

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO UNIVERSITÁRIO NORTE DO ESPÍRITO SANTO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRICULTURA TROPICAL**

**AMANDA DUIM FERREIRA**

**FITORREMEDIÇÃO DE BÁRIO EM AMBIENTE  
ALAGADO: ALTERAÇÕES ELETROQUÍMICAS,  
REDUÇÃO DE BARITA E DINÂMICA DE ABSORÇÃO  
E TRANSLOCAÇÃO EM MACRÓFITAS**

**São Mateus – ES  
Fevereiro de 2019**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO UNIVERSITÁRIO NORTE DO ESPÍRITO SANTO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRICULTURA TROPICAL**

**FITORREMEDIÇÃO DE BÁRIO EM AMBIENTE  
ALAGADO: ALTERAÇÕES ELETROQUÍMICAS,  
REDUÇÃO DE BARITA E DINÂMICA DE ABSORÇÃO  
E TRANSLOCAÇÃO EM MACRÓFITAS**

**AMANDA DUIM FERREIRA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agricultura Tropical, para obtenção do título de mestre em Agricultura Tropical.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Ribeiro Pires

**São Mateus – ES  
Fevereiro de 2019**

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de  
Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

---

F383f Ferreira, Amanda Duim, 1994-  
Fitorremediação de bário em ambiente alagado: alterações  
eletroquímicas, redução de barita e dinâmica de absorção e  
translocação em macrófitas / Amanda Duim Ferreira. - 2019.  
72 f. : il.

Orientador: Fábio Ribeiro Pires.

Coorientadores: Fernando Barboza Egreja Filho, Robson  
Bonomo.

Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical) -  
Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Universitário  
Norte do Espírito Santo.

1. Fitorremediação. 2. Bário. I. Pires, Fábio Ribeiro. II.  
Egreja Filho, Fernando Barboza. III. Bonomo, Robson. IV.  
Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Universitário  
Norte do Espírito Santo. V. Título.

CDU: 63

---

AMANDA DUIM FERREIRA

**FITORREMEDIAÇÃO DE BÁRIO EM AMBIENTE ALAGADO:  
ALTERAÇÕES ELETROQUÍMICAS, REDUÇÃO DE BARITA E  
DINÂMICA DE ABSORÇÃO E TRANSLOCAÇÃO EM MACRÓFITAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agricultura Tropical da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Agricultura Tropical.

Aprovada em 1º de fevereiro de 2019.

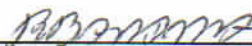
**COMISSÃO EXAMINADORA**



Prof. Dr. Fábio Ribeiro Pires  
Universidade Federal do Espírito Santo  
Orientador



Prof. Dr. Fernando Barboza Egreja  
Filho  
Universidade Federal de Minas Gerais  
Coorientador



Prof. Dr. Robson Bonomo  
Universidade Federal do Espírito Santo  
Coorientador



Prof. Dr. Diego Barcellos  
Universidade de São Paulo

“Olhe para o futuro, se lembre do passado.  
Vidas e sonhos dentro de um planeta,  
que precisa de cuidado.”

Esperança - Renato Casanova

Ao amigo, professor e primeiro orientador, Carlos José Coelho dos Santos, Casé (*in memoriam*), por incentivar meu interesse na ciência, pela inspiração na vida acadêmica e pelo exemplo a ser seguido na vida profissional.

**Dedico**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus, luz no caminho, força e inspiração, sem Ele nada seria possível.

Aos meus pais, Andreia e Antonio, pelos ensinamentos de vida, amor e amparo incondicionais. Às minhas irmãs, Mariana e Isabel, pela amizade, carinho e apoio durante toda essa caminhada.

Aos meus avós, Leda (*in memoriam*) e José (*in memoriam*), que me criaram com amor e dedicação, e à minha avó Eva pelo exemplo de vida a ser seguido.

Ao meu companheiro, Douglas, pela amizade, amor e apoio em toda e qualquer circunstância.

Ao amigo e professor Fábio, pela orientação, por acreditar no meu potencial e incentivar meu desenvolvimento profissional e pessoal.

Ao meu coorientador Fernando Barbosa Egreja Filho, por me incentivar a pensar criticamente e ser criteriosa, pelos ensinamentos e suporte.

À equipe do Laboratório de Fitorremediação, em especial João Madalão, Letícia, Raquel, Kerwin e Gabriel, pela ajuda na condução dos trabalhos e pela amizade.

Aos amigos Cássio, Raquel Ramos, Jaqueline Orlandi Paris, Bruna Lara Alvarenga, Jéssica Dalazen, Andreia Morais e Juan Ricardo Rocha pelo apoio e amizade.

À Petrobras e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Tecnológico e Científico pelo financiamento da pesquisa.

À Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), ao Centro Universitário Norte do Espírito Santo (CEUNES) e ao Programa de Pós-Graduação em Agricultura Tropical (PPGAT), pela oportunidade de realização do curso de mestrado.

A todos que, de alguma forma, contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Muito Obrigada!

## BIOGRAFIA

Amanda Duim Ferreira, filha de Andreia Duim Ferreira e Antonio da Silva Ferreira, nasceu no dia 11 de junho de 1994, na cidade de Vila Velha, Espírito Santo.

Em março de 2009 iniciou o curso de Técnico em Agroindústria no Instituto Federal do Espírito Santo, Campus Alegre, durante o qual teve o primeiro contato com a pesquisa através do programa de iniciação científica, PIBIC – júnior. Em dezembro de 2011, concluiu o curso técnico concomitante ao ensino médio.

No ano de 2013 ingressou no curso de Agronomia da Universidade Federal do Espírito Santo, Campus São Mateus.

Graduou-se em Agronomia, em janeiro de 2017, pela Universidade Federal do Espírito Santo - UFES.

Nesta mesma Instituição, iniciou o mestrado no Programa de Pós-Graduação em Agricultura Tropical, em março de 2017, sob orientação do professor Dr. Fábio Ribeiro Pires.

Em novembro de 2018 foi aprovada no Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz – Universidade de São Paulo, na linha de pesquisa Geoquímica do Solo.



## SUMÁRIO

RESUMO.....	ix
ABSTRACT .....	xi
1. CAPÍTULOS.....	1
1.1 ALTERAÇÕES ELETROQUÍMICAS EM SOLOS ALAGADOS E REDUÇÃO DO SULFATO DE BÁRIO: INFLUÊNCIA DA VEGETAÇÃO .....	2
Resumo .....	2
Abstract.....	4
1. Introdução .....	5
2. Material e métodos .....	6
2.1 Coleta e caracterização do solo e coleta do material vegetal .....	6
2.2 Delineamento experimental e procedimentos .....	7
2.3 Avaliações e análises.....	8
2.4 Cálculos e análises estatísticas .....	9
3. Resultados.....	11
3.1 Alterações eletroquímicas semanais.....	11
3.2 Teores trocáveis no solo .....	13
3.3 Produção de matéria seca, absorção e acúmulo pelas plantas e fator de translocação.....	15
3.4 Correlação entre as variáveis.....	17
4. Discussão .....	20
4.1 Alterações eletroquímicas semanais.....	20
4.2 Teores trocáveis no solo .....	21
4.3 Produção de matéria seca, absorção e acúmulo pelas plantas e fator de translocação.....	22
5. Conclusões .....	24
6. Referências.....	24

1.2 FITORREMEDIAÇÃO EM AMBIENTES ALAGADOS: DINÂMICA DA ABSORÇÃO E TRANSLOCAÇÃO DE BÁRIO POR <i>Eleocharis acutangula</i> .....	30
Resumo .....	30
Abstract.....	32
1. Introdução .....	33
2. Material e métodos .....	34
2.1. Coleta do solo e caracterização .....	34
2.2. Tratamentos, design experimental e procedimentos.....	34
2.3. Avaliações e análises.....	35
2.4. Fatores de remoção, translocação e acúmulo de bário.....	36
2.5. Verificação da qualidade analítica dos resultados e análise estatística .....	37
3. Resultados.....	37
3.1. Matéria seca, teor e fitoextração de Ba.....	37
3.2. Eficiência de extração e de translocação .....	39
3.3 Teor de Ba lábil e balanço de massa .....	40
3.4 Correlações entre as variáveis analisadas .....	42
4. Discussão .....	45
4.1 Matéria seca, teor de bário e fitoextração .....	45
4.2 Eficiência de remoção e translocação.....	49
4.3 Teor de Ba no solo e balanço de massa .....	51
5. Conclusões .....	52
6. Referencias.....	53
ANEXO I.....	58

## RESUMO

FERREIRA, Amanda Duim; M.Sc.; Universidade Federal do Espírito Santo; Fevereiro de 2019; **Fitorremediação de bário em ambiente alagado: alterações eletroquímicas, redução de barita e dinâmica de absorção e translocação em macrófitas**; Orientador: Fábio Ribeiro Pires. Coorientadores: Fernando Barboza Egreja Filho e Robson Bonomo.

