

Fitominação de níquel em Portugal: estado atual e perspectivas futuras

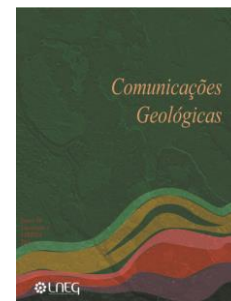
Nickel phytomining in Portugal: current status and future perspectives

A. R. A. Alves^{1*}, E. F. Silva¹, L. A. B. Novo¹

Recebido em 06/11/2019 / Aceite em 28/12/2019

Publicado online em julho de 2020

© 2020 LNEG – Laboratório Nacional de Energia e Geologia IP



Artigo original
Original article

Resumo: A fitominação consiste na utilização de plantas hiperacumuladoras para recuperação de metais valiosos. O elemento que apresenta maior potencial para a fitominação é o níquel, face à abundância de áreas ultramáficas e plantas que o hiperacumulam em todo o mundo. A implementação de um sistema de fitominação de níquel em Portugal, constitui uma hipótese viável devido à presença de complexos ultramáficos no país e à existência de uma espécie hiperacumuladora endémica, *Alyssum pintodasilvae*. Os estudos realizados em Portugal são escassos, contudo, sugerem que os maciços de Trás-os-Montes apresentam potencial para a implementação desta fitotecnologia, que pode servir como uma fonte de rendimento para a comunidade local.

Palavras-chave: fitominação, hiperacumuladora, níquel, *Alyssum pintodasilvae*, Portugal

Abstract: Phytomining consists in the use of hyperaccumulator plants for recovery of valuable metals. Due to the abundance of ultramafic areas and hyperaccumulators worldwide, nickel is the element that has the greatest potential for the development of phytomining. The implementation of a nickel phytomining system in Portugal constitutes a viable hypothesis due to the occurrence of ultramafic complexes in the country and the existence of an endemic hyperaccumulator species, *Alyssum pintodasilvae*. Phytomining-related studies in Portugal are scarce, however, they suggest that the Trás-os-Montes massifs exhibit potential for implementation of this plant-based technology, which can constitute a source of income for local communities.

Keywords: phytomining, hyperaccumulator, nickel, *Alyssum pintodasilvae*, Portugal

¹Laboratory of Experimental and Applied Phytotechnologies (LEAPH), GeoBioTec, Department of Geosciences, University of Aveiro, Portugal.

*Autor correspondente/Corresponding author: ana.rita.alves@ua.pt

1. Introdução

O declínio dos depósitos minerais de fácil acessibilidade e o aumento dos resíduos gerados pela atividade mineira, impulsionaram nas últimas décadas o desenvolvimento da fitominação (Sheoran *et al.* 2009; Giurco e Cooper, 2012). A fitominação consiste na utilização de plantas para recuperação de quantidades economicamente rentáveis de metais, provenientes de solos mineralizados ou contaminados (Brooks *et al.*, 1998). As plantas utilizadas, correspondem a flora que desenvolveu mecanismos ao longo de milhares de anos de evolução, que lhes permite acumular quantidades excecionais de metais nas suas partes aéreas (Whiting *et al.*, 2002). Estas

plantas, designadas hiperacumuladoras, prosperam em substratos ricos em metais, pouco propícios ao crescimento de plantas comuns. Em 2015, surgiu o conceito de agrominação (variante da fitominação), definido como um tipo alternativo de agricultura baseada no cultivo de hiperacumuladoras para obtenção de metais, proporcionando uma fonte de rendimento a comunidades locais (van der Ent *et al.*, 2015). A fitominação é um método sustentável, não destrutivo, de baixo custo, esteticamente agradável e com elevada aceitação por parte da comunidade e órgãos governamentais (Sheoran *et al.*, 2009). Tendo como base os preços dos metais no mercado, o número de espécies hiperacumuladoras e as extensas áreas de solos derivados de rochas ultramáficas, a fitominação de níquel (Ni) parece ser promissora, com o potencial de ser muito rentável (Anderson *et al.*, 1999; Nkrumah *et al.*, 2016).

