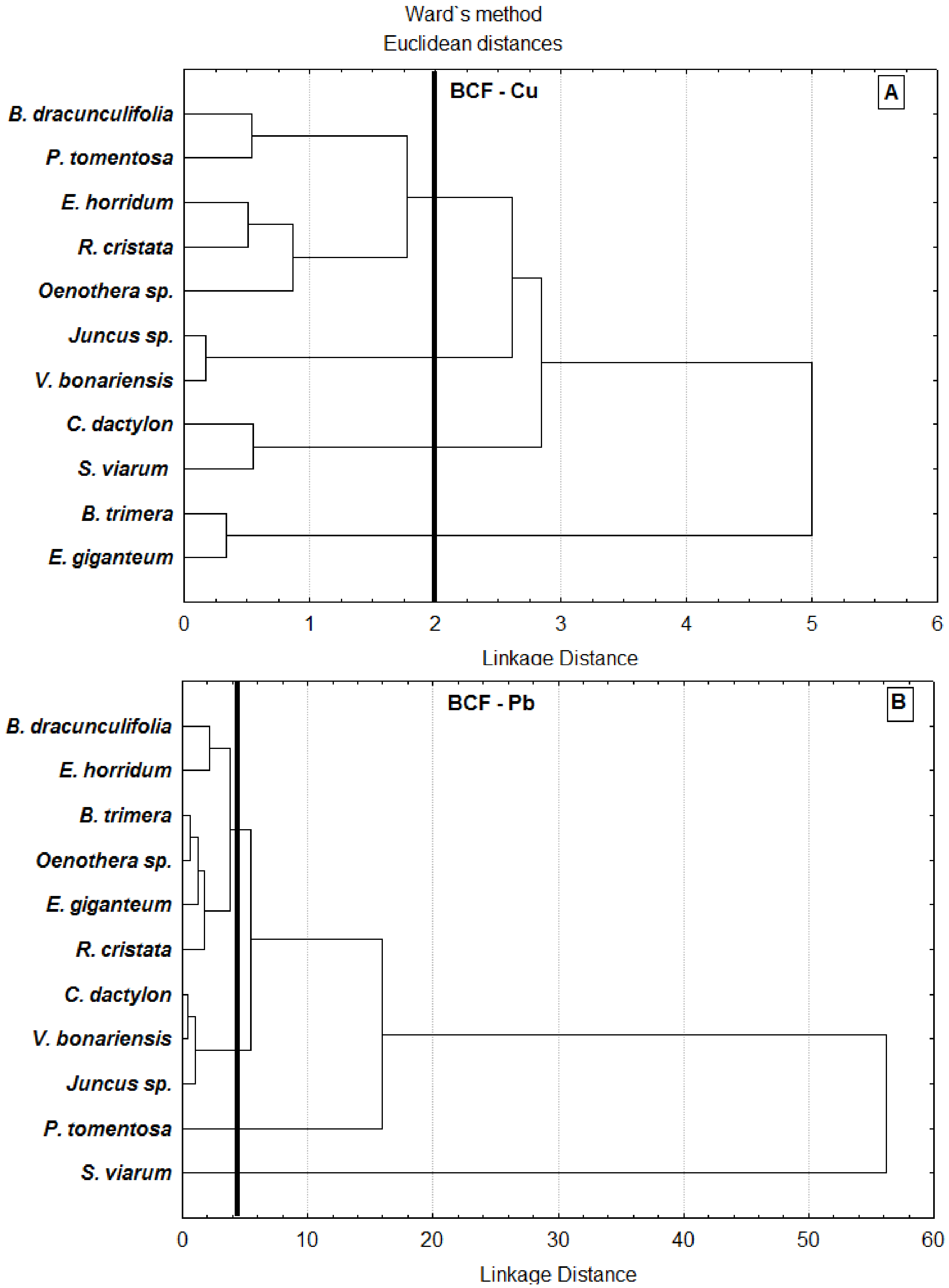


Figure 5 – Cluster Analyses in all species; A – Dendrogram of bioconcentration factor for copper; B – Dendrogram of bioconcentration factor for lead.

6 ARTIGO 2

O artigo intitulado “**Potential of *Solanum viarum* Dunal in use for phytoremediation of heavy metals to mining areas, Southern Brazil”** é apresentado conforme as normas da Revista Environmental Science and Pollution Research, ISSN: 0944-1344, classificação A1 na área de Ciências Ambientais, tendo sido submetido em 21 de novembro de 2018.

Potential of *Solanum viarum* Dunal in use for phytoremediation of heavy metals to mining areas, Southern Brazil

Thays França Afonso(a), Carolina Faccio Demarco(b), Robson Andreazza(c*), Simone Pieniz(d), Flávio A. O. Camargo(e)

(a) Postgraduate student at Environmental Sciences Program, CENg, UFPel, Pelotas, RS, Brazil. E-mail: thaysafonso@hotmail.com
(b) Postgraduate student at Environmental Sciences Program, CENg, UFPel, Pelotas, RS, Brazil. E-mail: carol_demarco@hotmail.com
(c) Environmental Sciences Program, Engineering Center (CENg), UFPel, Pelotas, RS, Brazil. *Corresponding author: E-mail: robsonandreazza@yahoo.com.br; Phone +55 53 3921 1432; Fax +55 53 3921 1432.
(d) Environmental Sciences Program, Engineering Center (CENg), UFPel, Pelotas, RS, Brazil. E-mail: nutrisimone@yahoo.com.br
(e) Department of Soil Science, Agronomy Faculty, Federal University of Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brazil. E-mail: fcamargo@ufrgs.br

Abstract

Mining tailings areas may contain metal minerals such as Cu, Pb, Zn, Cr and Cd at high concentrations and low nutrients for growth of plants. This kind of conditions of soil/tailings as well as lack of soil/tailing structure may reduce or limit the development of plants growing on these areas. Thus, the present study determined the macro and micronutrient concentrations in the tissues of the roots and shoots of the *S. viarum* specie as well as it was evaluated the potential use of the plant for phytoremediation of areas contaminated with heavy metals. The nutrients (P, K, Ca, Mg, S) and the metals (Cu, Zn, Fe, Mn, Cd, Cr, Ni, Pb, Co and V) in the roots and shoots were determined by the digestion method with nitric and perchloric acid (HNO_3-$HClO_4$) and quantified by the ICP-OES. The results showed that *S. viarum* has high tolerance to toxic concentrations of heavy metals Cu, Cr, Ni, Ba, Zn, Mn, Pb, Co, V, and a strong potential for phytoaccumulation not only Cu but also metals such Zn, Mn, Ni, Cr, Pb and Ba, especially in the roots. In addition, *S. viarum* presented capacity of soil metal extraction higher than 1% for the Zn, Mn, Ni, Cr, Pb and Ba. It shows a potential use of this plants in further studies on reclamation of tailing mining areas.

Keywords phytoextraction, phytoremediation, contamination of soils, TF, BCF, MER, PEN

Introduction

The heavy metals, because they are characterized as a single class of contaminants (Buhlungu and Ntoni 2015) have been causing serious environmental problems by posing risks to human health, plants and the environment (Saad-Allah and Elhaak 2015).

Heavy metals in soils appears from various sources of contamination such as coal combustion, batteries, leaded from gasoline combustion, fertilizers and pesticides application, wastewater irrigation, industrial waste, smelting, recycling, mining, among other sources (Yoon et al. 2006; Cao et al. 2009; Huang et al. 2017).

The mining areas, for example, such as metalliferous deposits which are places with a wide range of heavy metals are exposed in subsurface and, after the process of ore beneficiation, this material is disposed in the soils in tailings dams (Pratas et al. 2014).

These mining tailings areas may contain metallic minerals such as copper (Cu), lead (Pb), zinc (Zn), chromium (Cr) and cadmium (Cd) in high concentrations. These heavy metals at high concentrations in soils/tailings as well as low nutrient concentration, high acidity levels and lack of soil/tailing structure may reduce or limit the development of plants growing on these areas (Pratas et al. 2014; Prasad 2015; Zhang et al. 2017). Thus, the identification of plant species that have the capacity to tolerate and concentrate in their biomass high levels of these heavy metals becomes an important factor in phytoremediation studies nowadays (Yu et al. 2015).

Phytoremediation is a technique that uses plant species for the removal of heavy metals and metalloids from contaminated soils (Garbisu and Alkorta 2001; Wang et al. 2017), and it is a reliable, low-cost and environmentally friendly method for cleaning up the environment (Ehsan et al. 2014; Liu et al. 2016; Tao et al. 2016).

Some species of plants have the capacity to accumulate toxic metals in their biomass in concentrations higher than 1000 mg kg^{-1} and are known as hyperaccumulators (Baker and Brooks 1989; Ma et al. 2001; Zhou and Song 2004, Buendia-Gonzalez et al. 2010). In addition, plants with hyperaccumulating capacity must present a translocation factor (TF) and bioconcentration factor (BCF) greater than one (Brooks 1998; Cluis 2004; Wei and Zhou 2004).

The *S. nigrum* L. species was described in the literature since 2005 as a Cd hyperaccumulator (Wei et al. 2005) and it is an example of a potential plant for phytoremediation; however *S. viarum* Dunal is a species that has not yet been investigated for these purposes.

The species *S. viarum* is an annual native shrub also known as a weed with economic importance in Mexico, Central America, South America (Brazil, Argentina) (Mullahey et al. 1993; Markle et al. 2014). In Brazil it usually occurs to the east of the country and it is commonly known as Joá-bravo, Horse-mackerel and Horse-riding (Lorenzi 2000). So, the present study determined the macro and micronutrient concentrations in the tissues of the roots and the shoots of the *S. viarum* species, as well as evaluated the potential use of this plant with spontaneous occurrence in the copper mining tailings in the Camaquã Mine region, RS-Brazil, for the purpose of phytoremediation of areas contaminated with heavy metals.

Materials and Methods

Study area

The research area is located at the Municipality of Caçapava do Sul which is located at 260 km from the capital Porto Alegre in the state of Rio Grande do Sul, Brazil, more specifically at Camaquã Mines, which is a district of the Municipality of Caçapava do Sul, whose coordinates are 30°54'31.59 "South latitude and 53°26'49.48" West longitude at an altitude of 444 meters.

The Camaquã Mines belongs to the Pampa Biome (IBGE 2012); it has a subtropical temperate climate classified as humid mesothermic and the region is located in the João Dias stream subwatershed, which belongs to the Camaquã river watershed (BRASIL 2006).

The geological and tectonic scenario of the area belongs to the South Brazilian Shield (SBS) and the Camaquã Basin (Chemale 2000; Paim et al. 2000; Borba et al. 2008). Camaquã mines contain one of the largest deposits of basic copper metals with associated silver and gold, as well as lead, zinc, silver and copper, discovered in the clastic sequences of the Camaquã Basin (Remus et al. 1999) and the mine has been explored since the 19th century (Teixeira et al. 1978). The mining area of the Camaquã Mines includes the tailings from the Uruguay Mine (Cu) (closed in 1996) which is the specific area of this study.

The Camaquã Mine region is marked by the copper mining and it is located on flat levels of mining tailings where the cava (already mined area) has been filled. The soils of the Camaquã Mine region are A-Chemozênic (EMBRAPA 2013).

Plant samples

Samples were collected during the summer in the mine tailing area of the Uruguayan Mine, located in the district of Minas do Camaquã, Caçapava do Sul region, Brazil. The *S. viarum* plant was collected, later it was packed in properly paper bags identified and then sent to the laboratory.

The plants collected in triplicates in three locates were washed with tap water and subsequently with distilled water to remove any sediment or particles attached to the plant surfaces.

For analysis of the concentration of metals, the root system was separated from the shoots. Plant tissues were dried at 70°C for 48 hours or until they achieved constant weight. Fresh and dry weight was determined. The dried tissues were milled into powder or until they achieved 2 mm granulometry. Subsequently, acid digestion was performed using 3:1 concentrated nitric-perchloric acid (HNO_3-$HClO_4$) for each aliquot of 1 g of dry tissue sample. After the digestion process the macro and microelements contained in the samples were determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (PerkinElmer®-Optima ™ 8300, ICP-OES).

Soil samples

The tailing sampling was concomitant with the collection of *S. viarum*, being a composite sampling taken at a depth of 0 to 20 cm.

All samples were air-dried, ground and sieved (3 mm) prior to analysis (Table 1). Phisicochemical properties of the soil were the determined: the pH in water ratio 1:1; O.M by humid digestion; CEC: cation exchange capacity; P, Na, Cu, and Zn (extractable): extracted with 0.1 M HCl; Mg (exchangeable): extracted with 1.0 M KCl; H + Al: titration; S: extracted with 500 M calcium phosphate; Cd, Ni, Cr, Pb, Mo, Ba (USEPA 3050b 1996) and determined with Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry (PerkinElmer® - Optima™ 8300, ICP-OES).

Metal accumulation

After the quantification of the metals in the roots and shoots of the plants biomass as well as in the copper mining tailing, phytoremediation indexes were calculated.

The translocation factor (TF) was described as the concentration of metals in the shoots of the plants in relation to the root (Eq. 1) (Cui et al. 2007). In order to measure the capacity of adsorption of the heavy metals present in the mining tailings in relation to the roots of the plant, the bioconcentration factor (BCF) expressed as the ratio of metal concentration in the roots in relation to the tailings (Eq. 2) (Yoon et al. 2006) was determined. In the same way, the MER index was also determined. The MER is defined as the ratio of the metal accumulation in the shoots of the plant to that in the soil (Eq. 3) which it expresses the capacity of extraction of metals considering the biomass produced by the plant and the volume that will be decontaminated (Mertens et al. 2005).

$$TF = [Metal]shoots/[Metal]roots \tag{1}$$

$$BCF = [Metal]roots/[Metal]soil \tag{2}$$

$$MER = ([Cplant] X\ [Mplant]/[Csoil]\ X\ [Mrooted\ zone])\ x100 \tag{3}$$

The plant effective number (PEN) was also determined which it is defined as the number of the plants required to extract 1.0 g of the element/metal of interest, when the shoot biomass (PENs) and total plants are considered (PENt) (García et al. 2004; Sun et al. 2008). Both effective plant numbers were calculated using plant concentration levels as well as their dry weight.