Macrófitas são plantas amplamente utilizadas no tratamento de águas residuárias e possuem grande potencial para remediação de solos alagados, considerando-se que desenvolveram mecanismos para sobreviverem em ambientes anóxicos. A perda radial de oxigênio é um destes mecanismos que pode influenciar o equilíbrio redox da matriz do solo e de elementos potencialmente tóxicos, podendo afetar a absorção desses últimos pelas plantas. Muitas técnicas têm sido propostas para aumentar a fitoextração de metais por macrófitas, no entanto, o conhecimento de períodos de máxima absorção e translocação é essencial e é uma lacuna no gerenciamento da fitorremediação. O sulfato de bário, devido a sua baixa solubilidade, possui baixo grau de toxicidade. Porém, em condições anóxicas é reduzido a sulfeto e o bário pode ser disponibilizado à toda a cadeia trófica, gerando riscos. Para avaliar as relações solo-plantas durante a fitorremediação de bário a partir de solos alagados, dois experimentos foram conduzidos. No primeiro experimento objetivou-se acompanhar o processo de redução do sulfato de bário e a disponibilização do Ba de forma a determinar a influência de duas espécies de macrófitas (*Thypha domingensis* e *Eleocharis acutangula*) nas alterações eletroquímicas ocorridas durante o alagamento dos solos. O sulfato de bário foi parcialmente reduzido em todos os tratamentos. Diferenças eletroquímicas foram observadas entre os solos vegetados com *T. domingensis* e *E. acutangula*, sendo que condições redutoras mais fortes (pH maior e Eh menor) no solo vegetado com *E. acutangula* não resultaram em maior acúmulo de Ba por esta espécie. Existem muitas razões para o maior acúmulo de Ba em *T. domingensis* que em *E. acutangula*: menor proporção entre raízes avermelhadas e não avermelhadas, presença de estolões que também podem acumular Ba e as alterações eletroquímicas que ocorrem no solo com vegetação *T. domingensis* (maior oxidação da rizosfera em solo vegetado, o que

resultou em menor pH do solo e menor adsorção de Ba a placas de ferro). No segundo experimento objetivou-se avaliar a absorção e translocação de Ba ao longo do tempo por *E. acutangula*, utilizando-se uma fonte solúvel de bário, o cloreto de bário, de forma a simular a redução completa do sulfato à sulfeto. As maiores taxas de translocação foram observadas após 105 dias de cultivo, quando as plantas atingiram um estado de hiperacumulação. O acúmulo máximo de bário ocorreu na parte aérea das plantas aos 105 dias e nas raízes aos 120 e 180 dias. Após 120 dias de cultivo, o acúmulo nas raízes manteve um alto coeficiente de remoção de Ba do solo para a planta. Aos 180 dias o bário disponível no solo foi esgotado devido a esta alta taxa de remoção pelas raízes.

**Palavras-chave:** macrófitas, oxirredução, sulfato de bário, acúmulo.

## ABSTRACT

FERREIRA, Amanda Duim; M.Sc.; Universidade Federal do Espírito Santo; February de 2019; **Barium phytoremediation in flooded environment: electrochemical changes, barite reduction and dynamics of absorption and translocation in macrophytes**; Advisor: Fábio Ribeiro Pires. Co-advisors: Fernando Barboza Egreja Filho e Robson Bonomo.

Macrophytes are plants widely used in the treatment of wastewater and have great potential for remediation of flooded soils due to their capacity to thrive in anoxic environments. The radial loss of oxygen is one of the mechanisms that can influence the redox balance of the soil matrix and of the potential toxicity of elements and absorption by plants. Many techniques have been proposed to increase the phytoextraction of metals by macrophytes, however, knowing the timing for the maximum absorption and translocation is essential for phytoremediation management. Barium sulfate has a low degree of toxicity, due to the low solubility. However, under anoxic conditions barium can be reduced to sulphide and be available to the entire trophic chain, with concerning health and environmental risks. To evaluate soil-plant interactions during phytoremediation of barium from flooded soils, two experiments were conducted. In the first experiment, we aimed to assess the reduction of barium sulfate and the availability of Ba in order to determine the influence of two species of macrophytes (*Thypha domingensis* and *Eleocharis acutangula*) on the electrochemical changes occurring during soil flooding. We found that barium sulfate was partially reduced in all treatments. Electrochemical differences were observed between soils containing *T. domingensis* and *E. acutangula*. The stronger reducing conditions (higher pH and lower Eh) in the soil vegetated with *E. acutangula* did not result in a higher accumulation of Ba by this species. There are many reasons for the higher accumulation of Ba in *T. domingensis* than in *E. acutangula*: a lower proportion between reddish and non-reddish roots, the presence of stolons that can also accumulate Ba and the electrochemical changes occurring in the soil vegetated by *T. domingensis* (greater

oxidation of rhizosphere in vegetated soil, which resulted in lower soil pH and lower Ba adsorption to iron plaques). In the second experiment we evaluated the absorption and translocation of Ba over time by *E. acutangula*, using a soluble source of barium chloride, in order to simulate that all the barium sulfate had been reduced. The highest translocation rates were observed after 105 days of cultivation when the plants reached a state of hyperaccumulation. The maximum barium accumulation occurred in the aerial parts of the plants at 105 days and in the roots at 120 and 180 days. After 120 days of cultivation, the accumulation in the roots maintained a high coefficient of removal of Ba from the soil to the plant. At 180 days the barium available in the soil was depleted due to this high rate of removal by the roots.

**Keywords:** macrophytes, oxi-reduction, barite, accumulation.

## 1. CAPÍTULOS

## 1.1 ALTERAÇÕES ELETROQUÍMICAS EM SOLOS ALAGADOS E REDUÇÃO DO SULFATO DE BÁRIO: INFLUÊNCIA DA VEGETAÇÃO

“Preparado de acordo com as normas do periódico Science of the Total Environment”

### Resumo

FERREIRA, Amanda Duim; M.Sc.; Universidade Federal do Espírito Santo; Fevereiro de 2019; **Alterações eletroquímicas em solos alagados e redução do sulfato de bário: influência da vegetação**; Orientador: Fábio Ribeiro Pires. Coorientadores: Robson Bonomo; Fernando Barboza Egreja Filho.

O alagamento dos solos pode mudar o status do ambiente de poluído por barita, praticamente insolúvel e inerte, para contaminado por bário, um elemento tóxico tanto a saúde humana quanto animal e ao ambiente. Objetivou-se acompanhar o processo de redução do sulfato de bário, um composto pouco solúvel, mas que pode ser potencialmente tóxico em condições anóxicas, e a disponibilização do bário (Ba) de forma a determinar a influência de duas espécies de macrófitas nas alterações eletroquímicas ocorridas durante o alagamento dos solos. Um experimento inteiramente casualizado, com quatro tratamentos (solo no tempo 0 de redução, solo não vegetado, solo vegetado com *E. acutangula* e solo



vegetado com *T. domingensis*), com quatro repetições, foi conduzido durante 60 dias, no qual medições semanais de pH e Eh foram realizadas. Ao final do experimento os teores de Ba, S e outros elementos indicadores da evolução do processo de redução do solo foram determinados nas plantas (parte aérea, superfície radicular e raízes) e nos solos. As propriedades eletroquímicas do solo vegetado com *E. acutangula* assemelharam-se às do solo não vegetado, com condições redutoras mais fortes, que podem ter proporcionado a formação de FeS e maior labilidade do bário, contudo, *E. acutangula* não absorveu mais Ba do que *T. domingensis*. Essa diferença pode ser associada a características do sistema radicular, mas também às alterações eletroquímicas imprimidas ao solo por cada espécie: a maior oxidação da rizosfera no solo vegetado com *T. domingensis* resultou em menor pH do solo e menor adsorção de Ba às placas de ferro, resultando em maior extração de Ba. A presença de placas de ferro em *T. domingensis* não afetou a absorção de Ba, contudo, em *E. acutangula*, correlações negativas entre o teor de Fe nas placas e a massa de Ba na parte aérea, indicam que tais depósitos podem funcionar como barreira para absorção e translocação de Ba.

**Palavras-chave:** potencial redox, macrófitas, perda radial de oxigênio, placas de ferro.

**Abstract**

FERREIRA, Amanda Duim; M.Sc.; Universidade Federal do Espírito Santo; February of 2019; **Electrochemical changes in flooded soils and reduction of barium sulphate: influence of vegetation**; Advisor: Fábio Ribeiro Pires. Co-advisors: Robson Bonomo; Fernando Barboza Egreja Filho.

Soil flooding can change the status of the barite, practically insoluble and inert, polluted environment, to contaminated by barium, a toxic element both human and animal health and the environment. The objective of this study was to evaluate the reduction barium sulfate, a compound with low soluble but potentially toxic under anoxic conditions, and to determine the influence of two species of macrophytes the availability of Ba over electrochemical changes during the flooding of soils. A completely randomized experiment, with four treatments (soil at time 0 of reduction, soil not vegetated, vegetated soil with *E. acutangula* and soil vegetated with *T. domingensis*), with four replications, was conducted during 60 days, in which weekly measurements of pH and Eh were performed. At the end of the experiment the Ba, S and other indicators of the evolution of the soil reduction process were determined in the plants (aerial part, root surface and roots) and in the soils. The electrochemical properties of vegetated *E. acutangula* soil resembled those of non-vegetated soil, with stronger reducing conditions, which may have provided FeS formation and higher barium lability, however, *E. acutangula* did not absorb more Ba than *T. domingensis*. This difference can be related to the characteristics of the root system, but also to the electrochemical changes printed to the soil by each species: the higher rhizosphere oxidation in *T. domingensis* soil resulted in lower soil pH and lower Ba adsorption to iron plaques, resulting in greater extraction of Ba. The presence of iron plaques in *T. domingensis* did not affect the uptake of Ba, however, in *E. acutangula*, negative correlations between the Fe content in the plaques and the mass of Ba in the aerial part indicate that such deposits may act as a barrier for absorption and translocation of Ba.