1.1. Hiperacumulação

O termo hiperacumuladora foi utilizado pela primeira vez em 1976, em referência à árvore *Pycnantha acuminata*, da Nova Caledónia (Jaffré *et al.*, 1976). Em 1977, Brooks *et al.*, usaram este termo para descrever uma acumulação de Ni superior a 1000 mg kg⁻¹ nas folhas secas (Brooks *et al.*, 1977). Em 1992, Reeves reformulou esta definição, afirmando que essa concentração deveria ser observada nas partes aéreas, de pelo menos um exemplar a crescer no seu ambiente natural (Reeves, 1992). Clarificou desta forma, que as espécies que acumulam grandes concentrações apenas em ambientes artificiais, não são consideradas hiperacumuladoras (van der Ent *et al.*, 2013). Van der Ent *et al.* (2013), propuseram que, para uma espécie ser hiperacumuladora os limiares de acumulação teriam de ser, pelo menos, uma ordem de magnitude superior, comparativamente às espécies que também habitam solos metalíferos. Tendo isto como base, foram definidos os limiares de hiperacumulação para os vários metais, sendo que, atualmente, o *Global Hyperaccumulator Database* contém registo de 721 espécies, que hiperacumulam metais como, cobalto (Co), crómio (Cr), Ni, manganês (Mn) e zinco (Zn), só para citar alguns (Reeves *et al.* 2018).

1.2. Hiperacumuladoras de Ni

A primeira descoberta de uma hiperacumuladora de Ni foi feita em 1948, com a espécie *Alyssum bertolonii*, na Itália (Minguzzi e

Vergnano 1948). Atualmente, das espécies hiperacumuladoras identificadas, 523 hiperacumulam Ni, perfazendo cerca de 70% de todas as hiperacumuladoras conhecidas (Reeves *et al.*, 2018). Estas refletem a distribuição dos solos derivados da meteorização de rochas ultramáficas (solos ultramáficos), de onde extraem o metal, os quais cobrem aproximadamente 1% da superfície terrestre (Kidd *et al.*, 2018). Assim, as hiperacumuladoras de Ni encontram-se amplamente distribuídas, contudo, não uniformemente, sendo principalmente encontradas na região Mediterrânica e zonas tropicais (Reeves *et al.*, 2018). Em Portugal, são representadas por uma espécie endémica no nordeste do país.

1.3. Estado da arte da fitominação de Ni

O primeiro estudo de fitominação foi realizado em 1995, com a hiperacumuladora *Streptanthus polygaloides*, da Califórnia (Nicks e Chambers 1995). Os resultados demonstraram que a planta apresenta uma concentração média de Ni nas partes aéreas de 5300 mg kg⁻¹ e produz 4,8 tons ha⁻¹ de biomassa. Foi sugerido que após a otimização da cultura a partir da seleção de espécimes, o Ni acumulado poderia atingir os 10000 mg kg⁻¹ e a biomassa 10 tons ha⁻¹. Numa perspetiva económica, a plantação produziria um retorno de 382 US\$ e caso a energia de incineração da biomassa fosse aproveitada teria um lucro adicional de 131 US\$ (Novo *et al.*, 2017).

Em 2003, um estudo com espécies do género *Alyssum* mostrou uma concentração máxima de Ni nas partes aéreas de 22000 mg kg⁻¹ e um rendimento em biomassa de 20 ton ha⁻¹ (Li *et al.*, 2003). Os autores previram uma extração em Ni de 400 kg ha⁻¹, que equivaleria a um lucro de 1749 US\$ após a dedução dos custos de produção, aluguer do terreno, aquisição de licenças e recuperação do metal.

Em 2015, um trabalho realizado com a espécie *Alyssum murale* na Albânia, avaliou a influência da densidade das plantas na fitominação (Bani *et al.*, 2015). Foram testadas as densidades 1, 4 e 6 plantas por m², sendo que a densidade de 4 apresentou os melhores resultados, com um rendimento em biomassa de 10 ton ha⁻¹ e uma produção de Ni de 112 kg ha⁻¹. Tendo em conta o preço do Ni no mercado em 2015 estes valores resultariam em 1059 US\$.