The phytoremediation potential (g ha^{-1}) was estimated considering the biomass weight of the plant along with the total concentration in the plant of the target element. For this, it was considered the plant's dry biomass production (2.74 t ha^{-1}) estimated based on the studies of Mullahey and Cornell (1994) and Manimegalai et al. (2011), multiplied by the total plant concentration of each target element (mg kg^{-1} total).

The plant effective number (PEN) and metal extraction (MER) were applied to evaluate the plant's ability to remediate contaminated soil.

Statistical analysis

The values presented in this study are the means of three replicates for each element investigated. The experimental design was completely randomized.

For the multivariate analysis, clusters (CA) were applied in order to verify the similarity between the elements in the plant, considering the total concentrations of metals in the plant (shoots + roots). The clusters were applied to eighteen variables (the elements) using Ward's method of linking based on Euclidean distance. AC produced dendrograms with well-defined clusters.

Bar charts were built using SigmaPlot® software version 14.0 (Systat software, Inc).

Results

Heavy metal and nutrients concentration in the roots, shoots and total plants

The species *S. viarum* occurs spontaneously in the copper mining tailings area. It obtained average dry weights of 1.68 g (shoots), 0.9 g (root) and an average height of 17.5 cm.

In the dry biomass of the *S. viarum* species the concentrations of the macroelement phosphorus (P) in the shoots and roots were similar, being 3,075 mg kg^{-1} (Fig. 1a) and 3589 mg kg^{-1} respectively (Fig. 1b), the same occurred for the calcium with values of 31,723 mg kg^{-1} (Fig. 1a) and 34,316 mg kg^{-1} in the shoots and roots, respectively (Fig. 1b). However, the potassium element (K) at root concentrations (39724 mg kg^{-1} Fig. 1b) were more than twice times as high than the shoots (15049 mg kg^{-1} Fig. a), the same occurred for sulfur (S), with concentrations of 9,047 mg kg^{-1} (Fig. 1b) and 3,943 mg kg^{-1} (Fig. 1a), respectively.

In relation to the sodium (Na) levels, this was higher in the roots compared to the shoots, being 11575 mg kg^{-1} (Fig. 1b) and 2385 mg kg^{-1} (Fig. 1a), respectively, and magnesium (Mg), where it presented 55.89% higher concentrations in the shoots compared to the roots with values of 11959 mg kg^{-1} (Fig. 1a) and 7671 mg kg^{-1} (Fig. 1b), respectively.

In *S. viarum*, the average concentrations of the metals presented in the dry biomass varied between the shoots and roots, being higher in the roots (Fig. 1b) for metals such as Cu (229 mg kg^{-1}), Zn (232 mg kg $^{-1}$), Mn (251 mg kg^{-1}), Cr (382 mg kg^{-1}), Ni (178 mg kg^{-1}), Pb (33 mg kg^{-1}) and Ba (1123 mg kg^{-1}), while in the shoots the highest concentrations were for metals such as Fe (13722 mg kg^{-1}), Al (5795 mg kg^{-1}), Co (1 mg kg^{-1}) e V (7 mg kg^{-1}) (Fig. 1a).

The average of the total concentrations of micronutrients in the dry biomass of *S. viarum* were 199 mg kg^{-1} for Ni, 366 mg kg^{-1} for Cu and 376 mg kg^{-1} for Zn, while to the total concentrations achieved values of 440 mg kg^{-1} for Cr and 42 mg kg^{-1} for Pb, while for metals Mn, Co and V the concentrations were 478 mg kg^{-1}, 2 mg kg^{-1} and 8 mg kg^{-1} (Fig. 1c), respectively. Barium (Ba) presented the highest total concentration among all metals achieving values of1947 mg kg^{-1} (Fig. 1c).

Phytoremediation indexes

In the *S. viarum* species, the translocation factor (TF) for the analyzed elements did not present significant differences, except for the vanadium (V) (Table 2). Translocation values higher than one (TF> 1) are considered good, so the *S. viarum* species presented a higher translocation capacity for the metals Fe (TF= 2), Al (TF= 3), Ba (TF= 2) and V (TF= 7979). However, the heavy metals Zn, Cr and Pb have a translocation factor equal to one (TF= 1). For the Na as well as the heavy metal nickel (Ni), the translocation factor was less than one (TF<1) indicating that *S. viarum* species tend to concentrate these elements in the roots.

Regarding to the bioconcentration factor (BCF), it was higher for the Ba (BCF= 3874.1)> Na (BCF= 1240.1)> Zn (BCF= 268.0) among all elements analyzed (Table 2). For the other elements BCF values were lower than 25 being the heavy metal copper with the lowest BCF value (1) and the highly toxic heavy metals Cr, Pb respectively with BCF 25.0 and 16.4 whereas Mn and Ni metals presented BCF of 23.1 and 20.1, respectively.

Among the analyzed elements the metal extraction ratio (MER) was higher for the Ba (MER= 535.1%) and Na (MER= 107.2%). Although the rate of extraction of heavy metals Cu (MER= 0.1%), Mn (MER= 5.0%), Cd (MER= 0.05%), Cr (MER= 2.0%), Ni (MER= 1.2%) e Pb (MER= 2.1%) have been lower than 5% (Table 2), the zinc presented a metal extraction rate of 32.3%.

When it was considered the plants effective number (*S. viarum*), the toxic heavy metal cadmium was the one that demanded the largest number of plants (PENs= 141,906,452 plants) (Table 3). Cu, Zn and Ni heavy metals requested 35,260 plants, 32,172 plants and 218,272 plants, respectively; and the toxic heavy metals Cr and Pb required 80319 plants and 489419 plants, respectively (Table 3).

Analyzing the effective number of plants, considering the whole plant (PENt), necessary to remove one gram (1 g) of the target element, it is observed similar behaivior to the PENs, the cadmium was the element with larger number of whole plants needed to remove one gram of this element of the soil, 17,700,994 plants (Table 3). The heavy metals Cu, Zn and Cr required a similar number of whole plants (PENt) with values of 5380 for Cu, 5395 for Zn and 5744 for Cr, while Pb needed 48154 of whole plants and Ni 13967 of whole plants to remove 1 g of the metal (Table 3).

The analysis of the phytoremediation potential of the plant *S. viarum* demonstrated a high possibility of removal of heavy metals of Cu, Zn, Mn, Ni, being about 1000 g per hectare. This potential for the Cd, Co, V and Pb metals was increasing with values of 0.1, 10, 20 and 100 g ha^{-1}, respectively. For the barium (Ba) and aluminum (Al) the removal potential would be 5,000 and 28,000 g ha^{-1} (Fig. 2).

In the multivariate analysis of the elements investigated in the plant *S. viarum* there are four main clusters demonstrating the similarity between them, being the groups 1 (Ca, K), group 2 (Fe, Mg), group 3 (Al, Na, S) and group 4 (Ba, Pb, V, Co, Cd, Ni, Cr, Mn, Zn, Cu, P) (Fig. 3). The groups 1, 2 and 3 are composed basically by essential macronutrients for the development of plants. Group 4 consists exclusively by metals, except by presence of potassium, including essential metals like copper, nickel and zinc as well as the toxic metals Cd, Cr, Pb.

Discussion

The copper mining tailings areas present an extreme condition which means low concentration of nutrients, high concentration of heavy metals, besides a poor structuring of the tailings, which it reflects in a strong pressure of environmental selection demanding more resistant and adapted plants. Thus, several studies have investigated plants capable of adapting to environments contaminated with heavy metals, being an alternative for reclamation and remediation of these areas.

The adequate composition of macro and micronutrients in the mining tailings promotes the development of the plants (Kabata-Pendias 2010; Alloway 2013) and the *S. viarum* is not in favorable conditions for its development. According to Cuda et al. (2004) *S. viarum* can achieve 1.8 m height under highly fertile soil conditions being 10.58 times higher than the height found in this study.

The studies of Manimegali et al. (2011) demonstrated that *S. viarum* is resistant and an easily adaptable plant and can present dry biomass of the root in a range between 3.62 and 4.82 g, and to dry biomass of the shoots in a range between 4.85 and 6.05 g. A study performed by Soares et al. (2001) in Brazil evaluating the development of weeds in Zn, Cd, Cu and Pb contaminated soils showed that the species *Solanum granulosum-leprosum* Dun. (from the same family of *S. viarum* (Solanaceae)) obtained dry mass of 3 g (roots) and 3.7 g (shoots). Values found in the present study were well below to those reported by Soares et al. (2001) and Manimegali et al. (2011) on similar conditions of development of Solanaceae family species.

The mean total concentrations of micronutrients as well as the heavy metals showed in the dry biomass of *S. viarum* were above the toxicity limit (Table 4) for the metals such as Cu, Cr, Ni and Ba, whereas for the metals such as Zn, Mn, Pb, Co and V, the concentrations are among the ranges considered excessive or toxic (Kabata-Pendias 2010).

The concentrations of metals present in the dry biomass of *S. viarum* were higher in the roots compared to the area for the most of the heavy metals investigated. The studies of Soares et al. (2001) corroborate with the present study since the author also found concentrations of Cd (128 mg kg^{-1}), Cu (147 mg kg^{-1}) and Zn (3087 mg kg^{-1}) higher in the roots of *Solanum granulosum-leprosum* Dun. in relation to the shoots, except for the Pb that obtained the same concentration in the shoots as in the roots (3.5 mg kg^{-1}). These concentrations are higher for the Cd, Zn, and lower for the Pb and Cu metals when compared to the present study.

According to Kahle (1993), high accumulation of metals in the roots may be related to the immobilization of these metals by insoluble organic polymers present in the plant tissue. In addition, as *S. viarum* grew on a mining tailings containing high levels of metals, mainly Cu and Cr, may have had an additive phytotoxic effect, which may be related to its low development, although it has presented high tolerance to high concentrations of metals in its biomass.

Although high concentrations for both Cu and Zn heavy metals may be detrimental to plant growth, these metals are essential elements for their development depending on the levels (Naser et al. 2015). Some studies indicate that high concentrations of Zn^{2+} in soil solution may promote antagonistic effects on the absorption of metals such as Cu^{2+} (Alloway 1993; 2013).

The inverse of this effect could be seen in the absorption of both copper and zinc in *S. viarum* since that in the copper mining tail the Zn concentrations were low and Cu concentrations were high, and in the plant the concentrations of these metals maintained the same pattern (high concentrations of Cu and low concentrations of Zn). The same effect was observed by Yu et al. (2015) in the species *Solanum nigrum* L., so that, for high concentrations of Cu in soils the accumulation of Zn in the leaves was inhibited.

Regarding to the translocation factors (TF) and to the bioconcentration factor (BCF), there is a lack of specific literature for *S. viarum* species, either for concentrations of heavy metals or potential of the plant for use in the recovery of contaminated environments.

Most of the studies for this plant are currently focused on its potential use in medicine, since this specie is considered toxic to animals and interferes with the development of other plant species, contains several compounds with therapeutic potentials such as phenolic compounds and solasodine (steroid glycoalkaloids used for the synthesis of cortisone), antioxidant derivatives of glycosylated kaeoylquinic acid among others (Ma et al. 2010; Wu et al. 2012).

Therefore, the TF and BCF indexes most studied in species of the same family of *S. viarum* are related to the metals such as Zn, Cd, As, Ti in the species of *S. granulosum-leprosum* Dun. or *S. nigrum* L. (Table 5) and other results found according to the authors Soares et al. (2001), Sun et al. (2008), Wu et al. (2015), Khan et al. (2016), Khan et al (2017a) and Mukherjee et al. (2018).

TF value for Zn (= 47) determined by the Soares et al. (2001) in the species *S. granulosum-leprosum* Dun. was above to the value found in this study. For cadmium, Khan et al. (2017a) found TF values between 1021-2311 (TF) in the species *S. nigrum* L. which demonstrated in its study the potential of the species such as hyperaccumulate plant for cadmium.

S. viarum in this study showed no translocation index for cadmium, it presented a translocation factor greater than or equal to one (1) for metals Al, Cu, Zn, Mn, Cr and Pb. The study by Yoon et al. (2006) with 36 native plants found on areas contaminated with Zn, Cu, Pb showed that both elements Zn and Cu have a greater tendency of translocation to the shoots, which corroborates with the values obtained for the metals mentioned above that presented TF≥1. Translocation factor (TF) and bioconcentration factor (BCF) greater than one indicate the potential of the plant to be used for phytoextraction of heavy metals (Fitz and Wenzel 2002; Yoon et al. 2006).

The BCF values for copper (0.21), zinc (0.42) and lead (0.09) obtained in the study of Yu et al. (2015) for *S. nigrum* L. were lower than those found in this study, so, this author evaluated the interference between these metals in soils contaminated with Cu, Zn, Pb and Cd and it so that although *S. nigrum* L. has not presented BCF values for bioaccumulation indicators for Cu, Zn, and Pb, and also it is suggested that there is a mutual effect for these elements in the plant, indicating that the species has great potential to be hyperaccumulating of these metals.

Thus, these studies in *S. nigrum* L. corroborate with results obtained in *S. viarum* being able to be characterized with high potential in phytoremediation and stabilization of heavy metals. Plants with BCF greater than 1 can be considered as hyperaccumulating (Cluis 2004). Thus, the results indicate that *S. viarum* presented potential characteristics of hyperaccumulating heavy metals Cu, Zn, Mn, Ni, Cr, Pb and Ba showing a strong potential for phytoacumulation.