**Keywords:** redox potential, macrophytes, radial oxygen loss, iron plaques.

## 1. Introdução

Devido à sua alta reatividade o bário não é encontrado na forma elementar na natureza. Suas principais formas encontradas no ambiente são a barita ( $\text{BaSO}_4$ ) e viterita ( $\text{BaCO}_3$ ), que são compostos pouco solúveis (Ferguson and Ferguson, 2010). As principais formas de entrada do bário no solo ocorrem por meio do intemperismo de minerais (biotita, muscovita e feldspato potássico, principalmente) e por meio de ações antropogênicas, sendo a disposição inadequada de resíduos da perfuração e prospecção de poços de petróleo uma das formas de contaminação do solo por bário (Phan et al., 2015).

O bário presente no resíduo de cascalho de perfuração está na forma de sulfato de bário ou barita, que devido à sua baixa solubilidade ( $1,44 \text{ mg L}^{-1}$ ) possui também baixo grau de toxicidade (Bageri et al., 2017). Entretanto, em solos alagados, o oxigênio é rapidamente consumido pelos microrganismos aeróbicos, sendo estes substituídos por microrganismos anaeróbicos que utilizam substâncias inorgânicas (nitratos, óxidos mangânicos e férricos, sulfatos e carbonatos, nesta ordem) como aceptores de elétrons. Portanto, em potencial redox igual ou menor a  $-250 \text{ mV}$  o sulfato é reduzido a sulfeto (Ulrich et al., 2003), tornando o bário passível de ser liberado para a solução do solo, dada a alta solubilidade do sulfeto de bário (Phillips et al., 2001). Dessa forma, o alagamento dos solos pode mudar o status do ambiente de poluído por barita, praticamente insolúvel e inerte, para contaminado por bário, um elemento tóxico tanto a saúde humana quanto animal e ao ambiente.

Sabe-se que a presença de raízes de macrófitas pode alterar a dinâmica de diversos poluentes no solo, principalmente devido à interface anaeróbica-aeróbica na rizosfera e pelo estímulo da microbiota do solo. Cerca de 30 a 40% do oxigênio fornecido às raízes via aerênquima pode se difundir ao redor das raízes em função da perda radial de oxigênio, processo no qual o oxigênio atmosférico transportado até as raízes é perdido no ambiente rizosférico (Manzur et al., 2015), oxidando-o e levando à alteração do estado de oxidação de espécies potencialmente tóxicas às plantas, quando em altas concentrações, como  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  e sulfeto (Jacob and Otte, 2003). A perda radial de oxigênio também pode levar à formação de depósitos de óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos de ferro, podendo conter alumínio, sobre a superfície radicular (Jiang et al., 2009), denominadas genericamente como placas de ferro. Sabe-se que tais placas possuem um grande potencial para adsorver metais e outros elementos

potencialmente tóxicos, atuando tanto como atenuadoras quanto potencializadoras da fitoextração, a depender da espécie (Jiang et al., 2009; Ultra et al., 2009).

Diante do exposto, hipotetizou-se que: i) 10 semanas são tempo suficiente para iniciar a redução do sulfato de bário e ii) nos solos vegetados a redução da barita é mais rápida do que em solos não vegetados. Objetivou-se, portanto, acompanhar o processo de redução do sulfato e a disponibilização do Ba e determinar a influência de duas espécies de macrófitas nas alterações eletroquímicas ocorridas durante o alagamento dos solos.

## 2. Material e métodos

### 2.1 Coleta e caracterização do solo e coleta do material vegetal

O solo utilizado na montagem do experimento é classificado como “Aquent”, de acordo com a Soil Taxonomy (2014) e Gleissolo Háplico segundo a Embrapa (2013), coletado a 0-20 cm de profundidade, no município de São Mateus, estado do Espírito Santo, Brasil. Amostras foram coletadas, utilizando-se uma cavadeira de duas bocas, e caracterizadas quanto à composição granulométrica, pH e potencial redox (Teixeira et al., 2017) e quanto ao teor total de elementos (macronutrientes, micronutrientes, Al, Na, Si, Cd, Ni, Cr e Pb) (Usepa, 2007). Os atributos físicos e químicos do solo são apresentados na Tabela 1.

Duas espécies de macrófitas *Eleocharis acutangula* e *Typha domingensis*, recentemente selecionadas como potenciais fitorremediadoras de Ba (Ribeiro et al., 2018) e que vem sendo utilizadas em diferentes estratégias de remediação do bário (Carvalho et al., 2018; Ferreira et al., 2019; Viana et al., 2019), foram coletadas em área alagada, sem histórico de contaminação por metais pesados. As mudas foram padronizadas com 0,4 m de altura e transplantadas para os vasos na densidade de quatro plantas por vaso para *E. acutangula* e uma planta por vaso para *T. domingensis*.

**Tabela 1.** Caracterização do solo.

Areia	Silte	Argila	pH <sub>água</sub>	Eh	MO	P	K	S	Ca	Mg
----- % -----			1:2.5	mV	g kg <sup>-1</sup>	----- mg kg <sup>-1</sup> -----				
30,86	42,92	27,60	5,93	+ 64,19	21,16	143,38	286,56	125,93	508,40	350,55
Fe	Al	Mn	Na	Cu	Zn	Si	Cd	Cr	Ni	Pb
----- mg kg <sup>-1</sup> -----										

---

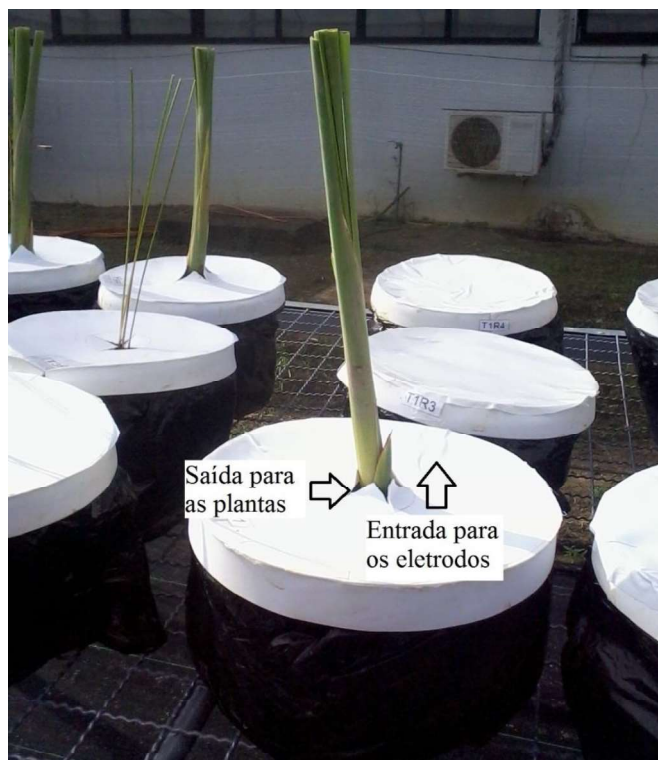
27489,22 28056,44 25,85 91,59 2,03 17,01 363,90 131,08 13,31 1,01 19,77

---

## 2.2 Delineamento experimental e procedimentos

Para acompanhar a biodisponibilização de Ba em solo alagado, a partir da redução do sulfato de bário, e avaliar a influência da vegetação macrofítica nesse processo, um experimento inteiramente casualizado, com quatro repetições, foi conduzido durante 60 dias. Cada unidade experimental foi constituída de um vaso com capacidade de 5 dm<sup>3</sup>, contendo o equivalente a 4 kg de solo seco. A barita (BaSO<sub>4</sub>) foi incorporada manualmente aos solos na forma sólida, na dose de 3000 mg de Ba por kg de solo, sendo que no momento aplicação da barita a umidade do solo era de 75%. O solo foi mantido com lâmina de 3 cm de água durante todo o período experimental, sendo a irrigação realizada após cada medição e através do orifício de passagem do eletrodo, utilizando-se uma mangueira. Em uma unidade experimental sem plantas foram retiradas amostras de solo no primeiro dia de alagamento, de forma a caracterizar os teores de Ba, S e metais antes do processo de redução. Os tratamentos consistiram de solo não vegetado, solo vegetado com *E. acutangula* e solo vegetado com *T. domingensis*.

As mudas foram transplantadas para os vasos e logo em seguida a seção superior de cada unidade experimental foi coberta por uma tampa de acetato-vinilo de etileno, plastificada e feita sob medida, que permitia apenas a passagem da parte aérea das plantas (quando era o caso) e a entrada do eletrodo de forma a limitar a entrada de oxigênio durante as leituras de pH e Eh. (Fig. 1).