Mais atualmente, foi realizado um estudo que avaliou as propriedades químicas dos solos ultramáficos da Malásia e o potencial da espécie *Phyllanthus rufuschaneyi* para a implementação de um sistema de agromineração (Nkrumah *et al.*, 2019). Foi concluído que o solo apresenta elevadas concentrações de Ni (mais de 2000 mg kg⁻¹), na sua maioria biodisponível. A planta acumula muito Ni nas partes aéreas (>2% peso), existindo um grande potencial económico no estabelecimento de um sistema de agromineração em grande escala nesta zona.

Uma operação de fitominação de Ni (Fig. 1), é constituída por várias etapas, que vão desde o cultivo de hiperacumuladoras à transformação da biomassa para obtenção de um produto final com valor no mercado (Kidd *et al.*, 2018). Inicialmente, é selecionada uma área ultramáfica com uma topografia adequada e uma espécie hiperacumuladora, preferencialmente nativa, sendo que, desta forma, está adaptada às condições edáficas, evitando também a introdução de espécies potencialmente invasoras (Baker, 1999; Nkrumah *et al.*, 2016). Para que o rendimento na acumulação de Ni e na produção de biomassa seja otimizado, podem ser aplicadas práticas agrícolas de gestão do solo e das plantas, tais como, aplicação de regimes de fertilização e controlo de ervas (Nkrumah *et al.*, 2016; Novo *et al.*, 2017). Quando as hiperacumuladoras atingem o máximo de produção de biomassa, ou exibem sintomas de decaimento é realizada a colheita, que é

seguida pela incineração (remove a matéria orgânica e concentra o Ni) (Novo *et al.*, 2017). Nesta fase, para incrementar a rentabilidade económica do processo é oportuno que a energia resultante da combustão seja recuperada (Nkrumah *et al.*, 2016). Por fim, a cinza é sujeita a processos hidrometalúrgicos, dos quais são obtidos compostos à base de Ni com valor no mercado (Simonnot *et al.*, 2018).

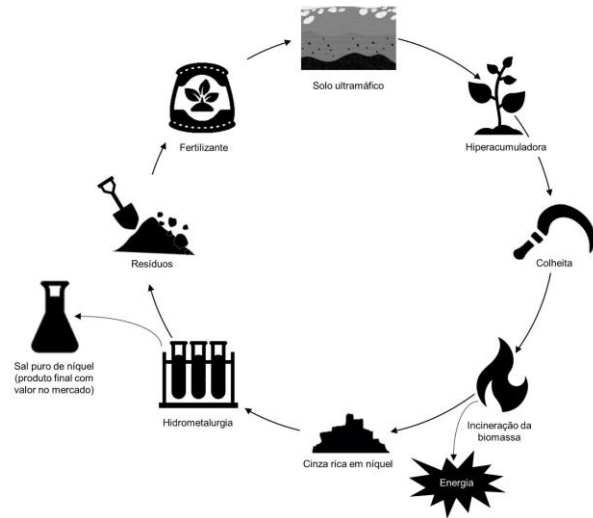


Figura 1. Processo da fitominação de níquel.

Figure 1. Nickel phytomining process.

1.4. Fitominação de Ni em Portugal

A implementação de sistemas de fitominação de Ni em Portugal constitui uma hipótese devido à existência de áreas ultramáficas no país e de uma espécie hiperacumuladora. Em Portugal, as áreas ultramáficas estão situadas na região de Trás-os-Montes e cobrem cerca de 80 km² (Freitas *et al.*, 2004). A espécie hiperacumuladora, *Alyssum serpyllifolium* subsp. *lusitanicum* T. R. Dudley e P. Silva, também conhecida como *Alyssum pintodasilvae* (Fig. 2), é endémica aos solos ultramáficos da região, particularmente aos maciços de Bragança e Morais (Dudley, 1986; 1967).