The results obtained for *S. viarum* indicated a high MER, that is, the capacity of the plant to accumulate the metals in the shoots in relation to the mining tailings. This reinforces its potential characteristic of hyperaccumulating metals as well as the *S. nigrum* L. capacity of hyperaccumulating As and Cd (Sun et al. 2008; Khan et al. 2017a). In addition, the plant characteristics required for phytoremediation of soils contaminated by multiple metals are high tolerance to metal and metalloid toxicity (Baker and Whiting 2002; Leguizamo et al. 2016).

S. viarum exhibited good soil metal extraction (copper mining tailings) (MER), which means that in one harvest of this plant, more than 1% of the metals Zn, Mn, Ni, Cr, Pb and Ba contained in the soil can be removed from it. In addition, the plant effective number of PENs and PENt was higher than the results found by Andreazza et al. (2013) in *R. communis* L., with 72,752 plants (PENs) and 781 plants (PENt) needed to remove copper in the same contaminated soils. However, these results indicate a strong potential of *S. viarum* in phytoaccumulating not only Cu, but also other metals such as Zn, Mn, Ni, Cr, Pb and Ba, especially in the roots.

As the *S. viarum* in ideal conditions for its development can achieve 1.8 meters height and considering its potential phytoaccumulation and phytostabilization of metals. It can be assumed that in ideal conditions, the PEN values besides having the possibility to decrease drastically there is possibility of an increase in the removal efficiency of heavy metals from soils.

In this context, being the method of Ward with Euclidean distances one of the most used to determine the degree of similarity among the variables (Hair et al. 2009; Azhari et al. 2017), these analysis complemented the estimation of *S. viarum* potential for phytoremediation of metals, since in the analysis of the clusters, all metals, except for Fe and Al, were grouped in the same group. This result is similar to those found by Demarco et al. (2018). Thereby, the results showed once again that the *S. viarum* has a great commercial potential for the application in phytoremediation and treatment of areas contaminated with heavy metals.

Conclusions

This study showed that *S. viarum* presented high tolerance to toxic levels of heavy metals Cu, Cr, Ni, Ba, Zn, Mn, Pb, Co, V and it has a strong potential in phytoaccumulating not only Cu but also the metals Zn, Mn, Ni, Cr, Pb and Ba especially in the roots. This plant showed strongly adaptation in this kind of contaminated area, and also, it is important to emphasize that it is an environment with strong pressure for selection of plants and organisms, highly difficult for find new plants. In addition, *S. viarum* showed soil metal extraction capacity greater than 1% for the metals Zn, Mn, Ni, Cr, Pb and Ba. Therefore, the *S. viarum* has indicated a strong potential for phytoremediation of areas contaminated with heavy metals, especially metals such as copper, barium and chromium; however, further studies are needed regarding the maximum accumulation capacity of toxic metals in the biomass of the species *ex situ* and *in situ* evaluations.

Acknowledgments This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Finance code 001, by the CNPq (National Council for Scientific and Technological Development) and FAPERGS (Research Support Foundation of the State of Rio Grande do Sul). Thanks to Dra. Raquel Ludtke for the identification of the plant and to the Department of Botany of the Institute of Biology at the Federal University of Pelotas.

Conflict of interest The authors declare that they have no conflict of interest.

References

Alloway BJ (1993) Heavy metals in soils. New York, John Wiley.

Alloway BJ (2013) Heavy Metals in Soils - Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability. Dordrecht, London

Andreazza R, Bortolon L, Pieniz S, Camargo FAO (2013) Use of high-yielding bioenergy plant castor bean (*Ricinus communis* L.) as a potential phytoremediator for copper-contaminated soils. Pedosphere, 23:651–661. https://doi.org/10.1016/S1002-0160(13)60057-0

Azhari AE, Rhoujjati A, Hachimi MLE, Ambrosi J (2017) Ecotoxicology and environmental safety pollution and ecological risk assessment of heavy metals in the soil-plant system and the sediment-water column around a former Pb/Zn-mining area in NE Morocco. Ecotoxicology and Environmental Safety 144:464–474. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.06.051

Baker AJM, Brooks RR (1989) Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements—a review of their distribution, ecology and phytochemistry. Biorecovery 1:81–126.

Baker AJM, Whiting SN (2002) In search of the Holy Grail-a further step in understanding metal hyperaccumulation?. New Phytologist 155:1–7. https://doi.org/10.1046/j.1469-8137.2002.00449_1.x

Borba AW, Mizusaki AMP, Santos JOS, McNaughton NJ, Artur T, Onoe AT, Hartmann LA (2008) U-Pb zircon and ^{40}Ar ^{39}Ar K-feldspar dating of synsedimentary volcanism of the Neoproterozoic Maricá Formation: constraining the age of foreland basin inception and inversion in the Camaquã Basin of southern Brazil. Basin Research 20:359-375. https://doi.org/10.1111/j.1365-2117.2007.00349.x

BRASIL (2006) Ministério do Meio Ambiente. Agência Nacional de Águas. Plano nacional de recursos hídricos: Documento base de referência. Brasília, MMA. http://www.integracao.gov.br/c/document_library/get_file?uuid=c37feae3-8169-4049-900b-e8160661f541&groupId=66920. Accessed 13 September 2018 (in Portuguese)

Brooks RR (1998) Plants that hyperaccumulate heavy metals. Wallingford, CAB International.

Buendia-Gonzalez L, Orozco-Villafuerte J, Cruz-Sosa F, Barrera-Diaz CE, Vernon-Carter EJ (2010) *Prosopis laevigata* a potential chromium (VI) and cadmium (II) hyperaccumulator desert plant. Bioresource Technology 101:5862-5867. doi: 10.1016/j.biortech.2010.03.027.

Buhlungu B, Ntoni N (2015) Phytoremediation of cadmium-contaminated soils using *Leonotis leonurus*. South African Journal of Botany 98:207. https://doi.org/10.1016/j.sajb.2015.03.144

Cao XD, Wahbi A, Ma LQ, Li B, Yang YL (2009) Immobilization of Zn, Cu, and Pb in contaminated soils using phosphate rock and phosphoric acid. Journal of Hazard Materials 164:555–564. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.08.034

Chemale JrF (2000) Evolução Geológica do Escudo Sul-Riograndense. In: Holz, M., De Ros, L. F. (Eds.), Geologia do Rio Grande do Sul. Porto Alegre: CIGO/UFRGS. pp 3-44. (in Portuguese)

Cluis C (2004) Junk-greedy greens: phytoremediation as a new option for soil decontamination. Biotechnology Journal 2: 61–67.

Cuda JP, Coile NC, Gandolfo D, Medal JC, Mullahey JJ (2004) Tropical Soda Apple. In: COOMBS EM, Clark JK, Piper GL, Cofrancesco AFJ, edn. Biological control of invasive plants in the United States. Oregon State University Press, Corvallis, OR, pp 495-401

Cui S, Zhou Q, Chao L (2007) Potential hyper-accumulation of Pb, Zn, Cu and Cd in endurant plants distributed in an old semetery, northeast, China. Environmental Geology 51:1043-1048. doi: 10.1007/s00254-006-0373-3

Demarco CF, Afonso TF, Pieniz S, Quadro MS, Camargo FAO, Andreazza A (2018) In situ phytorremediation characterization of heavy metals promoted by *Hydrocotyle ranunculoides* at Santa Bárbara stream, an antrhipogenic polluted site in southern of Brazil. Environmental Science and Pollution Research 25:28312–28321. https://doi.org/10.1007/s11356-018-2836-y

Ehsan S, Ali S, Noureen S, Mahmood K, Farid M, Ishaque W, Shakoor MB, Rizwan M (2014) Citric acid assisted phytoremediation of cadmium by *Brassica napus* L. Ecotoxicology and Environmental Safety 106:164-172. doi: 10.1016/j.ecoenv.2014.03.007

EMBRAPA Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (2013) Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. (3nd ed) Brasília, DF: EMBRAPA. (in Portuguese)

Fitz WJ, Wenzel WW (2002) Arsenic transformation in the soil rhizosphere plant system, fundamentals and potential application of phytoremediation. Journal of Biotechnology 99:59–78.https://doi.org/10.1016/S0168-1656(02)00218-3

García G, Faz Á, Cunna M (2004) Performance of *Piptatherum miliaceum* (Smilo grass) in edaphic Pb and Zn phytoemediation over a short growth period. International Biodeterioration and Biodegradation 54:245–250. https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2004.06.004

Garbisu C, Alkorta I (2001) Phytoextraction: a cost-effective plant-based technology for the removal of metals from the environment. Bioresource Technology 77:229-236. https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00108-5

Hair JrJF, Anderson RE, Tatham RL, Black WC (2009) Análise Multivariada de Dados. (6nd ed) Porto Alegre: Bookman. (in Portuguese).

Huang C, Zeng G, Huang D, Lai C, Xu P, Zhang C, Cheng M, Wan J, Hu L, Zhang Y (2017) Effect of Phanerochaete chrysosporium inoculation on bacterial community and metal stabilization in lead-contaminated agricultural waste composting. Bioresource Technololy 243:294-303. doi: 10.1016/j.biortech.2017.06.124.

IBGE Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2012) Manual Técnico da Vegetação Brasileira. Rio de Janeiro: IBGE. https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/livros/liv63011.pdf Accessed 1 June 2018 (in Portuguese)

Ji P, Song Y, Jiang Y, Tang X, Tong Y, Gao P, Han W (2016) A Two-year Field Study of Phytoremediation Using *Solanum nigrum* L. in China. International Journal of Phytoremediation, 18:924-928. doi: 10.1080/15226514.2015.1058325

Kabata-Pendias A (2010) Trace elements in soils and plants (4nd ed) Boca Raton: CRC Press.

Kandari LS, Kulkarni MG, Staden JV (2011) Effect of Nutrients and Smoke Solutions on Seed Germination and Seedling Growth of Tropical Soda Apple (*Solanum viarum*). Weed Science 59:470-475

Kahle H (1993) Response of roots of trees to heavy metals. Environmental and Experimental Botany 33:99- 119. https://doi.org/10.1016/0098-8472(93)90059-O

Khan AR, Waqa M, Ullah I, Khan AL, Khan MA, Leea I-J, Shin J-H (2016) Culturable endophytic fungal diversity in the cadmium hyperaccumulator *Solanum nigrum* L. and their role in enhancing phytoremediation. Environmental and Experimental Botany 135:126-135. https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2016.03.005

Khan AR, Ullah I, Waqas M, Park G-S, Khan AL, Hong S-J, Ullah R, Jung BK, Park CE, U-Rehman S, Lee I-J, Shin J-H (2017a) Host plant growth promotion and cadmium detoxification in *Solanum nigrum*, mediated by endophytic fungi. Ecotoxicology and Environmental Safety 136:180–188. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.03.014

Khan AL, Bilal S, Halo BA, Al-Harrasi A, Khan AR, Waqas M, Al-Thani GS, Al-Amri I, Al-Rawahi A, Lee I-J (2017b) Bacillus amyloliquefaciens BSL16 improves phytoremediation potential of *Solanum lycopersicum* during copper stress. Journal of Plant Interactions 12:550-559. doi: 10.1080/17429145.2017.1397203

Leguizamo MAO, Gomez WDF, Sarmiento MCG (2016) Native herbaceous plant species with potential use in phytoremediation of heavy metals, spotlight on wetlands-a review. Chemosphere 168:1230–1247. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.075

Liu B, Chen L, Chen SB, Li N, Zeng H, Jin K., Pan H-C, Ma Y-B (2016) Subcellular Cd accumulation characteristic in root cell wall of rice cultivars with different sensitivities to Cd stress in soil. Journal of Integrative Agriculture 15:2114–2122. doi:10.1016/S2095-3119(15)61227-8.

Lorenzi H (2000) Plantas daninhas do Brasil: Terrestres, aquáticas, parasitas, tóxicas e medicinais. São Paulo: Nova Odessa, Instituto Plantarum. (in Portuguese)

Ma LQ, Komar KM, Tu C, Zhang W, Cai Y (2001) A fern that hyperaccumulates arsenic. Nature 409:579. https://doi.org/10.1038/35054664

Ma C, Whitaker BD, Kennelly EJJ (2010) New 5-O-Caffeoylquinic Acid Derivatives in Fruit of the Wild Eggplant Relative *Solanum viarum*. Journal of Agricultural and Food Chemistry 58:11036−11042. doi: 10.1021/jf102963f.

Manimegalai V, Selvaraj T, Ambikapathy V (2011) Studies on Isolation and Identification of VAM Fungi in *Solanum viarum* Dunal of Medicinal Plants. Advances in Applied Science Research 2:621-628.

Markle LT, Overholt WA, Langeland KA (2014) Invasive *Solanum spp*. in Florida. Natural Area Weeds pp 1-5.

Mertens J, Luyssaert S, Verheyen K (2005) Use and abuse of trace metal concentrations in plant tissue for biomonitoring and phytoextraction. Environmental Pollution 138:1-4. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.01.002

Mukherjee G, Saha G, Naskar N, Mukherjee A, Mukherjee A, Lahiri S, Majumder AL, Seal A (2018) An Endophytic Bacterial Consortium modulates multiple strategies to improve Arsenic Phytoremediation Efficacy in *Solanum nigrum*. Scientific Reports 8:1-16. https://doi.org/10.1038/s41598-018-25306-x.

Mullahey JJ, Nee M, Wunderlin RP, Delaney KR (1993) Tropical soda apple (*Solanum viarum*): a new weed threat in subtropical regions. Weed Technology 7:783-786. https://doi.org/10.1017/S0890037X00037714

Mullahey JJ, Cornell J (1994) Biology of tropical soda apple (*Solanum viarum*) an introduced Weed in Florida. Weed Technology 8:465–469. https://doi.org/10.1017/S0890037X0003952X

Naser AA, Harminder PS, Khan MIR, Asim M, Tasir SP, Asha N, Daizy RB, Nafees AK, Armando CD, Eduarda P, Iqbal A (2015) Too much is bad-an appraisal of phytotoxicity of elevated plant-beneficial heavy metal ions. Environmental Science Pollution Research 22:3361–3382. doi: 10.1007/s11356-014-3849-9

Paim PSG, Lopes RC (2000) Geologia da Região das Minas do Camaquã. In: Ronchi, L.H., Lobato, AOC (Org.), Minas do Camaquã, um estudo multidisciplinar. Unisinos, São Leopoldo, pp 111-132. (in Portuguese)

Prasad MNV (2015) Geobotany-biogeochemical prospecting. The paleobotanist 64:113-116.