**Fig. 1** Unidades experimentais. Em detalhe as tampas de E.V.A para minimizar trocas gasosas.

### *2.3 Avaliações e análises*

Para acompanhar as alterações eletroquímicas ocorridas durante a condução do experimento, medições de pH e potencial redox (Eh, em mV) da solução na superfície do solo foram realizadas a cada dois dias, calculando-se uma média semanal. As medições de pH e Eh foram realizadas em pHmetro modelo TEC-11 da Tecnal®, sendo que os valores de potencial obtidos foram corrigidos, frente ao eletrodo de prata, a partir da solução padrão Zobbel's (Silva Jr. et al., 2000).

Sessenta dias após o transplântio das mudas, os vasos foram abertos e a parte aérea das plantas cortadas na base do coleto. O solo foi vertido sobre uma bancada e as raízes foram coletadas e lavadas em água corrente. O excesso de água foi retirado com papel toalha e as raízes foram refrigeradas por 12 horas antes da separação em raízes avermelhadas e não avermelhadas. A parte aérea foi seca em estufa de circulação forçada de ar a 65°C, até peso constante. Após pesagem do material para determinação da produção de biomassa seca, as amostras vegetais foram trituradas em moinho de facas tipo Wiley e armazenadas para posterior análise do conteúdo de Ba. As raízes avermelhadas passaram por uma solubilização das placas de ferro contidas na superfície radicular, utilizando-se

solução extratora composta por 4,2 mol L<sup>-1</sup> de HCl, 0,0375 mol L<sup>-1</sup> de ácido ascórbico e 0,03 mol L<sup>-1</sup> de citrato de sódio, segundo método proposto por Egreja Filho (2000). Onde, 25 mL da solução extratora foi adicionado a 0,25 g de raízes frescas, em quatro replicatas por unidade experimental. A extração foi realizada à 70°C durante 1 hora. Após esse período, as raízes foram lavadas três vezes com água destilada e deionizada e os extratos das replicatas de cada unidade experimental foram acondicionados em frascos e avolumados para 0,100 L. Nesse extrato foram analisados Ba, Fe, Al e S. Após essa extração, as raízes residuais foram secas em estufa de circulação forçada de ar a 65°C, até peso constante. As raízes não avermelhadas foram secas até peso constante e, assim como o resíduo seco da extração das placas de ferro e a matéria seca da parte aérea das plantas, foram submetidas à digestão nitroperclórica segundo protocolo 3050B da Environmental Protection Agency – EPA (Usepa, 2007). Os teores de Ba, S, Fe, Mn e Al foram determinados por espectrometria de emissão ótica em plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) (PerkinElmer Optima 7000 DV, PerkinElmer Corp, Norwalk, CT) como descrito pelo método 6010C (Usepa, 1997).

Os teores lábeis no solo (solúvel + trocável) de bário, enxofre, ferro e manganês foram obtidos após extração com KCl (25 ml de 0,1 mol L<sup>-1</sup> e 1,0 g de terra fina seca ao ar agitados por 6 horas a 180 rotações por minuto e posteriormente centrifugados) (Genter, 2001; He et al., 1995), e análise por ICP-OES (PerkinElmer Optima 7000 DV, PerkinElmer Corp, Norwalk, CT) de acordo com o método 6010C (Usepa, 1997).

Os teores pseudo-totais, excluindo-se os silicatos, de Ba das amostras de solo também foram determinados por ICP-OES (Usepa, 1997), após digestão segundo protocolo 3051B da Environmental Protection Agency – EPA (Usepa, 2007). Um material de referência (San Joaquin Soil 2709a da National Institute of Standards and Technology) foi digerido e o teor de Ba determinado da mesma forma que as amostras, visando determinar o nível de recuperação analítica, garantindo a qualidade dos resultados.

#### *2.4 Cálculos e análises estatísticas*

A massa de bário acumulada (mBa) em cada compartimento vegetal (superfícies e interiores das raízes e estolões avermelhados, raízes e parte aérea) foi calculada conforme a Eq. 1. Os fatores de

translocação de massa (mTF) foram calculados conforme equação de Ribeiro et al. (2018) (Eq. 2). A proporção de Ba no extrato da superfície das raízes e estolões avermelhados (sup-Ba) foi calculado segundo equação proposta por Dai et al. (2017), conforme Eq. 3,

$$mBa = [Ba] \times MS \quad (1)$$

$$mTF = \frac{mBa_{parte\ aérea}}{mBa_{raízes}} \quad (2)$$

$$sup - Ba = \frac{mBa_{superfície}}{mBa_{planta\ inteira}} \quad (3)$$

Onde [Ba] é a concentração de bário, em  $mg\ kg^{-1}$ , MS é biomassa seca, em quilogramas (kg), mBa é a massa de bário acumulada, em miligramas (mg), na respectiva parte da planta.  $mBa_{raízes}$  é o somatório entre as massas de bário encontradas na superfície e interior das raízes vermelhas e a massa de bário nas raízes não avermelhadas.

Os dados semanais de pH e Eh foram comparados por meio do desvio padrão. Já as variáveis relacionadas às plantas e o teor de Ba, S, Fe e Mn no solo, no início e no fim do experimento, foram submetidas à análise de variância (ANOVA). Quando o valor de F da ANOVA foi significativo, as médias foram comparadas pelo teste de Tukey. O cálculo da correlação de Pearson e plotagem dos gráficos foram realizadas com o software Sigmaplot (Systat Software, Inc., Chicago, IL, USA). As análises estatísticas foram realizadas por meio do software Sisvar (Ferreira, 2011).

A recuperação analítica (Re, Eq. 4) e erro relativo (ER, Eq. 5), frente à amostra certificada, foram calculados conforme INMETRO (2000).

$$Re = \frac{Valor\ observado}{Valor\ certificado} \times 100 \quad (4)$$

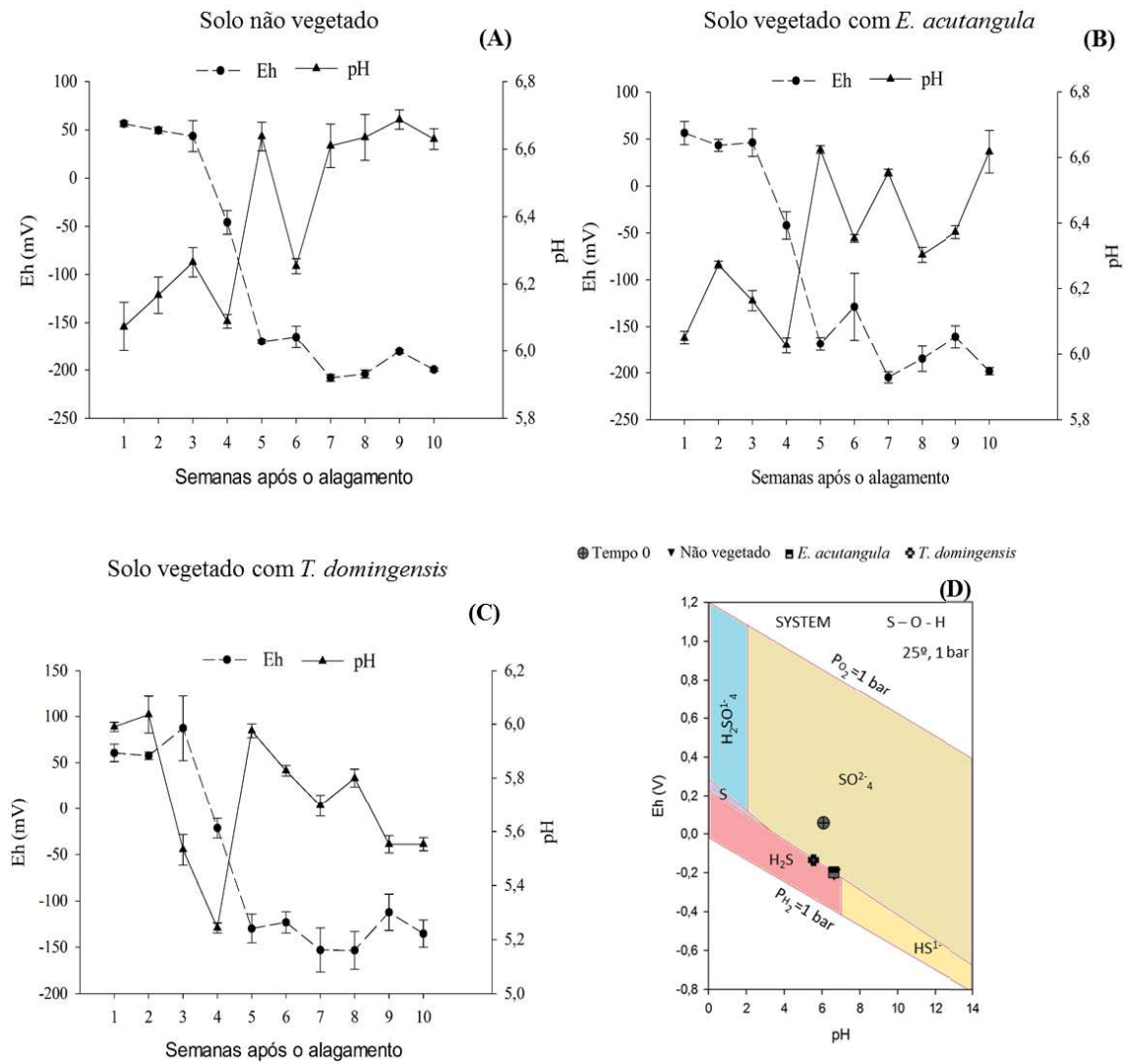
$$ER = \frac{Valor\ observado - Valor\ certificado}{Valor\ certificado} \times 100 \quad (5)$$