Figura 2. Espécie hiperacumuladora *Alyssum pintodasilvae*.

Figure 2. Hyperaccumulator species *Alyssum pintodasilvae*.

2. Enquadramento geográfico e geológico da área de estudo

Os maciços de Bragança e Morais estão localizados no nordeste de Portugal e pertencem ao distrito de Bragança. O maciço de Bragança localiza-se a norte, próximo da fronteira Portugal-

Espanha, nos concelhos de Bragança e Vinhais, e o maciço de Morais está localizado mais a sul, no concelho de Macedo de Cavaleiros.

Do ponto de vista geológico os maciços estão inseridos na Zona Galiza Trás-os-Montes (ZGTM) que é constituída por quatro unidades tectono-estratigráficas: o complexo parautoctone, complexo alóctone inferior, complexo ofiolítico (CO) e o complexo alóctone superior (CAS) (Ribeiro *et al.*, 1990). Os maciços de Bragança e Morais são essencialmente constituídos por rochas do CO e CAS (Fig. 3). O CO é constituído, do topo para a base por anfibolitos, complexo de diques, gabros e rochas ultramáficas serpentinizadas e está mais bem representado no maciço de Morais (Pin *et al.*, 2006; Pereira, 2011). O CAS é essencialmente constituído por peridotitos, intrusões máficas e ultramáficas, granulitos máficos, metassedimentos e corpos ortognaissicos (Ribeiro *et al.*, 1990; Marques, 2011). Atualmente, é aceite que o CO deriva de fragmentos de crosta oceânica e o CAS de crosta continental superior e do manto, que foram gerados em ambientes geodinâmicos diferentes e subsequentemente obductados e incorporados no cinturão orogénico durante a colisão Varisca (Ribeiro *et al.*, 1990).

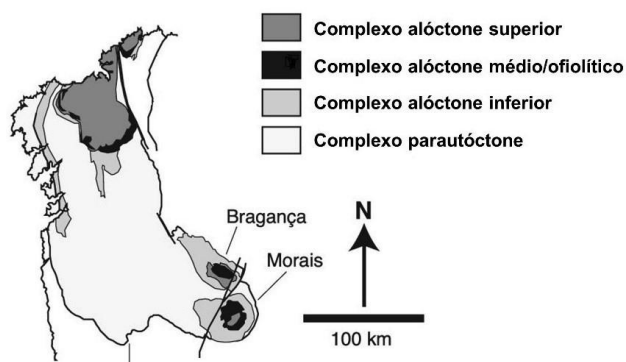


Figura 3. Complexos que constituem a Zona Galiza Trás-os-Montes (adaptado de Pin *et al.*, 2006).

Figure 3. Complexes forming the Galicia Trás-os-Montes Zone (adapted from Pin *et al.*, 2006).

O clima da região corresponde ao típico clima Mediterrâneo marcado por verões secos e invernos frios (Sequeira *et al.*, 2010). O maciço de Bragança encontra-se a uma altitude que varia entre os 600 a 1060 m, com uma temperatura média anual de 12,8 °C e uma média de precipitação anual de 619 mm (Rivas-Martínez *et al.*, 2011). O maciço de Morais está a uma altitude entre os 300 a 900 m, com uma temperatura média anual de 14,6 °C e precipitação de 506 mm (Rivas-Martínez *et al.*, 2011). Os solos do maciço de Bragança são essencialmente classificados como leptossolos rochosos, e os de Morais como luvissolos crómicos e/ou vérticos, rochosos (Morais *et al.*, 2015; Sequeira, 2011).

As condições ecológicas características dos maciços de Bragança e Morais fazem com que exista nestas zonas uma grande diversidade de espécies endémicas de plantas (Kruckeberg, 1986). A toxicidade dos solos, que está associada à sua suscetibilidade à erosão e a uma evolução lenta dos mesmos, tem como consequência a baixa produtividade de cobertura arbórea nos maciços, sendo substituída essencialmente por espécies arbustivas (Morais *et al.*, 2015).