Pratas J, Favas PJC, Souza RD, Varum M, Paul MS (2014) Metais pesados em solos e vegetação espontânea da área de uma mina de chumbo, Mina Barbadalhos, Centro de Portugal. Comunicações Geológicas 101:1047-10150. (in Portuguese)

Remus MDV, Hartmann LA, Mcnaughhton MJ, Groves DL, Reischel JL, Dorneles NT (1999) The Camaquã Cu (Au, Ag) and Santa Maria Pb - Zn (Cu, Ag) mines of Rio Grande do Sul, southern Brazil - is their mineralization syngenetic, diagenetic or magmatic hydrothermal. In: Maria da GS and AM (eds) Base metals deposits of Brazil, pp 54-63.

Saad-Allah KM, Elhaak MA (2015) Hyperaccumulation activity and metabolic responses of *Solanum nigrum* in two differentially polluted growth habitats. Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences 16:227-235. http://dx.doi.org/10.1016/j.jssas.2015.08.001

Soares CRFS, Accioly AMA, Marquez TCLSMM, Siqueira JO, Moreira FMS (2001) Acúmulo e distribuição de metais pesados nas raízes, caule e folhas de mudas de árvores em solo contaminado por rejeitos de indústria de zinco. Brazilian Journal of Plant Physiology 13:302-315. http://dx.doi.org/10.1590/S0103-31312001000300006. (in Portuguese)

Sun Y, Zhou Q, Diao C (2008) Effects of cadmium and arsenic on growth and metal accumulation of Cd phyperaccumulator *Solanum nigrum* L. Bioresource Technology 99:1103-1110. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.02.035

Tao Q, Hou DD, Yang XE, Li TQ (2016) Oxalate secretion from the root apex of Sedum alfredii contributs to hyperaccumulation of Cd. Plant Soil 398:139-152. doi:10.1007/s11104-015-2651-x

Teixeira G, Gonzalez AP, Gonzalez MA, Licht OAB (1978) Contribuição ao estudo das mineralizações cupríferas disseminadas no distrito das minas do Camaquã. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 4:1644-1654. (in Portuguese)

US-EPA. (1996) United Stated Environmental Protection Agency. Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils. Method SW-846-3050b, Revision 2.

Zhang Q, Li Y, Phanlavong P, Wang Z, Jiao T, Qiu H, Peng Q (2017) Highly efficient and rapid fluoride scavenger using an acid/base tolerant zirconium phosphate nanoflake: behavior and mechanism. Journal of Cleaner Production 161:317-326. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.05.120

Zhou QX, Song YF (2004) Principles and methods of contaminated soil remediation. Beijing, China.

Xu ZM, Tan XK, Mei XK., Li QS, Chu Z, Wang LL, Ye HJ, Yang P (2018) Low-Cd tomato cultivars (*Solanum lycopersicum* L.) screened in non-saline soils also accumulated low Cd, Zn, and Cu in heavy metal-polluted saline soils. Environmental Science and Pollution Research 25:27439-27450. https://doi.org/10.1007/s11356-018-2776-6

Wang S, Wei S, Ji D, Bai J (2015) Co-planting Cd contaminated field using hyperaccumulator *Solanum nigrum* L. through interplant with low accumulation welsh onion. International Journal of Phytoremediation 17:879-884. doi: 10.1080/15226514.2014.981247

Wang SQ, Wei SH, Chen YQ, Mihajhov L (2017) Comparison of soybean cultivars enriching Cd and the application foreground of the low-accumulating cultivar in production. Polish Journal of Environmental Studies 26:1299–1304. doi:10.15244/pjoes/67576

Wei SH, Zhou QX (2004) Identification of weed species with hyperaccumulative characteristics of heavy metals. Progress in Natural Science 14:495–503.

Wei SH, Zhou QX, Wang X, Zhang KS, Guo GL, Ma LQ (2005) A newlydiscovered Cd-hyperaccumulator *Solanum nigrum* L. Chinese Science Bulletin, 50:33–38. https://doi.org/10.1360/982004-292

Wu SB, Meyer RS, Whitaker BD, Litt L, Kennelly EJ (2012) Antioxidant Glucosylated Caffeoylquinic Acid Derivatives in the Invasive Tropical Soda Apple, *Solanum viarum*. Journal of Natural Products 75:2246–2250. doi: 10.1021/np300553t.

Wu Q, Leung JY, Huang X., Yao B, Yuan X, Ma J, Guo S (2015) Evaluation of the ability of black nightshade *Solanum nigrum* L. for phytoremediation of thallium contaminated soil. Environmental Science and Pollution Research 22:11478–11487. doi: 10.1007/s11356-015-4384-z.

Yoon J, Cao X, Zhou Q, Ma LQ (2006) Accumulation of Pb, Cu, and Zn in native plants growing on a contaminated Florida site. Science of the Total Environment 368:456–464. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.01.016

Yu C, Peng X, Yan H, Li X, Zhou Z, Yan T (2015) Phytoremediation Ability of *Solanum nigrum* L. to Cd-Contaminated Soils with High Levels of Cu, Zn, and Pb. Water Air Soil Pollution 226:1-10. doi: 10.1007/s11270-015-2424-4

Table 1 Chemical-physical characteristics of soil: copper mining waste.

Soil Texture		Value in Soil	Ref. Value
Clay	%	13.0	41.0-60.0e*
pH	1:1	6.2	6.0-6.5d
O.M.	%	0.5	-
CEC	$cmol_c\ dm^3$	6.7	>15.0e
Na	$(mg\ kg^{-1})$	9.3	5000.0d
P	$(mg\ kg^{-1})$	77.0	800.0d
S	$(mg\ kg^{-1})$	1.2	700.0d
Mn	$(mg\ kg^{-1})$	11.0	418.0c
Cu	$(mg\ kg^{-1})$	259.7	7.0-11.0a
Zn	$(mg\ kg^{-1})$	0.9	19.0-20.0a
Cd	$(mg\ kg^{-1})$	<0.2	0.3-0.4a
Cr	$(mg\ kg^{-1})$	15.3	16.0-21.0a
Ni	$(mg\ kg^{-1})$	9.0	4.0-7.0a
Pb	$(mg\ kg^{-1})$	<2.0	13.0-16.0a
Ba	$(mg\ kg^{-1})$	0.3	≤150.0b
Mo	$(mg\ kg^{-1})$	3.3	≤30.0b

[a]FEPAM N.º 85/2014; [b]CONAMA Nº 460/2013 (valores para prevenção); [c]Kabata-Pendias (2010); [d]EMBRAPA (2010); [e]SBCS-NRS (2016).

Table 2 Phytoremediation indexes: translocation factor (TF), bioconcentration factor (BCF), metal extraction rate in the shoots in relation to the soils (MER) at *in situ* evaluation of the *Solanum viarum* Dunal.

	***Solanum viarum* Dunal**		
Metals	TF	**BCF**	**MER**
		%	
Cu	1.3±1.4b	1±0.7c	0.1±0.1b
Zn	1.0±0.6b	268.0±244.8c	32.3±18.8b
Fe	4.1±0.4b	-	-
Mn	1.4±0.1b	23.1±19.3c	5.0±3.7b
Na	0.2±0.0b	1240.1±1068.8bc	107.2±61.8b
Cd	-	-	0.05±0.07b
Cr	1.0±0.7b	25.0±24.3c	2.0±1.2b
Ni	0.4±0.5b	20.1±19c	1.2±0.9b
Pb	1.0±0.4b	16.4±15.0c	2.1±0.8b
Al	3.1±3.2b	-	-
Co	-	-	-
Ba	2.4±3.0b	3874.1±3708.5b	535.1±324.4ab
V	7979.2±5844.0a	-	-

*Values are means (± SD; n = 3) and means followed by the same letter within a column are not significantly different at the 95% confidence level (Tukey’s test).

Table 3 Phytoremediation indexes: plant effective number (PENs and PENt) at *in situ* evaluation of the *Solanum viarum* Dunal.

Metals	***Solanum viarum* Dunal**	
	PENs	**PENt**
	--------------------number of plants--------------------	
Cu	35260±29687b	5380±5769b
Zn	32172±25859b	5395±4696b
Fe	341±285b	89±94b
Mn	20731±17441b	4124±4458b
Na	2064±1380b	147±124b
Cd	141906452±241257140a	17700994±27415909a
Cr	80319±64924b	5744±3326b
Ni	218272±171795b	13967±7902b
Pb	489419±406589b	48154±41398b
Al	809±679b	195±206b
Co	2451106±2063972b	1094129±1352912b
Ba	5653±4707b	1026±947b
V	581077±473425b	246498±260948b

*Values are means (± SD; n = 3) and means followed by the same letter within a column are not significantly different at the 95% confidence level (Tukey’s test).

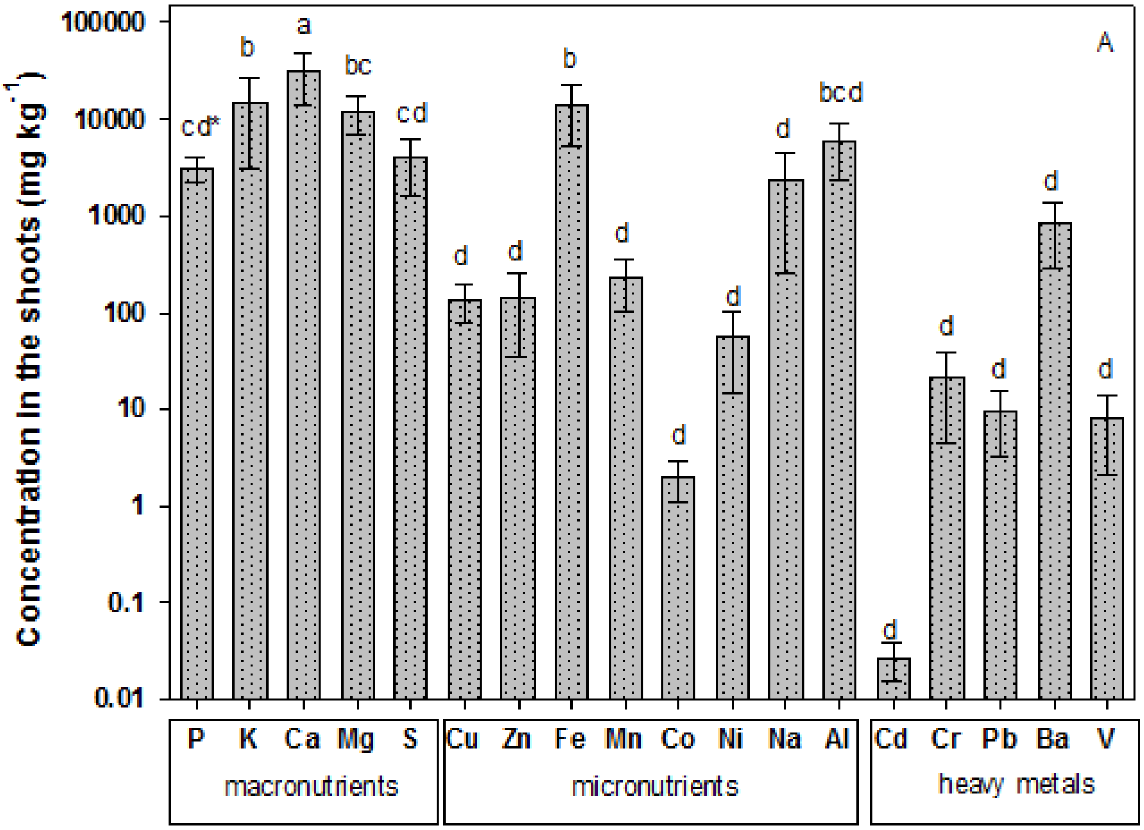
Table 4 Reference values in dry weight basis for various species in the world (Kabata-Pendias, 2010).