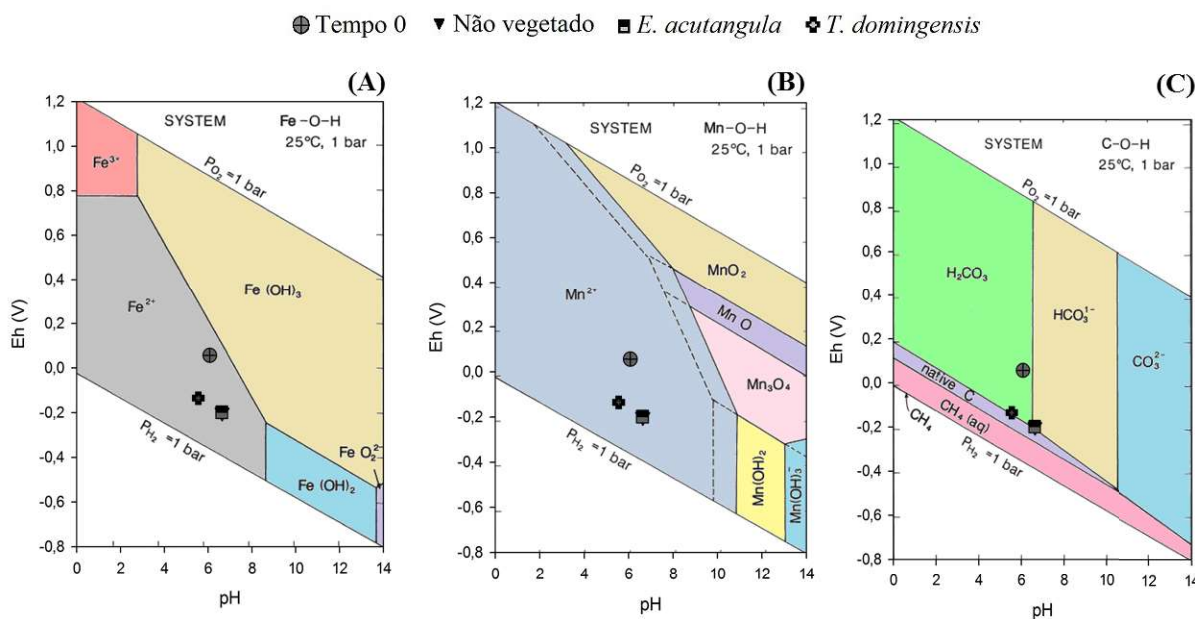
### 3. Resultados

#### 3.1 Alterações eletroquímicas semanais

Em todos os tratamentos foi observada uma redução gradativa do potencial redox (Eh), acompanhado pelo aumento no pH dos solos (Fig. 2). Solos não cultivados e cultivados com *E. acutangula* apresentaram maior pH e menor Eh, após dez semanas de alagamento (Fig. 2A e 2B), com valores de Eh na região de redução de sulfato (Fig. 2D). Diferindo dos solos vegetados com *E. acutangula* e dos não vegetados, onde o Eh atingiu valores mais negativos que -200 mV, o solo sob cultivo de *T. domingensis* atingiu um máximo de redução entre a sétima e a oitava semana, com valor de Eh próximo a -150 mV, e a partir da oitava semana o pH caiu abaixo de 5,6 e o Eh sofreu um incremento (Fig. 2C), característico da entrada de oxigênio no sistema, mas ainda com pontos na região de redução do sulfato (Fig. 2D). No início do experimento, tempo 0, as condições de pH e Eh indicam que as principais espécies de S, Fe, Mn e C são, respectivamente, sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ , Fig. 2D),  $\text{Fe}^{2+}$  (Fig. 3A),  $\text{Mn}^{2+}$  (Fig. 3B) e ácido carbônico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ , Fig. 3C). Nos solos vegetados com *T. domingensis*, condições redutoras não muito acentuadas resultaram na principal espécie de S ainda sendo o sulfato e em parte  $\text{H}_2\text{S}$ , porém possivelmente há mais  $\text{Fe}^{2+}$  em solução do que no solo no início do experimento (Fig. 3A).



**Fig. 2** Variação semanal de pH e Eh em solos não vegetados (A), vegetados por *Eleocharis acutangula* (B), vegetados por *T. domingensis* (C) e diagrama de pH e Eh, adaptado de Brookins (1988), para o sistema S – O – H (D).



**Fig. 3** Diagramas de pH e Eh, adaptados de Brookins (1988), para os sistemas Fe – O – H (A), Mn – O – H (B) e C – O – H (C).

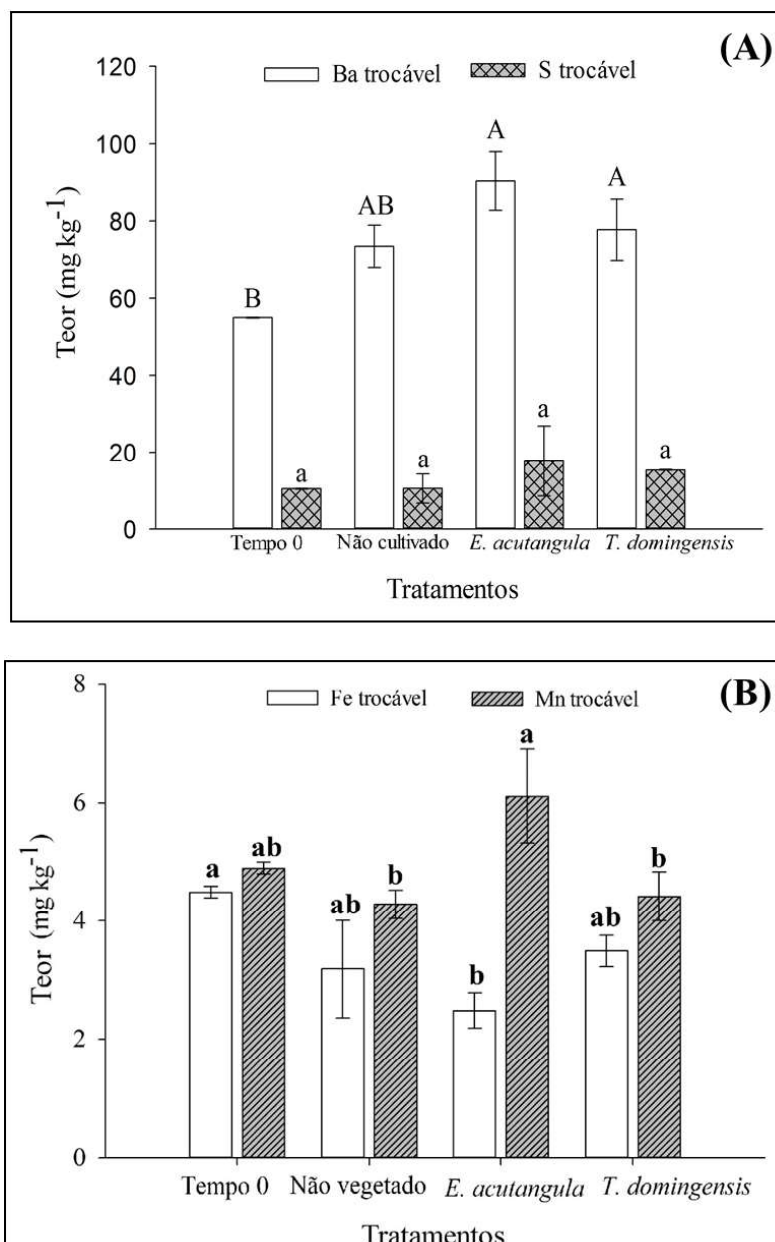
### 3.2 Teores trocáveis no solo

Confrontando-se o teor de bário pseudo-total obtido na análise da amostra certificada ( $346,29 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e o teor certificado ( $350 - 400 \text{ mg kg}^{-1}$ ) obteve-se um percentual médio de recuperação analítica igual a 92,34% e um erro relativo igual a 7,66%.

Os teores trocáveis de Ba e S (Fig. 4A) corroboram as alterações eletroquímicas observadas ao longo da condução do experimento (Fig. 2). Mais Ba foi solubilizado ao fim do experimento do que no início. Nos solos cultivados com *E. acutangula*, e também nos solos cultivados com *T. domingensis* apesar do pH mais baixo e do Eh ligeiramente mais alto do que *E. acutangula*, também há mais Ba lábil do que em solos no tempo 0 e não cultivados. Comparando-se o tempo 0, solos não vegetados, solos vegetados com *E. acutangula* e vegetados com *T. domingensis* não houve um incremento no teor trocável de S, sendo, em média, igual a  $13,47 \text{ mg kg}^{-1}$ .