3. Perspetivas para a fitominação em Portugal

Ainda não foram realizados muitos estudos no âmbito da fitominação de Ni em Portugal, contudo, os trabalhos dos quais

temos conhecimento, sugerem que existe potencial para a implementação destes sistemas.

Em 1970, num estudo realizado com a espécie *A. pintodasilvae* de Trás-os-Montes, foram obtidas concentrações de Ni no caule e nas folhas secas de 3210 e 5160 mg kg⁻¹, respetivamente (Pinto da Silva, 1970).

Em 2006, foram analisadas as características de solos e metais acumulados por plantas (entre elas, *A. pintodasilvae*), recolhidos em localizações distintas desde Bragança a Vinhais (Díez Lázaro *et al.*, 2006). Os solos ultramáficos apresentaram valores de pH de aproximadamente 6 e uma baixa razão cálcio-magnésio (Ca:Mg).

A concentração total de Ni e Cr obtida nos solos foi de 963 e 1277 mg kg⁻¹, respetivamente. A concentração máxima de Ni nas folhas de *A. pintodasilvae* foi de 31200 mg kg⁻¹.

Em 2011, foi estudada a especiação do Ni na seiva xilémica de *A. pintodasilvae* (Alves *et al.*, 2011a). Concluiu-se que o Ni é transportado sobretudo na forma de catião livre hidratado (cerca de 70%) e complexado com ácidos carboxílicos (principalmente com o ácido cítrico). Determinaram ainda que os ácidos oxálico, málico, malónico e aspártico complexam menos de 13% do Ni total. Nesse mesmo ano, foram analisadas as características físico-químicas dos solos ultramáficos do maciço de Morais e comparadas com as características de solos adjacentes não ultramáficos (Alves *et al.*, 2011b). Os resultados obtidos mostram que os solos ultramáficos de Morais apresentam um pH que varia entre os 6,5 e 7,5, um baixo conteúdo em matéria orgânica e uma concentração em Ni de aproximadamente 3000 mg kg⁻¹. As concentrações de Cr, Fe, Mg e Mn foram significativamente superiores nos solos ultramáficos, enquanto que as concentrações de Ca foram significativamente inferiores em relação aos solos adjacentes.

Em 2015, Morais *et al.*, avaliaram o rendimento da espécie *A. pintodasilvae* em ambos os maciços (Morais *et al.*, 2015). Os resultados mostram uma concentração de Ni nas partes aéreas de 3405 e 4008 mg kg⁻¹ para os exemplares a crescer no maciço de Bragança e Morais, respetivamente. Com base nos resultados obtidos a partir das amostras recolhidas, os autores sugerem que a produção média de biomassa corresponderia a 8,1 ton ha⁻¹ e 6,3 ton ha⁻¹ para os maciços de Bragança e Morais, respetivamente. Em consequência, o rendimento obtido a partir do Ni recuperado seria de 506 US\$ e 512 US\$. O estudo foi realizado em condições naturais, ou seja, é esperado que após implementação de práticas agrícolas adequadas, os lucros sejam superiores. Foi ainda constatado que o maciço de Bragança possui concentrações superiores de Ni e Co e concentrações menores de Cr, comparativamente a Morais. Foi observada uma maior biodisponibilidade de Ni no maciço de Bragança.

Em 2019, realizou-se um estudo para determinar as concentrações de Ni nos solos e o rendimento da espécie *A. pintodasilvae* em vários locais ao longo do maciço de Morais (Alves *et al.*, 2019). As concentrações de Ni obtidas nos solos variaram entre os 721 e 2092 mg kg⁻¹ e a concentração máxima de Ni obtida nas folhas da planta foi de 9545 mg kg⁻¹. Verificou-se ainda uma grande concentração de Ni acumulada nas flores. A quantidade coletável máxima de Ni por planta foi de 95,56 mg.