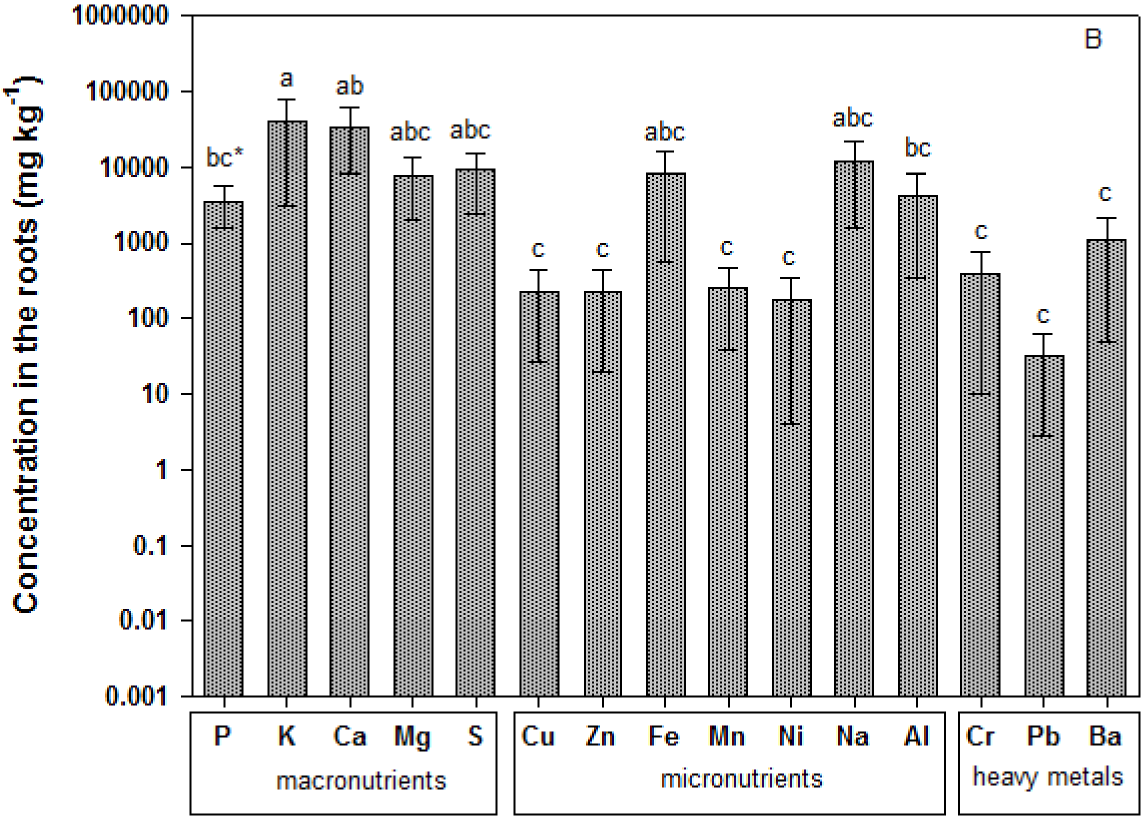
Metals	**Situation**	
	Sufficient or Normal	**Excessive or Toxic**
	----------------------mg kg^{-1}----------------------	
Ba	-	500
Cd	0.05-0.2	5-30
Co	0.02-1	15-50
Cr	0.01-0.05	5-30
Cu	20-30	20-100
Mn	30-300	400-1000
Ni	0.1-5	10-100
Pb	5-10	30-300
V	0.2-1.5	5-10
Zn	27-150	100-400

Table 5 Studies in *Solanum sp.*

Species	Height	Dry weight (shoots)	Dry weight (roots)	Metal concentration mg kg^{-1}		Phytoremediation indexes	Reference
				shoots	**roots**		
Solanum granulosum-leprosum	-	3.7 g (soils contaminated with Zn, Cu, Cd, Pb)	3.0 g (soils contaminated with Zn, Cu, Cd, Pb)	Cd (98)	Cd (128)	TF 34 (Cd)	Soares et al. (2001)
				Zn (2917)	Zn (3087)	TF 37 (Zn)	
				Cu (45)	Cu (147)	-	
				Pb (3.5)	Pb (3.5)	-	
Solanum viarum Dunal	1.8 m	-	-	-	-	-	Cuda et al. (2004)
Solanum viarum Dunal	63-86.6 cm	4.85-6.05 g	3.62-4.82 g	-	-	-	Manimegalai et al. (2011)
Solanum viarum Dunal	2.0 m	-	-	-	-	-	Kandari et al. (2011)
Solanum nigrum	-	-	-	Cd (88)	-	TF >1 (Cd)	Sun et al. (2008)
				As (500)		-	
Solanum nigrum		13.6-26.11 g (soils contaminated with Cu, Zn, Pb, Cd)	2.63-5.18 g	Cu (8.31-29.17)	Cu (141.97)	BCF=0.21 (Cu)	Yu et al. (2015)
		13.84 g (soils contaminated with Cu)	2.63 g (soils contaminated with Cu)	Pb (29.12-39.57)	-	BCF=0.42 (Zn)	
				Cd (1.45- 69.55)	-	BCF=3.22 (Cd)	
Solanum nigrum	-	-	-	-	-	Biomass 2.584-2.612 mg kg^{-1} m^{-2}	Wang et al. (2015)

Species	Height	Dry weight (shoots)	Dry weight (roots)	Metal concentration mg kg^{-1}		Phytoremediation indexes	Reference
				shoots	**roots**		
Solanum nigrum	-	-	-	Cd (2.4)	Cd (0.4)	-	Saad-Allah and Elhaak (2015)
				Zn (153)	Zn (90)		
				Ni (4.4)	Ni (2.6-4.8)		
				Pb (270)	Pb (28)		
				Fe (19.9)	Fe (10.5-24.8)		
				Co (3.2)	Co (0.2-1.2)		
				As (4.2)	As (nd)		
				Cr (24.8)	Cr (3.6-12)		
				Al (10.6)	Al (2-6.1)		
Solanum nigrum	5-50 cm	-	-	-	-	BCF> 1 (TI) TF=0.5 (TI)	Wu et al. (2015)
Solanum nigrum	-	-	-	-	Cd (9.6-19.6)	-	Ji et al. (2016)
Solanum nigrum	38.2-60.3 cm	0.84-1.41 g (total in the plant)		Cd (230.9-501.1)	Cd (1654.8-10495.8)	TF 0.05-0.6 (Cd)	Khan et al. (2016)
						BCF 321-523 (Cd)	
Solanum nigrum	-	-	-	As (152.3)	As (1267)	TF=18.19 (As)	Mukherjee et al. (2018)
						BCF >1 (As)	
Solanum nigrum	-	-	-	Cd (489-1423)	Cd (1021-2311)	TF 0.5-0.7 (Cd)	Khan et al. (2017a)
				Cd (124.6)	Cd (110-460)	BCF 1070-2464 (Cd)	
Solanum lycopersicum	-	-	-	Cd (11.15-16.21)	Cd (9.25-21.31)	-	Xu et al. (2018)
				Zn (0.22-0.35)	Zn (0.14-0.42)		
				Cu (11.95-30.28)	Cu (9.12-28.6)		
Solanum lycopersicum	20-40 cm (roots)	3-4g	-	Cu (0.7)	Cu (0.5)	-	Khan et al. (2017b)


A
Concentration in the shoots (mg kg^{-1})
100000
10000
1000
100
10
1
0.1
0.01
cd*
b
a
bc
cd
d
d
b
d
d
d
d
bcd
d
d
d
d
d
P
K
Ca
Mg
S
Cu
Zn
Fe
Mn
Co
Ni
Na
Al
Cd
Cr
Pb
Ba
V
macronutrients
micronutrients
heavy metals


B
Concentration in the roots (mg kg^{-1})
1000000
100000
10000
1000
100
10
1
0.1
0.01
0.001
bc*
a
ab
abc
abc
c
c
abc
c
c
abc
bc
c
c
c
P
K
Ca
Mg
S
Cu
Zn
Fe
Mn
Ni
Na
Al
Cr
Pb
Ba
macronutrients
micronutrients
heavy metals

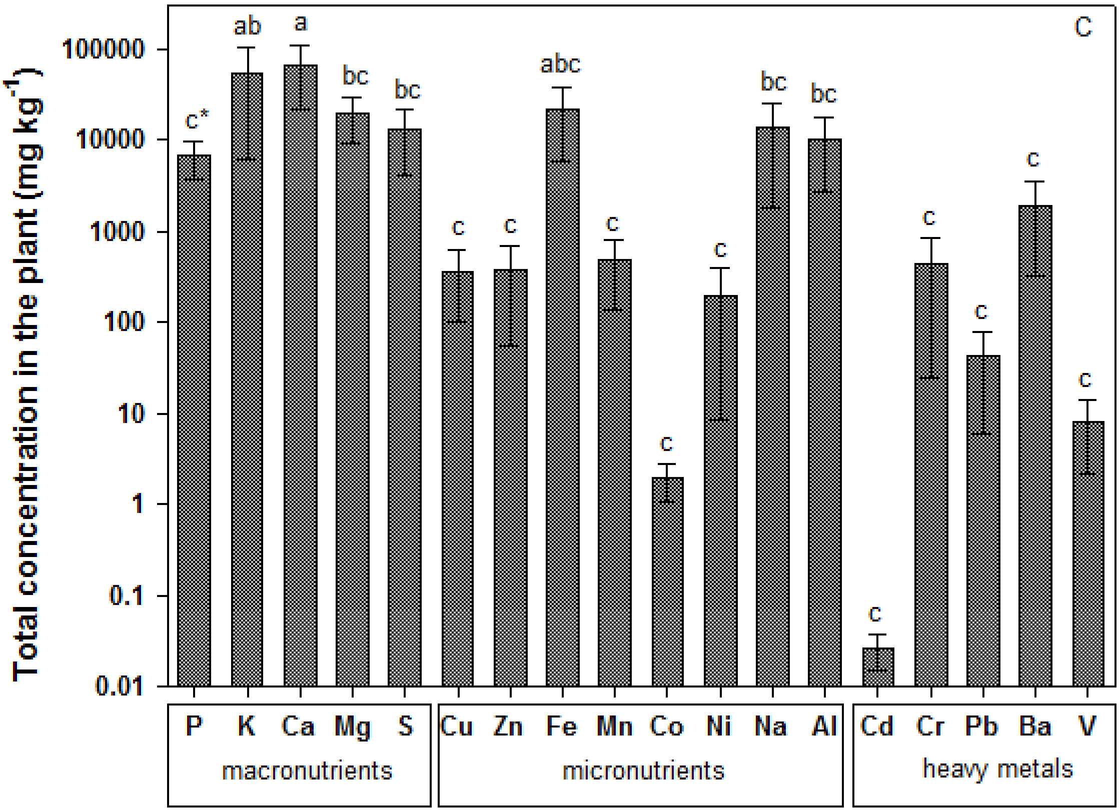


Fig 1 Concentrations of the elements in the dry biomass of the *Solanum viarum* Dunal: (a) Concentrations in the shoots; (b) Concentrations in the roots; (c) Concentrations in the whole plant (shoots + roots). *Values are presented as means (±SD; n = 3) and means followed by the same letter are not significantly different at the 95% confidence level (Tukey's test).

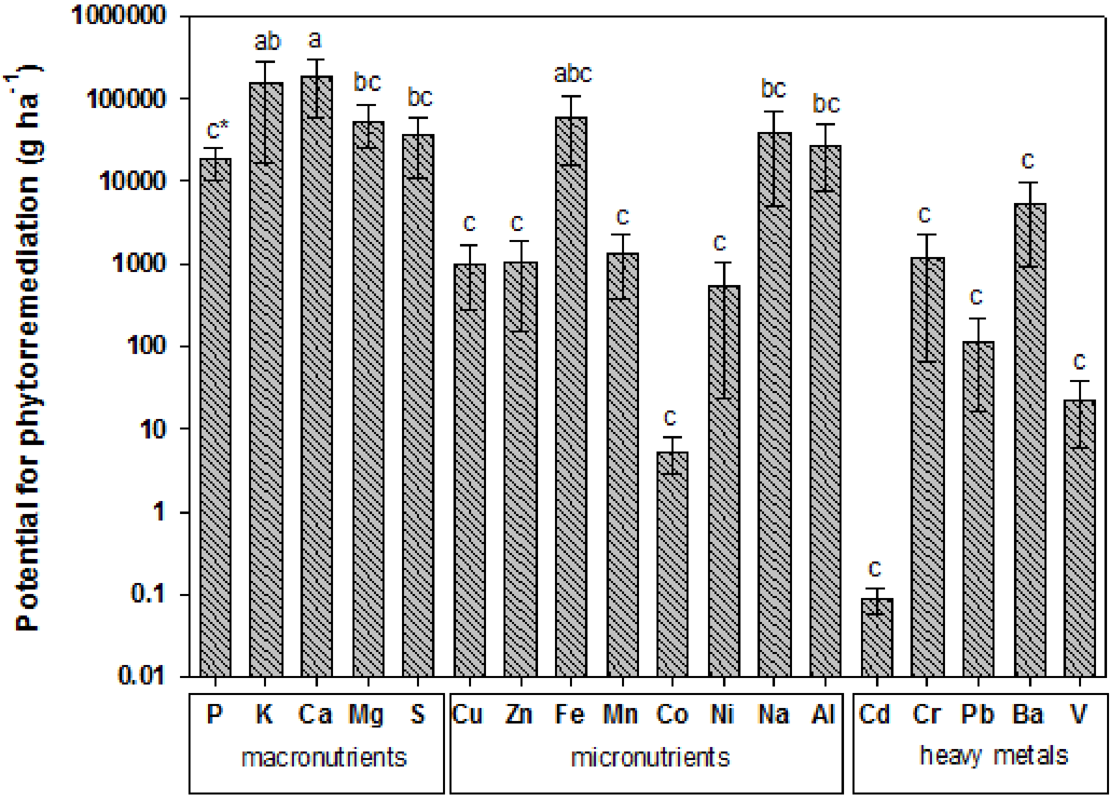


Fig 2 Potential phytoremediation of the *Solanum viarum* Dunal under natural growth condition at the copper mining tailings area. *Values are presented as means (±SD; n = 3) and means followed by the same letter are not significantly different at the 95% confidence level (Tukey's test).