As alterações eletroquímicas ocorridas não alteraram a distribuição das principais espécies químicas de Fe e Mn (Fig. 3A e B). Já a disponibilidade desses elementos foi alterada comparando-se os solos no tempo 0 e ao final de 60 dias de alagamento (Fig. 4B). Houve redução do teor de Fe trocável nos solos vegetados com *E. acutangula* (redução de 44,77% em relação ao início do experimento), teores

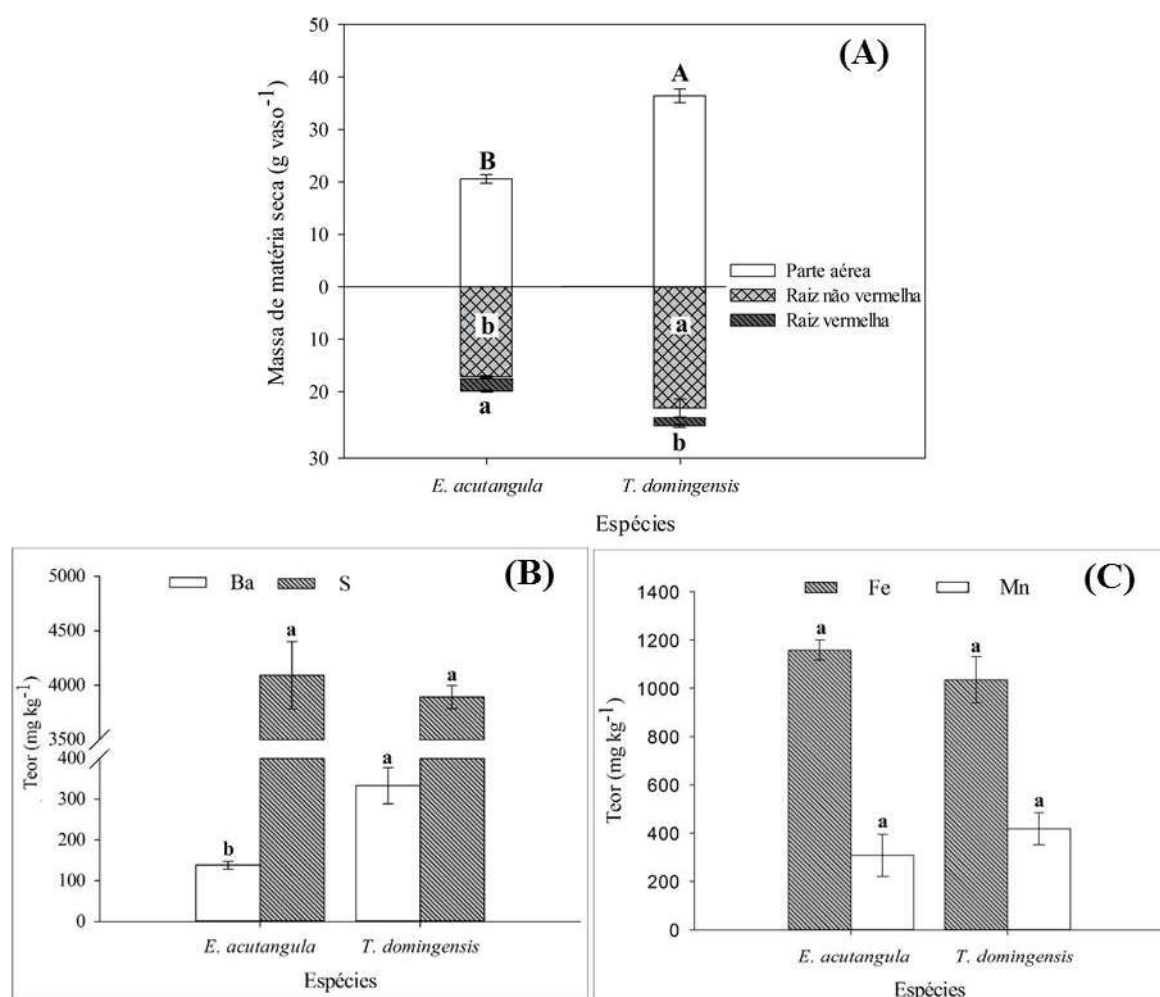
intermediários foram observados nos solos vegetados com *T. domingensis* (redução de 22,27%) e não vegetados (redução de 28,95%). Para o Mn trocável foram obtidos maiores teores após o cultivo de *E. acutangula*:  $E. acutangula > T. domingensis$  (27,66%)  $\approx$  não vegetado (29,95%), enquanto no início do experimento os teores de Mn foram intermediários.



**Fig. 4** Teores de Ba e S (A) e Fe e Mn (B) trocáveis antes (tempo 0) e após 60 dias de alagamento em solos não vegetados e cultivados com *E. acutangula* e *T. domingensis*. Médias (n = 3) seguidas pela mesma letra maiúscula para Ba trocável e minúscula para S trocável não diferem pelo teste de Tukey,  $p > 0,05$ .

### 3.3 Produção de matéria seca, absorção e acúmulo pelas plantas e fator de translocação

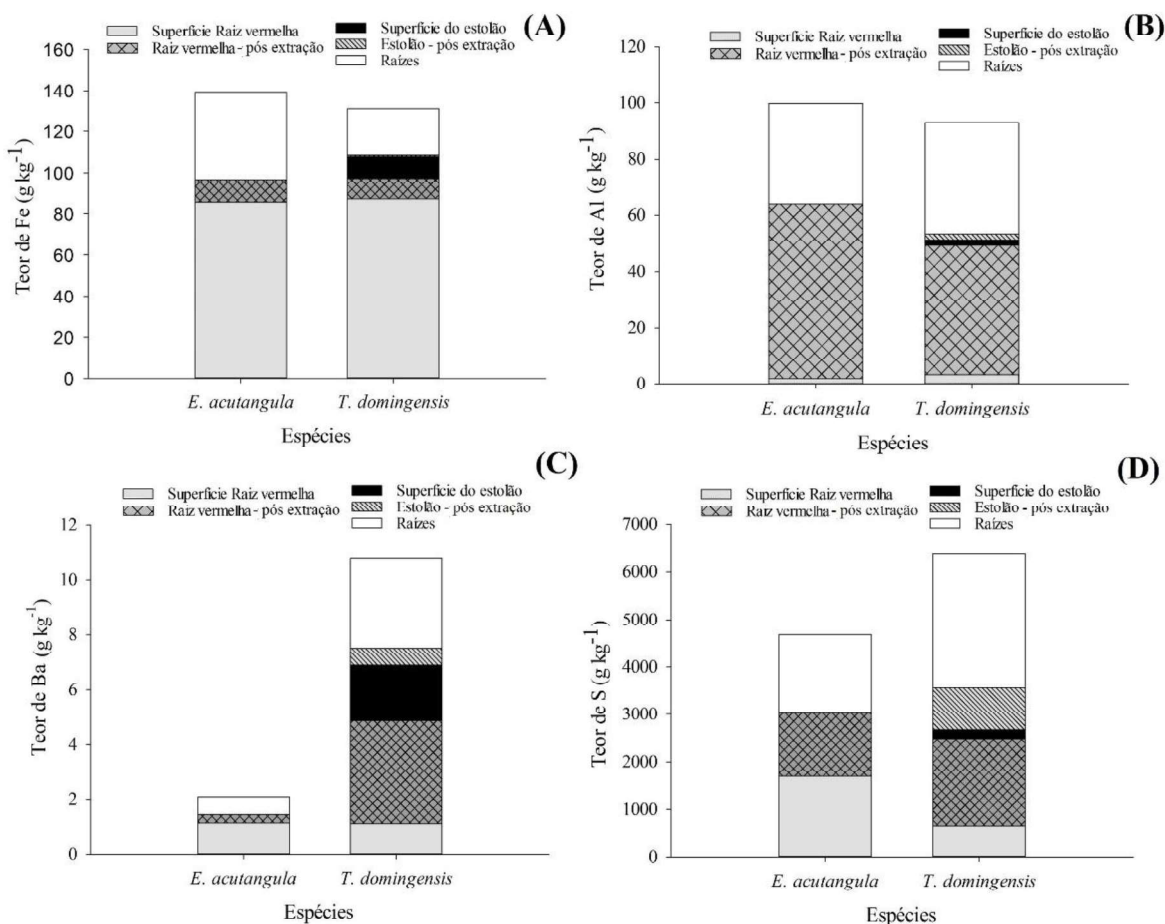
A espécie *T. domingensis* produziu 1,8 vezes mais biomassa aérea e 1,3 vezes mais biomassa de raízes não vermelhas do que *E. acutangula* (Fig. 5A). Em contrapartida, a biomassa de raízes vermelhas de *E. acutangula* foi 32% maior do que a de *T. domingensis*, o que resultou em uma maior proporção de raízes vermelhas em relação a raízes não vermelhas em *E. acutangula* (Fig. 7B).



**Fig. 5** Produção de matéria seca da parte aérea, raízes vermelhas e raízes não vermelhas (A), teores de Ba e S (B) e Fe e Mn (C) na parte aérea de *E. acutangula* e *T. domingensis*. Médias ( $n = 3$ ) seguidas pela mesma letra não diferem pelo teste de Tukey,  $p > 0,05$ .

Quanto aos teores observados na parte aérea das plantas, *T. domingensis* acumulou 2,5 vezes mais Ba do que *E. acutangula* (Fig. 5B). Para a absorção de S, Fe e Mn não houve diferença entre espécies

(Fig. 5C). Já nas raízes, tanto para *T. domingensis* quanto para *E. acutangula*, o teor de ferro na superfície das raízes avermelhadas é, em média, oito vezes maior do que no interior dessas raízes (Fig. 6A). Comparando-se raízes avermelhadas e não avermelhadas, o teor de Fe nas raízes avermelhadas chega a ser o dobro do teor encontrado nas raízes não avermelhadas.