4. Conclusão

A fitominação é uma tecnologia “verde”, sendo crucial o estudo de áreas ultramáficas e hiperacumuladoras para implementação destes sistemas. Em Portugal, o cultivo da espécie *A. pintodasilvae* nos solos pouco férteis dos maciços de Bragança e Morais, poderia gerar um rendimento adicional aos agricultores locais, contudo, os trabalhos realizados nestas zonas

focaram-se apenas na determinação das características físico-químicas dos solos e nas concentrações de Ni acumuladas pela planta. São importantes trabalhos futuros, em particular a realização de estudos em campo e testar o rendimento da espécie com a aplicação de diferentes práticas agrícolas, nomeadamente, regimes de fertilização, aplicação de matéria orgânica, densidade de plantas, entre outros, de forma a incrementar a produção em biomassa e acumulação de Ni e, consequentemente, o rendimento económico.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) pelo apoio prestado (UID/GEO/04035/2019).

Referências

- Alves, A. R. A., Silva, E. F., Novo, L. A. B., 2019. Morais Ultramafic Complex: A Survey towards Nickel Phytomining. *Resources*, **8**: 144. DOI: 10.3390/resources8030144.
- Alves, S., Nabais, C., Simões Gonçalves, M. de L., Correia Dos Santos, M. M., 2011a. Nickel speciation in the xylem sap of the hyperaccumulator *Alyssum serpyllifolium* ssp. *lusitanicum* growing on serpentine soils of northeast Portugal. *J. Plant Physiol.*, **168**: 1715-1722. DOI: 10.1016/j.jplph.2011.04.004.
- Alves, S., Trancoso, M. A., Gonçalves, M. de L. S., Correia dos Santos, M. M., 2011b. A nickel availability study in serpentinised areas of Portugal. *Geoderma*, **164**: 155-163. DOI: 10.1016/j.geoderma.2011.05.019.
- Anderson, C. W. N., Brooks, R. R., Chiarucci, A., LaCoste, C. J., Leblanc, M., Robinson, B. H., Simcock, R., Stewart, R. B., 1999. Phytomining for nickel, thallium and gold. *J. Geochemical Explor.* **67**: 407-415. DOI: 10.1016/S0375-6742(99)00055-2.
- Baker, A. J. M., 1999. Revegetation of asbestos mine wastes. In: Marras, A. (Ed.), *ECO-TEC: Architecture of the In-Between - Book 3*. Princeton Architectural Press, New York, 118-125.
- Bani, A., Echevarria, G., Zhang, X., Benizri, E., Laubie, B., Morel, J. L., Simonnot, M.O., 2015. The effect of plant density in nickel-phytomining field experiments with *Alyssum murale* in Albania. *Aust. J. Bot.*, **63**: 72. DOI: 10.1071/BT14285.
- Brooks, R. R., Chambers, M. F., Nicks, L. J., Robinson, B. H., 1998. Phytomining. *Trends Plant Sci.*, **3**: 359-362.
- Brooks, R. R., Lee, J., Reeves, R., Jaffre, T., 1977. Detection of nickeliferous rocks by analysis of herbarium specimens of indicator plants. *J. Geochemical Explor.*, **7**: 49-57. DOI: 10.1016/0375-6742(77)90074-7.
- Díez Lázaro, J., Kidd, P. S., Monterroso Martínez, C., 2006. A phytochemical study of the Trás-os-Montes region (NE Portugal): Possible species for plant-based soil remediation technologies. *Sci. Total Environ.*, **354**: 265-277. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2005.01.001.
- Dudley, T. R., 1967. A new Portuguese subspecies of *Alyssum serpyllifolium* Desfontaines. *Agron. Lusit.*, **28**: 69-76.