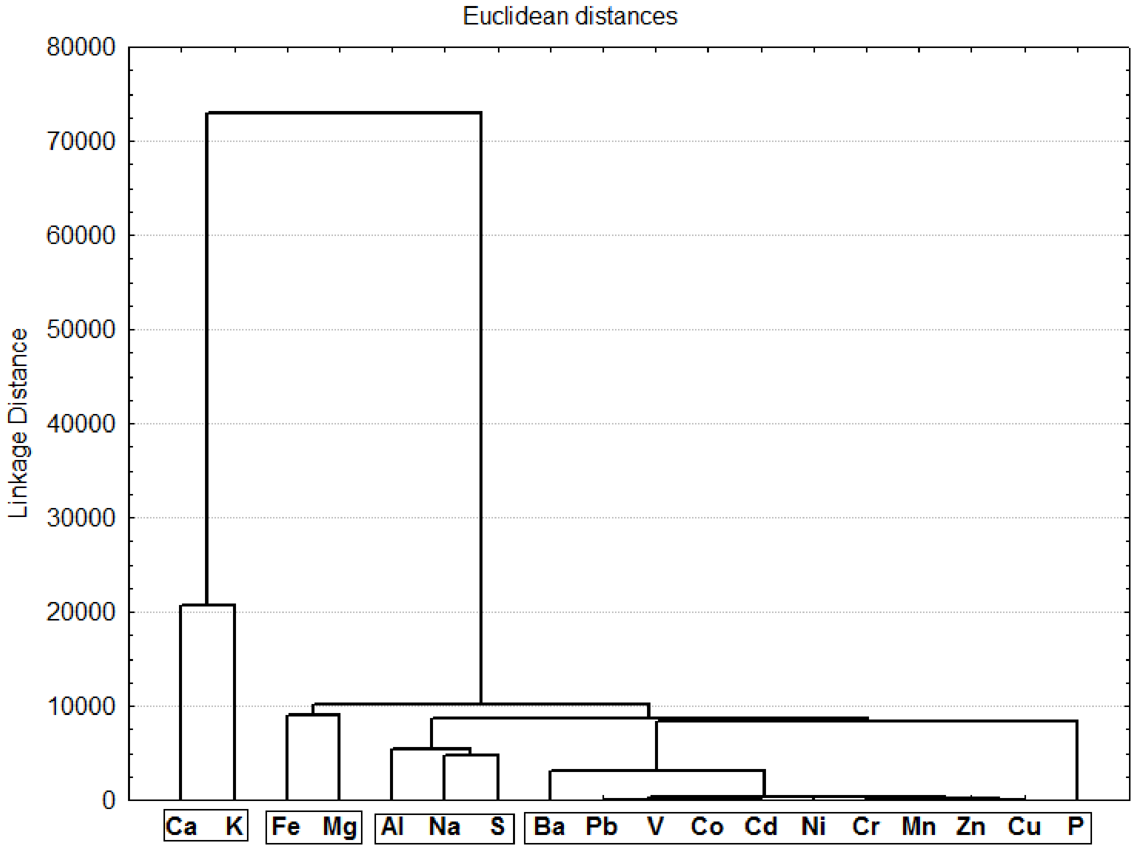


Fig 3 Dendrogram of heavy metal and nutrients in the *Solanum viarum* Dunal (total mg kg^{-1}).

7 CONCLUSÃO

A partir do desenvolvimento desta pesquisa foi possível perceber espécies de plantas espontâneas com uso potencial na recuperação e remediação de ambientes contaminados com metais pesados.

Nota-se, a tolerância de tais espécies quanto a níveis de metais pesados considerados tóxicos para as plantas.

Deste modo, entende-se que os resultados revelados durante o estudo indicam a possibilidade de aplicação das espécies para mitigar impactos oriundos dos metais pesados em solos e/ou área de rejeito de mineração, além de, contribuir para a obtenção de conhecimento científico aplicado para solucionar os impactos ambientais oriundos das atividades de mineração, cujos rejeitos sejam metais pesados.

O estudo elenca e fortalece o conhecimento do uso potencial da fitorremediação como técnica de recuperação de áreas contaminadas por metais.

8 PERSPECTIVAS

- São necessários novos estudos quanto ao desempenho e desenvolvimento, das espécies aqui prospectadas, em relação ao tempo de exposição aos metais pesados, verificando a capacidade máxima de acumulação dos metais pesados em sua biomassa.
- Aplicação *in-situ* das espécies que apresentaram melhor desempenho na remoção de metais pesados, a fim de, avaliar taxas de descontaminação, da área de rejeito de cobre, ao longo do tempo.

REFERÊNCIAS

ABIB, P. **Projeto expansão Camaquã**. Caçapava do Sul, 1979.

AFZAL, M.; KHAN, Q. M.; SESSITSCH, A. Endophytic bacteria: prospects and applications for the phytoremediation of organic pollutants. **Chemosphere,** v. 117, n. 1, p. 232- 242, 2014.

ALI, H.; KHAN, E.; SAJAD, M. A. Phytoremediation of heavy metals-Concepts and applications. **Chemosphere**, v. 91, n. 7, p. 869–881, 2013.

ALI, A. S. M.; AHMED, H. A. M.; EMARA, H. A. EL-A.; JUJUA, M. N.; ALHAFEZ, N. Estimation and bio-availability of toxic metals between soils and plants. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 28, n. 1, p. 15-24, 2019.

ALLEONI, L. R. F.; IGLESIAS, C. S. M.; MELLO, S. de C.; CAMARGO, O. A. de; CASAGRANDE, J. C.; LAVORENTI, N. A. Atributos do solo relacionados à adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais. **Acta Scientiarum Agronomy**, v. 27, n. 4, p. 729-737, 2005.

ALLOWAY, B. J. **Heavy Metals in Soils.** Springer, Dordrecht, 2013. 614 p.

AMADO, S.; CHAVES FILHO, J. T. Fitorremediação de solos contaminados por metais pesados. **Natureza on line,** v. 13, n. 4, p. 158–164, 2015.

ANDRADE, J. C. M.; TAVARES, S. R. L.; MAHLER, C. F. **Fitorremediação, o uso de plantas na melhoria ambiental**. São Paulo: Oficina de Textos, 2007, 176 p.

ANGELOVICOVÁ, L.; FAZEKASOVÁ, D. Contamination of the soil and water environment by heavy metals in the former mining area of Rudňany (Slovakia). **Soil & Water Res**., v. 9, n. 1, p.18–24, 2014.

AQUINO, A. Biorremediação: uma técnica eficaz e barata para tratar o meio ambiente. **Revista TAE**- especializada em Tratamento de Água e efluentes, v. 1, n. 5, 2012.

ARAUJO, E. R.; FERNANDES, F. R. C. Mineração no Brasil: crescimento econômico e conflitos ambientais. In: Guimarães, P. E.; Cebada, J. D. P. (eds). **Conflitos ambientais na indústria mineira e metalúrgica: o passado e o presente**. Évora, CETEM, CICP, Rio de Janeiro, 2016, p. 65–88.

ARYA, S. S.; DEVI, S.; ANGRISH, R.; SINGAL, I.; RANI, K. Soil Reclamation Through Phytoextraction and Phytovolatilization. In: Choudhary, D.; Sharma, A.; Agarwal, P.; Varma, A.; Tuteja, N. (eds). **Volatiles and food security**. Springer, Singapore, 2017, p. 25-43.

AZEVEDO, R. A.; LEA, P. J. Toxic metals in plants. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, Londrina, v. 17, n. 1, p. 1-1, 2005.

AZUBUIKE, C. C.; CHIKERE, C. B.; OKPOKWASILI, G. C. Bioremediation techniques–classification based on site of application: principles, advantages, limitations and prospects. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 32, n. 11, p-1-18, 2016.

BABU, A. G.; KIM, J. D.; OH, B. T. Enhancement of heavy metal phytoremediation by *Alnus firma* with endophytic *Bacillus thuringiensis* GDB-1. **Journal of Hazardous Materials**, v. 250–251, p. 477–483, 2013.

BACKES, C.A.; McLAREN, R. G.; RATE, A. W.; SWIFT, R. S. Kinetics of cadmium and cobalt desorption from iron and manganese oxides. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 59, p. 778- 785, 1995.

BAKER, A. J. M.; BROOKS, R. R. Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements. A review of their distribution, ecology and phytochemistry. **Biorecovery**, v.1, p. 81-126, 1989.

BALDRIAN, P. **Effect of Heavy Metals on Saprotrophic Soil Fungi, Soil Heavy Metals**. Noida: Springer**,** v. 19, p. 263-279, 2010.

BARKAY, T.; SCHAEFER, J. Metal and radionuclide bioremediation: issues, considerations and potentials. **Current Opinion in Microbiology**, v. 4, n. 3, p. 318-323, 2001.

BERNARDINO, F. R.; CAPITANI, E. M. de.; GITAHY, L. C. Exposição humana à contaminação por chumbo e arsênio no Vale do Ribeira. In: **Anais do Encontro da associação nacional de pós graduação e pesquisa em ambiente e sociedade**. Campinas, SP, 2004. Disponível em:< http://www.anppas.org.br>. Acesso: 15 nov. 2018.

BIDONE, E. D.; LAYBAUER, L; CASTILHOS, Z. C.; MADDOCK, J. L. Environmental risk increase due to heavy metal contamination caused by a copper mining activity in Southern Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências.** Rio de Janeiro, 2001. v. 73, n. 2, p. 277–286,.

BISWAS, B.; SARKAR, B.; MANDAL, A.; NAIDU, R. Specific adsorption of cadmium on surface-engineered biocompatible organoclay under metal-phenanthrene mixed-contamination. **Water Research**, v. 104, p. 119-127, 2016.

BITAR, Osmar Yazbek. **Avaliação da recuperação de áreas degradadas por mineração na Região Metropolitana de São Paulo. 1997. 185f.** Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.

BITAR, O. Y.; IYOMASA, W. S.; JUNIOR, M. C. Geotecnologia: tendências e desafios. **São Paulo em Perspectiva**, v. 14, n. 3, p. 78-90, 2000.

BOECHAT, Cácio Luiz. **Biorremediação de solos contaminados por metais pesados em áreas de beneficiamento de minério de ouro**. 2014. 120f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

BOECHAT, C. L.; PISTÓIA, V. C.; GIANELO, C.; CAMARGO, F. A. DE OLIVEIRA. Accumulation and translocation of heavy metal by spontaneous plants growing on multi-metal-contaminated site in the Southeast of Rio Grande do Sul state, Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 3, p. 2371–2380, 2016.

BOOPATHY, R. Factors limiting bioremediation Technologies. **Bioresource Technology.** v. 74, p. 63- 67, 2000.

BORBA, A .W.; MIZUSAKI, A. M. P.; SANTOS, J. O. S.; MCNAUGHTON, N. J.; ARTUR, T.; ONOE, A. T.; HARTMANN, L. A. U-Pb zircon and ^{40}Ar-^{39}Ar K-feldspar dating of synsedimentary volcanism of the Neoproterozoic Maricá Formation: constraining the age of foreland basin inception and inversion in the Camaquã Basin of southern Brazil. **Basin Research**, v. 20, n. 3, p. 359-375, 2008.

BOS, J. L.; QUAST, K. B. Technical note effects of oils and lubrificants on the flotation of cooper sulphide minerals. **Minerals Engineering**, v. 13, n. 14-15, p. 1623-1627, 2000.

BOSCOV, Maria Eugenia Gimenez. **Contribuição ao Projeto de sistemas de contenção de resíduos perigosos Utilizando Solos Lateríticos**. 1997. 269f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo,São Paulo, 1997.

BOSSO, T. S. E.; ENZWEILER, J. Ensaios para Determinar a biodisponibilidade de Chumbo em Solos Contaminados: Revisão. **Química Nova**, v. 31, n. 2, p. 394-400, 2008.

BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). **Anuário Mineral Brasileiro: Principais Substâncias Metálicas** / Coord. Geral Wagner Fernandes Pinheiro, Osvaldo Barbosa Ferreira Filho, Carlos Augusto Ramos Neves; Equipe Técnica por Marina Marques Dalla Costa... [et al.]; – Brasília: DNPM, 2016. 31p.

BRÜMMER G. W. Heavy Metal Species, Mobility and Availability in Soils. In: Bernhard M., Brinckman F. E., Sadler P. J. (eds) **The Importance of Chemical “Speciation” in Environmental Processes**. Dahlem Workshop Reports (Life Sciences Research Report), Springer, Berlin, Heidelberg, 1986. p. 169-192.

BURGES, A.; ALKORTA, I.; EPELDE, L.; GARBISU. From phytoremediation of soil contaminants to phytomanagement of ecosystem services in metal contaminated sites. **International Journal of Phytoremediation**, v. 20, n. 4, p. 384-397, 2018.

BUTNARIU, M. General Concepts of Plant Biochemistry. **Biochemistry & Physiology**, v. 7, n. 2, p. 1-4, 2018.

CAMARGO, O. A.; RAIJ, B. V.; VALADARES, J. M. DA S. Avaliação da capacidade de troca de cátions em solos utilizando o método do tampão SMP. **Revista Científica do Instituto Agronômico**, v. 41, n. 12, p. 119–123, 1982.

CAMARGO, O. A.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos. In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P. da; RAIJ, B. VAN; ABREU, C. A. de (ed) **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/ POTAFOS, 2001. p. 89-124.

CAMARGO, F. A. O.; BENTO, F. M.; JACQUES, R. J. S.; ROESCH, L. F. W.; FRANKENBERG, W. T. Uso de microrganismos para remediação de metais. In:

CERETTA, C.A.; SILVA, L. S.; REIHCERT, J. M. (ed). **Tópicos Especiais em Ciência do Solo**. Viçosa: Editora SBCS, 2007. p. 468- 496.

CAMPOS, M. L.; PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; CURI, N. Baseline concentration of heavy metals in Brazilian Latosols, **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 34, n. 3-4, p. 547-557, 2003.

CÉSAR, P. S. M. A tutela estadual do meio ambiente referente á mineração: axiomas, dilemas, possibilidades e perspectivas normativas. **Revista de Direito da Administração Pública.** Rio de Janeiro, v.1, n. 2, p. 133-169, 2017.

CHANEY, R. L.; OLIVER, D. P. Sources, potential adverse effects and remediation of agriculture soil contaminants. In: NAIDU, R. (ed). **Contaminants and the soil environment in the Australasia-Pacific region**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1996. p. 323-359.

CHANG, R. **Química.** 7. ed. Bogotá: D`Vinni, 2002. 941 p.

CHAVES, A. P. **Teoria e prática do tratamento de minérios, a flotação no Brasil**. São Paulo: Oficina de Textos. 2013. p. 511.

CHAVES, L.; MESQUITA, E. F.; ARAUJO, D. L.; FRANÇA, C. P. Acúmulo e distribuição de cobre e zinco em mamoneira cultivar BRS Paraguaçu e crescimento da planta. **Engenharia Ambiental - Espírito Santo do Pinhal**, v. 7, n. 3, p. 263-277, 2010.