**Fig. 6** Teores de Fe (A), Al (B), Ba (C) e S (D) nas raízes de *E. acutangula* e *T. domingensis*.

Ao contrário do que é observado para o Fe, o teor de Al na superfície radicular é inferior ao observado na raiz inteira (Fig. 6B). Para *E. acutangula* o Al concentra-se 33 vezes mais no interior das raízes vermelhas do que na superfície. Comparando-se raízes avermelhadas e não avermelhadas, a diferença de teor é, em média,  $26,09 \text{ g kg}^{-1}$ . Mesma tendência foi observada para o teor de Al nas raízes de *T. domingensis*, porém, em menor magnitude: o interior da raiz concentra 15 vezes mais Al do que a

superfície radicular das raízes avermelhadas e estas apresentaram teor de Al 14% maior que o das raízes não avermelhadas.

Quanto à concentração de Ba é observada diferença entre as espécies (Fig. 6C). *E. acutangula* concentrou 73% mais Ba na superfície das raízes avermelhadas do que no interior das mesmas. Já *T. domingensis* concentrou 3 vezes mais Ba no interior da raiz do que na superfície. Comparando-se raízes avermelhadas e não avermelhadas, o teor de Ba nas raízes não vermelhas é semelhante ao das vermelhas em *T. domingensis*, em *E. acutangula*, o teor nas raízes vermelhas é o dobro do observado nas raízes não vermelhas.

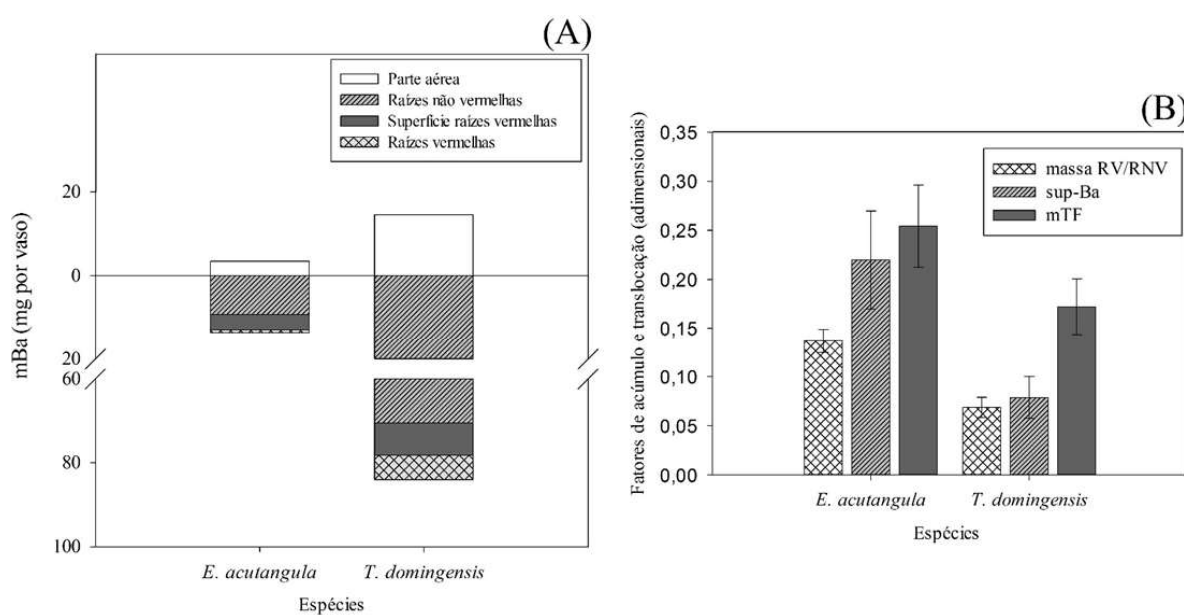
A ordem de concentração de elementos, em cada estrutura da raiz difere entre espécies. Em *E. acutangula* na superfície das raízes vermelhas e nas raízes não vermelhas  $Fe > Al > S > Ba$  e nas raízes vermelhas  $Al > Fe > S > Ba$ . Para *T. domingensis* na superfície das raízes vermelhas e na superfície do estolão  $Fe > Al > Ba > S$ , no interior das raízes vermelhas  $Al > Fe > Ba > S$ , no estolão  $Al > S > Fe \approx Ba$  e nas raízes não vermelhas  $Fe \approx Al > Ba > S$ .

*T. domingensis* acumulou maior massa de Ba do que *E. acutangula* em todos os compartimentos das plantas (Fig. 7A). A ordem de acúmulo nos compartimentos de *T. domingensis* foi: raízes não vermelhas > parte aérea > superfície de raízes vermelhas > raízes vermelhas. Mesma ordem foi observada para *E. acutangula*, contudo, a massa de Ba na parte aérea dessa espécie assemelha-se a massa de Ba na superfície de raízes vermelhas. Somando-se o total extraído pela planta inteira, *T. domingensis* acumulou 5,8 vezes mais Ba do que *E. acutangula*. Para ambas as espécies, não foi atingido fator de translocação de massa (mTF) maior que a unidade (Fig. 7B). *E. acutangula* apresentou mTF 32% superior ao de *T. domingensis*. A proporção entre raízes vermelhas (RV) e raízes não vermelhas (RNV) também foi superior em *E. acutangula*, assim como a proporção de Ba acumulado na superfície radicular (sup-Ba).

### 3.4 Correlação entre as variáveis

Dentre as variáveis analisadas, pH e Eh foram as principais a correlacionar-se com as demais, afetando nove das 15 variáveis correlacionadas (Tabela 2). Correlações positivas entre pH e o teor de ferro na parte aérea foram observadas. Como era esperado, uma correlação forte e negativa foi obtida entre pH

e Eh, contudo, o incremento no pH também está relacionado a redução dos teores de S lábil e Fe lábil no solo e massas de Ba na parte aérea, nas raízes vermelhas e nas raízes não vermelhas. As massas de Ba na planta (parte aérea, raízes vermelhas e não vermelhas) estão positivamente correlacionados ao teor de S lábil e de Fe lábil no solo. Quanto às raízes, particularmente, quanto maior a massa de Ba nas raízes vermelhas, maior a massa de Ba nas raízes não vermelhas. Maior fitoextração (mBa PA) é observada quando há maiores massas de Ba tanto nas raízes vermelhas quanto nas não vermelhas. O teor de Fe nas raízes vermelhas está positivamente correlacionado a massa de Ba nessas raízes, contudo, negativamente correlacionado a massa de Ba na parte aérea, indicando que tais depósitos podem funcionar como barreira para translocação de Ba, em *E. acutangula*.



**Fig. 7** Massa de bário (mBa, em mg por vaso) na parte aérea e compartimentos radiculares (A) e fatores de acúmulo (razão entre a massa de raízes vermelhas (RV) e raízes não vermelhas (RNV) e bário na superfície em relação ao interior das raízes (sup-Ba)) e de translocação (mTF) (B).



**Tabela 2.** Correlação de Pearson entre variáveis analisadas

	pH	Eh	BaL	SL	FeL	MnL	SPA	FePA	FeRV	FeRNV	mBaPA	mBaRV	mBaRNV	mTF	% RV-RNV
pH	1,00	-1,00**	0,43	-0,86*	-0,91*	0,77	0,51	0,83*	-0,95**	-0,10	-0,99**	-0,99**	-0,94**	0,71	0,88*
Eh		1,00	-0,42	0,86*	0,91*	-0,77	-0,51	-0,84*	0,95**	0,10	0,99**	0,99**	0,93**	-0,70	-0,88*
BaL			1,00	-0,35	-0,37	0,86*	0,59	0,02	-0,44	0,60	-0,39	-0,38	-0,64	0,85*	0,65
SL				1,00	0,89*	-0,61	-0,08	-0,76	-0,35	-0,93**	0,84*	0,88*	0,91*	-0,75	-0,93**
FeL					1,00	-0,59	-0,36	-0,87*	-0,03	-0,89*	0,90*	0,95*	0,91*	-0,76	-0,84*
MnL						1,00	0,67	0,34	-0,36	0,85*	-0,74	-0,71	-0,85*	0,84*	0,84*
SPA							1,00	0,19	-0,84*	0,42	-0,53	-0,48	-0,44	0,46	0,30
FePA								1,00	-0,05	0,72	-0,85*	-0,88*	-0,73	0,39	0,65
FeRV									1,00	-0,002	-0,93**	0,94**	-0,99**	-0,10	0,09
FeRNV										1,00	0,13	0,14	0,05	0,86*	0,98**
mBaPA											1,00	0,99**	0,92*	-0,67	-0,85*
mBaRV												1,00	0,93**	-0,70	-0,86*
mBaRNV													1,00	-0,89*	-0,98**
mTF														1,00	0,88*
% RV-RNV															1,00

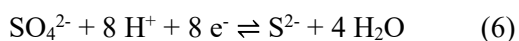
Coefficientes acompanhados por um e dois asteriscos são significativos ao nível de 5% e 1% de significância, respectivamente, de acordo com o

teste de t. BaL- teor de Ba lábil ; SL - teor de Enxofre lábil; FeL - teor de Ferro lábil; MnL - teor de Manganês lábil; SPA – teor de Enxofre na parte aérea, FePA – teor de Ferro na parte aérea; FeRV – teor de ferro nas raízes vermelhas; FeRNV – teor de Fe nas raízes não vermelhas; mBaPA – massa de Ba na parte aérea; mBaRV – massa de Ba no interior das raízes vermelhas; mBaRNV – massa de Ba nas raízes não vermelhas; mTF – fator de translocação de massa de Ba; % RV-RNV – percentual da massa de raízes vermelhas em função de raízes não vermelhas. Todos os teores estão em mg kg<sup>-1</sup> e massas em g vaso<sup>-1</sup>.