- Dudley, T. R., 1986. A new nickelophilous species of *Alyssum* (Cruciferae) from Portugal: *Alyssum pintodasilvae*. *T. R. Dudley. Feddes Repert.*, **97**: 135-138.
- Freitas, H., Prasad, M. N. V., Pratas, J., 2004. Analysis of serpentinophytes from north-east of Portugal for trace metal accumulation-relevance to the management of mine environment. *Chemosphere*, **54**: 1625-1642. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2003.09.045.
- Giurco, D., Cooper, C., 2012. Mining and sustainability: asking the right questions. *Miner. Eng.*, **29**: 3-12. DOI: 10.1016/j.mineng.2012.01.006.
- Jaffré, T., Brooks, R., Lee, J., Reeves, R. D., 1976. *Sebertia acuminata*: A Hyperaccumulator of Nickel from New Caledonia. *Science*, **193**: 579-580. DOI: 10.1126/science.193.4253.579.
- Kidd, P. S., Bani, A., Benizri, E., Gonnelli, C., Hazotte, C., Kisser, J., Konstantinou, M., Kuppens, T., Kyrkas, D., Laubie, B., Malina, R., Morel, J. -L., Olcay, H., Pardo, T., Pons, M.-N., Prieto-Fernández, Á., Puschenreiter, M., Quintela-Sabaris, C., Ridard, C., Rodríguez-Garrido, B., Rosenkranz, T., Rozpádek, P., Saad, R., Selvi, F., Simonnot, M.-O., Tognacchini, A., Turnau, K., Ważny, R., Witters, N., Echevarria, G., 2018. Developing Sustainable Agromining Systems in Agricultural Ultramafic Soils for Nickel Recovery. *Front. Environ. Sci.*, **6**: 44. DOI: 10.3389/fenvs.2018.00044.
- Krückeberg, A. R., 1986. An Essay: The Stimulus of Unusual Geologies for Plant Speciation. *Syst. Bot.*, **11**: 455. DOI: 10.2307/2419082.
- Li, Y., Chaney, R., Brewer, E., Roseberg, R., Angle, J. S., Baker, A., Reeves, R., Nelkin, J., 2003. Development of a technology for commercial phytoextraction of nickel: economic and technical considerations. *Plant Soil*, **249**: 107-115.
- Marques, F. O., 2011. Geology of the ultramafic area of the Trás-os-Montes. Geology of the Bragança massif. In: Asensi, A., Aguiar, C., Sánchez-Mata, D., Henriques, T. M. (Eds.), *Flora and vegetation of Iberian ultramafics. Excursion guide*, 22-24.
- Minguzzi, C., Vergnano, O., 1948. Il contenuto di nichel nelle ceneri di *Alyssum bertolonii*. *Atti della Soc. Toscana di Sci. Nat.*, **A55**: 49-77.
- Morais, I., Campos, J. S., Favas, P. J. C., Pratas, J., Pita, F., Prasad, M. N. V., 2015. Nickel accumulation by *Alyssum serpyllifolium* subsp. *lusitanicum* (Brassicaceae) from serpentine soils of Bragança and Morais (Portugal) ultramafic massifs: plant-soil relationships and prospects for phytomining. *Aust. J. Bot.*, **63**: 17. DOI: 10.1071/BT14245.
- Nicks, L. J., Chambers, M. F., 1995. *Farming for metals. Min. Environ. Manag.*, **3**: 15-18.
- Nkrumah, P. N., Baker, A. J. M., Chaney, R. L., Erskine, P. D., Echevarria, G., Morel, J. L., van der Ent, A., 2016. Current status and challenges in developing nickel phytomining: an agronomic perspective. *Plant Soil*, **406**: 55-69. DOI: 10.1007/s11104-016-2859-4.
- Nkrumah, P. N., Tisserand, R., Chaney, R. L., Baker, A. J. M., Morel, J. L., Goudon, R., Erskine, P. D., Echevarria, G., van der Ent, A., 2019. The first tropical 'metal farm': Some perspectives from field and pot experiments. *J. Geochemical Explor.*, **198**: 114-122. DOI: 10.1016/j.gexplo.2018.12.003.