CHOPIN, E. I. B; ALLOWAY, B. J. Distribution and mobility of trace elements in soils and vegetation around the mining and smelting areas of Tharsis, Riotinto and Huelva, Iberian Pyrite Belt, SW Spain. **Water Air Soil Pollut**, v. 182, n. 1-4, p. 245-261, 2007.

CRAWFORD, R. L., CRAWFORD, D. L. **Bioremediation: principles and applications**. New York: Cambridge University Press, 2005. 406 p.

CUNNINGHAM, S. D.; SHANN, J. R.; CROWLEY, D. E.; ANDERSON, T. A. Phytoremediation of contaminated water and soil. In: Kruger, E. L.; Anderson, T. A.; Coats, J. R. (eds.), **Phytoremediation of Soil and Water Contaminants.** Washington, American Chemical Society, 1997. p. 2-7.

DARY, M.; CHAMBER-PÉREZ, M.; PALOMARES, A.; PAJUELO, E. “In situ” phytostabilisation of heavy metal polluted soils using *Lupinus luteus* inoculated with metal resistant plant-growth promoting rhizobacteria. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1–3, p. 323–330, 2010.

DEMKOVÁ, L.; JEZNÝ, T.; BOBUĽSKÁ, L. Assessment of soil heavy metal pollution in a former mining area – before and after the end of mining activities. **Soil and Water Res**earch, v. 12, n. 3, p. 1-8, 2017.

DUARTE, A. P. **Contenção de rejeitos de mineração e de resíduos industriais no estado de minas gerais em relação ao potencial de risco**. 2008. 130 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Programa de pós - graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

DUFFUS, J. H. “Heavy Metals” a meaningless term?. **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, n. 5, p. 793–807, 2012.

DZIONEK, A.; WOJCIEZYNSKA, D.; GUZIK, U. Natural carriers in bioremediation: a review. **Electronic Journal of Biotechnology**, v. 23, n. ?, p. 28-36, 2016.

FADIGAS, F. S.; AMARAL-SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N.; ANJOS, L. H. C.; FREIXO, A. A. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros. **Bragantia**, v. 61, n. 2, p. 151-159, 2002.

FARIAS, C. E. G. **Mineração e meio ambiente no brasil**. PPNUD, C. Relatório Preparado para o CGEE. 2002. nud, CGEE, p. 1–40, 2002. Disponível em: <htpp:/www.cgee.org.br/arquivos/estudo011_02.pdf>. Acesso: 06 maio 2017.

FORD, R. G.; SCHINOST, A. C.; SPARKS, D. L. SPARKS. Frontiers in metal sorption/precipitation mechanisms on soil mineral surfaces**.** In: **Advances in Agronomy**, D. L. Sparks. ED. Academic Press, San Diego. 2001. p. 41-62.

GADD, G. M.; PAN, X. Biomineralization, bioremediation and biorecovery of toxic metals and radionuclides. **Geomicrobiology Journal**, v. 33, n. 3-4, 2016.

GALAN, H. E. E.; ROMERO, B. A. Contaminación de suelos por metales pesados. conferencia contaminación de suelos por metales pesados. **Revista de la Sociedad Española de Mineralogía**, MACLA, v. 10, p. 48-60, 2008.

GARBISU, C.; ALKORTA, I. Phytoextraction: a cost-effective plant- based technology for the removal of metals from the environment. **Bioresource Technology**, v. 77, n. 3, p. 229-236, 2001.

GARBISU, C.; ALKORTA, L. Basic concepts on heavy metal soil bioremediation. **European Journal Mineral Processing Environmental Protection**, v. 3, p. 58-66, 2003.

GATLIFF, E.; LINTON, P. J.; RIDDLE, D. J.; THOMAS, P. R. Chapter 23 - Phytoremediation of soil and groundwater: economic benefits over traditional methodologies. In: PRASAD, M. N. V. **Bioremediation and Bioeconomy**, 2016. p. 589-608.

GIL-LOAIZA, J.; WHITE, S. A.; ROOT, R. T.; SOLÍS-DOMINGUEZ, F. A.; HAMMOND, C. M.; CHOROVER, J.; MAIER, R. M. Phytostabilization of mine tailings using compost-assisted direct planting: translating greenhouse results to the field. **Science of The Total Environment**, v. 565, p. 451-461, 2016.

GIL-LOAIZA, J.; FIELD, J.; WHITE, S. A.; CSAVINA, J.; FELIX, O.; BETTERTON, E. A.; SÁEZ, E. A.; MAIER, R. M. Phytoremediation Reduces Dust Emissions from Metal(loid)-Contaminated Mine Tailings. **Environmental Science Technology**, v. 52, n. 10, p. 5851–5858, 2018.

GLICK, B. R. Using soil bacteria to facilitate phytoremediation. **Biotechnology Advances**, v. 28, n. 3, p. 367–374, 2010.

GOMES, P. C.; FONTES, M. P. F.; SILVA, A. G. DA.; MENDONÇA, E. DE S.; NETO, A. R. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. **Soil Science Society of America Journal,** v. 65, n. 04, p. 1115-1121, 2001.

GONÇALVES JUNIOR, A. C.; PESSOA, A. C. S. Fitodisponibilidade de Cádmio, Chumbo e Crômio, em soja cultivada em argilossolo vermelho eutrófico a partir de adubos comerciais**. Scientia Agrária**, v. 3, n. 1-2, p. 19-23, 2002.

GOVIL, P. K.; KRISHNA, A. K. Chapter 22 - soil and water contamination by potentially hazardous elements: a case history from india. In: BENEDETTO DeVivo; HARVEY Belkin Annamaria L. Environmental Geochemistry (2nd), **Site Characterization, Data Analysis and Case Histories**. Elsever, 2018. p. 567-597.

GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; PIERANGELI, M. A. P.; ZULIANI, D. Q.; CAMPOS, M. L.; MARCHI, G. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. **Tópicos em Ciências do Solo**, v. 4, n. 3, p. 345–390, 2005.

GRATÃO, P. L.; PRASAD, M. N. V.; CARDOSO, P. F.; LEA, P. J.; AZEVEDO, R. A. Phytoremediation: green technology for the clean up of toxic metals in environment. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v. 17, n. 1, p. 53-64, 2005.

GUPTA, S. K.; ROY, S.; CHABUKHARA, M.; HUSSAIN, J.; KUMAR, M**.** Risk of metal contamination in agriculture crops by reuse of wastewater: an ecological and human health risk perspective. In: SINGH, R.; KOLOK, A.; BARTELT-HUNT, S. (eds). **Water Conservation, Recycling and Reuse: Issues and Challenges**. Singapore: Springer, 2019. p. 55-79.

HOGSON, E. **A text book of modern toxicology**. 3 ed. Haboken: J. Wiley, 2004. 582 p.

HRYNKIEWICZ, K.; ZŁOCH, M.; KOWALKOWSKI, T.; BAUM, C.; BUSZEWSKI, B. Efficiency of microbially assisted phytoremediation of heavy-metal contaminated soils. **Environmental Reviews**, v. 26, n. 3, p. 316-332, 2018.

HUANG, H.; YU, N.; WANG, L.; GUPTA, D. K.; HE, Z.; WANG, K.; ZHU, Z.; YAN, X.; LI, T.; YANG, X-E. The phytoremediation potential of bioenergy crop *Ricinus communis* for DDTs and cadmium co-contaminated soil. **Bioresource Technology,** v. 102, n. 23, p. 11034–11038, 2011.

HUSSAIN, S.; RENGEL, Z.; QASWAR, M.; AMIR, M.; ZAFAR-UL-HYE, M. Arsenic and Heavy Metal (Cadmium, Lead, Mercury and Nickel) Contamination in Plant-Based Foods. In: OZTURK M., HAKEEM K. (eds). **Plant and Human Health**, v. 2. Cham: Springer, 2019, p. 447-490.

IBRAM. Instituto Brasileiro de Mineração. **Gestão e Manejo de Rejeitos da Mineração/Instituto Brasileiro de Mineração**; Organizador, Instituto Brasileiro de Mineração. 1º ed. - Brasília: IBRAM. 2016.. 128 p.

INTAWONGSE, M. E.; DEAN, R. D. Uptake of heavy metals by vegeteables plants grow on contaminated soil and their bioavailability in the human gastrointestinal tract. **Food Additives and Contaminants**. v. 23, n. 1, p. 36-48, 2005.

ISLAM E. U.; YANG, X. E.; HE, Z. L.; MAHMOOD, Q. Assessing Potential Dietary Toxicity of Heavy Metals in Selected Vegetables and Food Crops. **Journal of Zhejiang University**, v. 8., n. 1, p. 1-13, 2007.

JACOB, J. M.; KARTHIK, C.; SRTALE, R. G.; KUMAR, S.; PRABAKAR, D.; KADIRVELU, K.; PURGAZHENDHI, A. Biological approaches to tackle heavy metal pollution: A survey of literature. **Journal of Environmental Management**, v. 217, n. 2018, p. 56-70, 2018.

JI, G. L.; LI, H. Y. Electrostatic adsorption of cations. In: YU, T.R. (ed). **Chemistry of variable charge soils.** New York: Oxford University Press, 1997. p. 65- 79.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. (3nd). Boca Raton: CRC Press, 2001. 413 p.

KABATA-PENDIAS**. A trace elements in soils and plants**. (4nd) Boca Raton: CRC Press. 2010, 548 p.

KHALIL, H. E.; HAMIANI, O. E.; BITTON, G.; OUAZZANI, N.; BOULARBAH, A. Heavy metal contamination from mining sites in South Morocco: monitoring metal content and toxicity of soil runoff and groundwater. **Environmental Monitoring and Assessment,** v. 136, n. 1-3, p.147-60, 2008.

KHAN, A. G.; KUEK, C.; CHAUDHRY, T. M.; KHOO, C. S.; HAYES, W. J. Role of plants, mycorrhizae and phytochelators in heavy metal contaminated land remediation. **Chemosphere,** v. 41, n. 1-2, p. 197–207, 2000.

KOHZADI, S.; SHAHMORADI, B.; GHADERI, E.; LOQMANI, H.; MALEKI, A. concentration, source, and potential human health risk of heavy metals in the commonly consumed medicinal plants. **Biological Trace Element Research**, v. 187, n. 1, p. 41-50, 2019.

KAVAMURA, V. N.; ESPOSITO, E. Biotechnological strategies applied to the decontamination of soils polluted with heavy metals. **Biotechnology Advances**, v. 28, n. 1, 61–69, 2010.

KEMP, D. D. **The environment dictionary**. London: Routledge, 1998. 480 p.

KUMAR, P. B. W. A. N.; DUSHENKOV, S.; MOTTO, H.; RASKIN, I. Phytoextraction: the use of plants to remove heavy metals from soils**. Environmental Science and Technology**, v. 29, n. 5, p. 1232–1238, 1995.

LIM, S. R.; SCHOENUNG, J. M. Human health and ecological toxicity potentials due to heavy metal content in waste electronic devices with flat panel displays. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 177, n. 1-3, p. 251–259, 2010.

LIMA, J. M.; ANDERSON, S. J. Effect of aggregation and aggregate size on extractable Fe and Al in two Brazilian Typic *Hapludoxs*. **Soil Science Society of America**, v. 61, p. 965-970, 1997.

LOZANO A. E. **Seleção de locais para barragens de rejeitos usando o método de análise hierárquica**. 2006. 142 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade Federal de São Paulo, São Paulo. 2006.

LYNCH, J. M.; MOFFAT, A. J. Bioremediation–prospects for the future application of innovative applied biological research. **Annals of Applied Biology**, v. 146, n. 2, p. 217-221, 2005.

MA, Y.; PRASAD, M. N. V.; RAJKUMAR, M.; FREITAS, H. Plant growth promoting rhizobacteria and endophytes accelerate phytoremediation of metalliferous soils. **Biotechnology Advances**, v. 29, n. 2, p. 248–258, 2011.

MAHAR, A.; WANG, P.; ALI, A.; AWSTHI, M. K.; LAHORI, A. H.; WANG, Q.; LI, R.; ZHANG, Z. Challenges and opportunities in the phytoremediation of heavy metals contaminated soils: A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 126, p. 111–121, 2016.

MALIK, Z. H.; RAVINDRAN, K. C.; SATHIYARAJ, G. Phytoremediation: a novel strategy and eco- friendly green technology for removal of toxic metals. **International Journal of Agricultural and Environmental Research**, v. 3, n. 1, p. 1-18, 2017.

MANSOUR, S. A.; GADE, M. F. Risk assessment of pesticides and heavy metals contaminants in vegetables: a novel bioassay method using Daphnia magna Straus. **Food and Chemical Toxicology**, v. 48, n. 1, p. 377– 389, 2010.

MARIANO, A. P. **Avaliação do potencial de biorremediação de solos e de águas subterrâneas contaminados com óleo diesel**. 2006. 162 f. Tese (Doutorado em Geociências e Meio Ambiente) - Programa de Pós-Graduação em Geociências e Meio Ambiente – PPGGMA/UNESP, Rio Claro, 2006.

MARCHIOL, L.; ASSOLARI, S.; SACCO, P.; ZERBI, G. Phytoextraction of heavy metals by canola (*Brassica napus*) and radish (*Raphanus sativus*) grown on multicontaminated soil. **Environmental Pollution**, v. 132, n. 1, p. 21–27, 2004.

MARQUES, T.; MOREIRA, F. M. S.; SIQUEIRA, J. O. Crescimento e teores de metais em mudas de espécies arbóreas tropicais em solo contaminado com metais pesados. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 35, n. 1, p. 121-132, 2000.

MARQUES, A. P. G. C.; RANGEL, A. O. S. S.; CASTRO, P. M. L. Remediation of heavy metal contaminated soils: phytoremediation as a potentially promising clean-up technology. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology,** v. 39, n. 8, p. 622-654, 2009.

McBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1994. 406 p.

MEGHARAJ, M.; RAMAKRISHNAN, B.; VENKATESWARLU, K.; SETHUNATHAN, N.; NAIDU, R. Bioremediation approaches for organic pollutants: a critical perspective. **Environment International**, v. 37, n. 8, p. 1362–1375, 2011.

MENDEZ, M. O.; MAIER, R. M. Phytoremediation of mine tailings in temperate and arid environments. **Reviews in Environmental Science and biotechnology,** v. 7, n. 1, p. 47- 59, 2008.

MINAS DO CAMAQUÃ. **História da CBC**, 2010. Disponível em: < http://www.visiteminasdocamaqua.com>. Acesso em: 18 jul. 2018.

MOREIRA, F. M. S.; SIQUEIRA, J. O. **Microbiologia e bioquímica do solo**. 2 ed. Lavras: UFLA, 2006. 729 p.

MOSA, K. A.; SAADOUN, I.; KUMAR, K.; HELMY, M.; DHANKHER, O. P. Potential biotechnological strategies for the cleanup of heavy metals and metalloids. **Frontiers in Plant Science**, v. 7, p. 303-317, 2016.

MUTHUSARAVANAN, S.; SIVARAJASEKAR, N.; VIVEK, J. S.; PARAMASIVAN, T.; NAUSHAD, M.; PRAKASHMARAN, J.; GAYATHRI, V.; AL-DUAIJ, O. Phytoremediation of heavy metals: mechanisms, methods and enhancements. **Environmental Chemistry Letters**, v. 16, n. 4, p. 1339-1359, 2018.

NAGAJYOTI, P. C.; LEE, K. D.; SREEKANTH, T. V. M. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 8, n. 3, p. 199-216, 2010.

NASCIMENTO, C. W. A. DO; XING, B. Phytoextraction: a review on enhanced metal availability and plant accumulation. **Scientia Agricola**, v. 63, n. 3, p. 299–311, 2006.

NAVA, I. A.; JUNIOR, A. C. G.; NACKE, H.; GUERINI, V. L.; SCHWANTES, D. Disponibilidade dos metais pesados tóxicos cádmio, chumbo e cromo no solo e tecido foliar da soja adubada com diferentes fontes de NPK + ZN. **Ciêncência e agrotecnologia**, v. 35, n. 5, p. 884–892, 2011.

NUNES, S.; TAMURA, B. M. A historical review of mineral water. **Surgical and Cosmetic Dermatololgy**, v. 4, n. 3, p. 252-258, 2012.

OLIVEIRA, T. S.; COSTA, L. M. Metais pesados em solos de uma toposequência do Triângulo Mineiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 28, n. 1, p. 785–796, 2004.

OLIVEIRA, F. C.; MATTIAZZO, M. E. Mobilidade de metais pesados em um latossolo amarelo distrófico tratado com lodo de esgoto e cultivado com cana- de-açúcar. **Scientia Agricola**, v. 58, n. 4, p. 807-812, 2001.

PAIM, P. S. G. Minas do Camaquã, RS - Marco da história da mineração de cobre no Brasil. In: SCHOBBENHAUS, C.; CAMPOS, D. A.; QUEIROZ ,E. T.; WINGE, M.; BERBERT-BORN, M. L. C. (edits.) **Sítios Geológicos e Paleontológicos do Brasil**, 1ª Ed, Brasília: DNPM/CPRM - Comissão Brasileira de Sítios Geológicos e Paleobiológicos (SIGEP), 2002, v. 1, p. 501-510.

PANDEY, V. C. Suitability of *Ricinus communis* L. cultivation for phytoremediation of fly ash disposal sites. **Ecological Engineering**, v. 57, p. 336-341, 2013.

PANDEY, S. N. Biomolecular Functions of Micronutrients Toward Abiotic Stress Tolerance in Plants. IN: HASANUZZAMAN, M.; FUJITA, M.; OKU, H.; NAHAR, K.; HAWRYLAK-NOWAK, B. (eds) **Plant Nutrients and Abiotic Stress Tolerance**. Singapore: Springer, 2018. p. 153-170.

PILON-SMITS, E. Phytoremediation. **Annual Review of Plant Biology**, v. 56, n. 1, p. 15–39, 2005.

PRASAD, M. N. V. Geobotany-biogeochemical prospecting. **The Paleobotanist**, v. 64, p. 113-116, 2015.

PRASAD, M. N. V; FREITAS, H. M. O. Metal hyperaccumulation in plants. Biodiversity prospecting for phytoremediation technology. **Electronic Journal of Biotechnology**, v. 6, n. 3, 2003.

PREFEITURA MUNICIPAL DE CAÇAPAVA DO SUL. **Histórico**, 2010. Disponível em: <http://www.prefeitura.cacapava.net>. Acesso em: 12 jul. 2018.

RAJKUMAR, M.; SANDHYA, S.; PRASAD, M. N.; FREITAS, H. Perspectives of plant-associated microbes in heavy metal phytoremediation. **Biotechnology Advances**, v. 30, n. 6, p. 1562–1574, 2012.

REFAEY, Y.; JANSEN, B.; DE-VOOGT, P. D.; PARSONS, J. R.; EL-SHATER, A. H.; EL-HADDAD, A. A.; KALBITZ, K. Influence of organo-metal interactions on regeneration of exhausted clay mineral sorbents in soil columns loaded with heavy metals. **Pedosphere**, v. 27, n. 3, p. 579-587, 2017.

RIBEIRO, J. A. S. **Cobre.** Balanço Mineral Brasileiro, 52 p, 2001.DNPM, Brasilia. Disponível em: < http://www.dnpm.gov.br/dnpm/paginas/balanco-mineral/arquivos/balanco-mineral-brasileiro-2001-cobre>. Acesso em 13 set. 2017.

ROCHA, D. F.; PORTO, M. F.; PACHECO, T.; LEROY, J. P. The map of conflicts related to environmental injustice and health in Brazil. **Sustainnability Science,** v. 13, n. 3, p. 709-719, 2018.

SCOLMEISTER, D. **Biodisponibilidade de metais pesados em solos do Rio Grande do Sul.** 1999. 78 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1999.

SHABANI, N.; SAYADI, M. H. Evaluation of heavy metals accumulation by two emergent macrophytes from the polluted soil: an experimental study. **The environmental**, v. 32, n. 1, p. 91–98, 2012.

SHEORAN, V.; SHEORAN, A. S.; POONIA, P. Factors affecting phytoextraction: a review. **Pedosphere**, v. 26, n. 2, p. 148-166, 2016.

SILVA, M. L. D. S.; VITTI, G. C. Fracionamento de metais pesados em solo contaminado antes e após o cultivo de arroz. **Quimica Nova**, v. 31, n. 6, p. 1385–1391, 2008.

SIZER, F. S.; WHITNEY, E. N. **Nutrição conceitos e controvérsias**. [tradução da 8 ed. Origianal, Oliveira... et. al.]. Barueri, SP: Manole, 2003. 800 p.

SPOSITO, G. **A química dos solos**. New York: Oxford University Press, 1989. 234 p.

SUJA, F.; RAHIM, F.; TAHA, M. R.; HAMBALI, N.; RAZALI, M. R.; KHALID, A.; HAMZAH, A. Effects of local microbial bioaugmentation and biostimulation on the bioremediation of total petroleum hydrocarbons (TPH) in crude oil contaminated soil based on laboratory and field observations. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 90, p. 115-122, 2014.

SUN, Y.; ZHOU, Q.; DIAO, C. Effects of cadmium and arsenic on growth and metal accumulation of Cd phyperaccumulator Solanum nigrum L. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 5, p. 1103-1110, 2008.

TAVARES, S. R. DE L. **Fitorremediação em solo e água de áreas contaminadas por metais pesados provenientes da disposição de resíduos perigosos**. 2009. 415 f. Tese (Doutorado em Pesquisa de Engenharia) - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2009.

TCHOUNWOU, P. B.; YEDJOU, C. G.; PATLOLLA, A. K.; SUTTON, D. J. **Heavy Metal Toxicity and the Environment**. In: Luch A. (eds). **Molecular, Clinical and Environmental Toxicology**. Experientia Supplementum, v. 101. Basel: Springer, 2012, p. 133-164.

TEIXEIRA, L. A. J.; BERTON, R. S.; COSCIONE, A. R.; SAES, L. A. Biosolids application on banana production: soil chemical properties and plant nutrition. **Applied and Environmental Soil Science**, v. 2011, p. 1–8, 2011.

TIWARI, J.; ANKIT.; SWETA.; KUMAR, S.; KORSTAD, J.; BAUDDH, K. Chapter 5 – Ecorestoration of polluted aquatic ecosystems through rhizofiltration. In: **Phytomanagement of Polluted Sites**. Elsevier, 2019, p. 179-201.

TOLEDO, M. C. M.; OLIVEIRA, S. M. B. DE.; MELFI, A. J. 2000. Intemperismo e Formação do Solo. In: TEIXEIRA W. TOLEDO M. C. M. DE, FAIRCHILD T. R., TAIOLI F. Decifrando a Terra. São Paulo: Oficina de Textos, 2000. p. 139-166.

TOMEI, M. C.; DAUGULIS, A. J. Ex situ bioremediation of contaminated soils: An overview of conventional an innovative technologies. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 43, n. 20, p. 2107-2139, 2013.

TRINDADE, A. DE O.; SOARES, L. O.; NETO, R. O.; SOUZA, L. E.; ABICHEQUER, L. A.; GONÇALVES, I. G.; CARON, F. Caracterização dos rejeitos das minas do Camaquã para reaproveitamento sustentável. **Revista Monografias Ambientais**, v. 14, p. 116–132, 2015.

UDDIN, M. K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 438–462, 2017.

USEPA. U. S. Environmental Protection Agency. **Introduction to Phytoremediation**. Cincinnati: 2000. 72 p.

VALUJEVA, K.; BURLAKOVS, J.; GRINFELDE, I.; PILECKA, J.; JANI, Y.; HOGLAND, W. Phytoremediation as tool for prevention of contaminant flow to Hydrological systems. **Rural and Environmental Engineering, Landscape Architecture**, v. 1, p-188-194, 2018.

VAN DER ENT, A.; BAKER, A. J. M., REEVES, R. D.; POLLARD, A. J.; SCHAT, H. Hyperaccumulators of metal and metalloid trace elements: facts and fiction. **Plant and Soil Dordrecht**, v. 362, p. 319–334, 2013.

VEIGEL, R.; DARDENE, M. A.. Paragênese e sucessão mineral nas diferentes etapas da evolução da mineralização Cu-Pb-Zn do Distrito de Camaquã, RS. **Revista Brasileira de Geociência**, v. 20, n. 1-4, p. 55-67, 1990.

VIDALI, M. Bioremediation, an overview. **Pure and Applied Chemistry**, v. 73, n. 7, p. 1163–1172, 2001.

VIERS, J.; GRANDE, J. A.; ZOUITEN, C.; FREYDIER, R.; MASBOU, J.; VALENTE, T.; TORRE, M. L.; DESTRIGNEVILLE, C.; POKROSVSKY, O. S. Are Cu isotopes a useful tool to trace metal sources and processes in acid mine drainage (AMD) context?. **Chemosphere**, v. 193, p. 1071-1079, 2018.

VINHAL-FREITAS, I. C.; MALDONADO, A. C. D.; ALVARENGA, C. B.; CAMARGO, R.; WENDLING, B. Adsorção e dessorção de metais no solo e coneficientes de isotermas de Freundlich e Langmuir. **Agropecuária Técnica**, v. 31, n. 2, p. 153–163, 2010.

VOUTSA, D.; GRIMANIS, A.; SAMARA, C. Trace elements in vegetables grow in an industrial area in relation to soil and air particulate matter. **Environment Pollution**, v. 94, p. 325-335, 1996.

WANG, L.; JI, B.; HU, Y.; LIU, R.; SUN, W. A review on in situ phytoremediation of mine tailings. **Chemosphere**, v. 184, p. 594–600, 2017.

WINEGARDNER, D. L. **An introduction to soils for environmental professionals**. Routledge CRC PRESS LLC: Florida, 1985, 288 p.

YIN, Z.; SUN, W.; HU, Y.; ZANG, C.; GUAN, Q.; WU, K. Evaluation of the possibility of copper recovery from tailings by flotation through bench-scale, commissioning, and industrial tests. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, n. 10, p. 1039-1048, 2018.

YUAN, X.; WANG, Y.; TANG, D.; ZHANG, X.; ZHANG, L.; ZHANG, H. Distribution and phytoavailability of potentially toxic metals in different fe/mg mine tailings. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 15, n. 11, p. 2-14, 2018.

YONG, R. N.; MOHAMED, A. M. O.; WARKENTIN, B. P. **Principles of contaminant transport in soils.** Amsterdam**:** Elsevier, 1992. 342 p.

YOON, J.; CAO, X.; ZHOU, Q.; MA, L. Q. Accumulation of Pb, Cu, and Zn in native plants growing on a contaminated Florida site. **Science of the Total Environment**, v. 368, n. 2-3, p. 456–464, 2006.

YU, T. R.; SUN, H. Y.; ZHANG, H. **Specific adsorption of cations**. In: Yu, T. R. (ed). Chemistry of variable charge soils. New York : Oxford University Press, 197. 140-174 p..

ZHANG, W-H.; HUANG, Z.; HE, L-Y.; SHENG, X-F. Assessment of bacterial communities and characterization of lead-resistant bacteria in the rhizosphere soils of metal-tolerant *Chenopodium ambrosioides* grown on lead–zinc mine tailings. **Chemosphere**, v. 87, n. 10, p. 1171–1178, 2012.

ZHUANG, X.; CHEN, J.; SHIM, H.; BAI, Z. New advances in plant growth promoting rhizobacteria for bioremediation. **Environment International**, v. 33, n. 3, p. 406–413, 2007.