- Novo, L. A. B., Castro, P. M. L., Alvarenga, P., da Silva, E. F., 2017. Phytomining of Rare and Valuable Metals. In: Ansari, A. A., Gill, S. S., Gill, R., R. Lanza, G., Newman, L. (Eds.), *Phytoremediation*. Springer International Publishing, Cham, 469-486. DOI: 10.1007/978-3-319-52381-1_18.
- Pereira, E., 2011. Geology of the ultramafic area of the Trás-os-Montes. Morais massif. In: Asensi, A., Aguiar, C., Sánchez-Mata, D., Henriques, T. M. (Eds.), *Flora and vegetation of Iberian ultramafics. Excursion guide*, 18-21.
- Pin, C., Paquette, J. L., Ábalos, B., Santos, F. J., Gil Iburguchi, J. I., 2006. Composite origin of an early Variscan transported suture: Ophiolitic units of the Morais Nappe Complex (north Portugal). *Tectonics*, **25** (TC5001): 1-19. DOI: 10.1029/2006TC001971.
- Pinto da Silva, A. R., 1970. A flora e a vegetação das áreas ultrabásicas do nordeste transmontano. *Agron. Lusit.*, **30**: 175-364.
- Reeves, R. D., 1992. Hyperaccumulation of nickel by serpentine plants. In: Baker, A. J. M., Proctor, J., Reeves, R. D. (Eds.) *The vegetation of ultramafic (serpentine) soils*. Intercept, Andover, UK, 253-277.
- Reeves, R. D., Baker, A. J. M., Jaffré, T., Erskine, P. D., Echevarria, G., van der Ent, A., 2018. *A global database for plants that hyperaccumulate metal and metalloids trace elements*. *New Phytol.*, **218**: 407-411. DOI: 10.1111/nph.14907.
- Ribeiro, A., Quesada, C., Dallmeyer, R. D., 1990. Geodynamic evolution of the Iberian Massif. In: Dallmeyer, R. D., Martínez-García, E. (Eds.), *Pre-Mesozoic Geology of Iberia*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 397-410.
- Rivas-Martínez, S., Rivas Sáenz, S., Penas, A., 2011. Worldwide bioclimatic classification system. *Glob. Geobot.*, **1**: 1-638.
- Sequeira, E., Aguiar, C., Meireles, C., 2010. *Natural Heritage from East to West, Natural Heritage from East to West: Case Studies from 6 EU Countries*. Springer, Berlin, Heidelberg, DOI: 10.1007/978-3-642-01577-9.
- Sequeira, E. M., 2011. *Soils, Flora and vegetation of Iberian ultramafics. Excursion guide*. Instituto Politécnico de Bragança and Universidade de Coimbra: Bragança, Coimbra, Portugal.
- Sheoran, V., Sheoran, A. S., Poonia, P., 2009. Phytomining: A review. *Miner. Eng.*, **22**: 1007-1019. DOI: 10.1016/j.mineng.2009.04.001.
- Simonnot, M. O., Vaughan, J., Laubie, B., 2018. *Processing of bio-ore to products*. In: van der Ent, A., Echevarria, G., Baker, A. J. M., Morel, J. L. (Eds.), *Agromining: Farming for Metals: Extracting Unconventional Resources Using Plants*, Cham: Springer International Publishing, 39-52.

- van der Ent, A., Baker, A. J. M., Reeves, R. D., Chaney, R. L., Anderson, C. W. N., Meech, J. A., Erskine, P. D., Simonnot, M. -O., Vaughan, J., Morel, J. L., Echevarria, G., Fogliani, B., Rongliang, Q., Mulligan, D. R., 2015. Agromining: Farming for Metals in the Future?. *Environ. Sci. Technol.*, **49**(8): 4773-4780. DOI: 10.1021/es506031u.
- van der Ent, A., Baker, A. J. M., Reeves, R. D., Pollard, A. J., Schat, H., 2013. Hyperaccumulators of metal and metalloid trace elements: Facts and fiction. *Plant Soil*, **362**: 319-334. DOI: 10.1007/s11104-012-1287-3.
- Whiting, S. N., Reeves, R. D., Baker, A. J. M., 2002. Mining, metallophytes and land reclamation. *Min. Environ. Manag.* 11-16.