## 4. Discussão

### 4.1 Alterações eletroquímicas semanais

Os resultados obtidos (Fig. 2) confirmam os trabalhos prévios onde ocorre um aumento de pH de solos ácidos submetidos ao alagamento (Liang et al., 2017; Magalhães et al., 2012). Duas variáveis atuam em sentidos opostos alterando o pH do solo durante o alagamento. A primeira é o consumo de íons  $H^+$  durante o processo de redução, pois a maioria das reações de redução consome  $H^+$  ao formar água, conforme exemplificado no equilíbrio de redução do sulfato (Eq. 6) que segue, que pode levar a um aumento de pH.



Além disso, apesar da produção de dióxido de carbono ( $CO_2$ ) ser maior em solos oxidados (Moore and Dalva, 1997), o alagamento dificulta a difusão do  $CO_2$ , ocasionando seu acúmulo e a formação de ácidos orgânicos que podem atuar no sentido oposto ao consumo de prótons, ou seja, acidificando o solo, o que, porém, no balanço líquido pode ser irrelevante na alteração do pH.

De forma geral, solos alagados tendem a permanecer com pH em torno de 6,5 a 7,5 após certo tempo de alagamento (Kölbl et al., 2017; Magalhães et al., 2012). Este tempo varia, principalmente de acordo com o pH inicial do solo. Nos solos ácidos as reações que levam a esse aumento de pH são lentas, demorando até meses, e dependem, além da presença de hidroxilas, de um processo de redução bem desenvolvido e a ausência de  $Fe^{3+}$  (Ponnamperuma, 1972).

Além do pH inicial, o processo de redução do sulfato pode ser afetado por outros fatores como teor de matéria orgânica do solo, conteúdo de óxidos de Fe e Mn, e presença de bactérias redutoras do sulfato (BRS) (*Desulfovibrio*, *Desulfomaculum* e *Desulfobacter*) (Widdel and Bak, 1992). Sabe-se que em solos com teor de matéria orgânica inferior a  $15 \text{ g kg}^{-1}$  e teor de manganês superior a  $2 \text{ g kg}^{-1}$ , o Eh do solo pode permanecer positivo por meses (Ponnamperuma, 1984). Dessa forma, as condições iniciais do solo (acidez média, matéria orgânica maior que  $15 \text{ g kg}^{-1}$  e teor de Mn menor que  $2 \text{ g kg}^{-1}$ , Tabela

1), além da possível presença de BRS, contribuíram para redução do sulfato, tornando o Ba passível de ser absorvido pelas plantas.

Nos solos vegetados com *T. domingensis* o aumento de pH e redução do Eh ocorreu somente até a sétima semana (Fig. 2C). Durante as avaliações semanais percebeu-se um grande volume de raízes sobre a superfície, na lâmina de água, e isto pode ter contribuído para o aumento do potencial redox, visto que durante a perda radial de oxigênio a rizosfera é oxidada, criando uma interface aeróbica-anaeróbica no entorno das raízes, que acidifica o solo e aumenta o potencial redox (Michael et al., 2017). Dessa forma, a liberação de oxigênio da raiz, suprime a atividade de redução de sulfato, além disso sulfetos reduzidos podem ser oxidados, especialmente se houver ferro e manganês oxidados (Christensen, 1997), e isto pode ter ocorrido após a oitava semana nos solos vegetados com *T. domingensis*.

Mudanças no potencial redox são dependentes das espécies de macrófitas que o solo alagado suporta. Isso é evidenciado pelos resultados obtidos neste trabalho que estão de acordo com os resultados encontrados por Aldridge e Ganf (2003). Ao compararem a capacidade de três espécies de macrófitas em alterar o Eh de sedimentos, esses autores verificaram que *T. domingensis* foi a espécie que mais oxidou a rizosfera, quando comparada às demais espécies (*Bolboschoenus caldwellii* e *Potamogeton crispus*) e à solos não vegetados. Valores de potencial redox negativos quando o fluxo convectivo de oxigênio foi interrompido e positivos quando o fluxo foi liberado demonstram que a perda radial de oxigênio para as raízes é o principal fator, controlado por características das espécies como porosidade radicular (Yang et al., 2014a) e intensidade do fluxo de oxigênio (Ji et al., 2011), que controla as alterações de Eh do solo.

#### 4.2 Teores trocáveis no solo

Os resultados de Ba trocável obtidos em solos vegetados, seguidos pelos solos não vegetados e no início da condução do experimento (Fig. 4A) demonstram o papel da vegetação no favorecimento da microbiota associada aos processos de redução do sulfato, sendo a atividade de BRS fortemente afetada pelas atividades da planta (Stubner, 2004). Segundo Nielsen et al. (2001) solos vegetados favorecem a atividade microbiana, especialmente na rizosfera, devido ao fornecimento de exsudatos

radiculares, compostos orgânicos facilmente degradáveis que podem favorecer a fixação de nitrogênio e a redução de sulfato de forma significativa.

Nos solos vegetados com *E. acutangula* e não vegetados, um destino provável do sulfeto liberado na redução da barita é a formação de precipitados de sulfeto de ferro (FeS). O solo contém um alto teor de ferro (Tabela 1) e menores teores de Fe e S trocáveis foram obtidos no solo cultivado com *E. acutangula* (Fig. 4), onde as condições redutoras são mais expressivas (Fig. 2A). De fato, uma correlação positiva, alta e significativa, foi encontrada entre os teores de ferro e enxofre lábeis (Tabela 2), ou seja, quanto menor o teor de Fe, menor o teor de S, indicando que a disponibilidade desses elementos no solo pode estar fortemente relacionada (Wang et al., 2017). Além da precipitação do FeS, a absorção pelas plantas, especialmente na superfície radicular (Fig. 6A e 6D) é um dos prováveis destinos do S.

Os teores trocáveis de Ba e S (Fig. 4A) apresentaram tendência semelhante, contudo, em proporções bastante distintas em todos os tratamentos. A menor disponibilidade de S em comparação ao S poderia ser explicada pela perda de S por volatilização, na forma de H<sub>2</sub>S, contudo, utilizamos tampas com as quais era esperado minimizar trocas gasosas (Fig. 1) que afetassem a condução do experimento e avaliações.

#### 4.3 Produção de matéria seca, absorção e acúmulo pelas plantas e fator de translocação

Os menores teores de Ba trocável (Fig. 4A) no solo vegetado por *T. domingensis* são explicados pela maior absorção de Ba tanto pela parte aérea, quanto pelas raízes (Fig. 7A). Estudos anteriores já demonstraram que *T. domingensis* acumula mais Ba que *E. acutangula* (Carvalho et al., 2018; Ribeiro et al., 2018). O melhor desempenho de *T. domingensis* está relacionado à capacidade de acúmulo de metais nos estolões, que concentraram cerca de 1/3 do teor total encontrado nas raízes (Fig. 6), capacidade esta já observada por Reid et al. (2003) em espécies com este tipo de propagação. Além disso, a formação de placas de ferro nas raízes varia bastante entre espécies, assim como a funcionalidades de tais placas como promotoras da extração (Jiang et al., 2009) ou barreira para absorção (Ultra et al., 2009). No gênero *Typha* spp. há a tendência de placas de ferro aumentarem a absorção de metais, enquanto que no gênero *Eleocharis* spp. a tendência é a rizoacumulação (Yang et

al., 2014b) e isto foi observado no presente estudo. Não é possível afirmar que as placas de ferro aumentaram a absorção em *T. domingensis*, mas foi observado que não impediram o acúmulo nas raízes e translocação para parte aérea. Visto que a massa de bário na parte aérea (mBaPA) está positivamente correlacionada a massa de bário tanto nas raízes avermelhadas (mBaRV) quanto nas raízes não vermelhas (mBaRNV), mas negativamente correlacionada a proporção de raízes vermelhas e não vermelhas (% RV-RNV) e ao teor de Fe nas raízes vermelhas (Tabela 2), é possível inferir que as placas de Fe em *E. acutangula* afetaram, ao menos em parte, a absorção, translocação e acúmulo de Ba.

A diferença entre espécies está ligada principalmente ao arranjo do sistema radicular: a área superficial ocupada pelas raízes é relatada como a principal característica do sistema radicular que determina o grau de formação das placas de ferro (Jiang et al., 2009), uma vez que condiciona a área de exposição ao  $Fe^{2+}$  dissolvido em solução que será oxidado na superfície das raízes. Tais informações acerca das espécies aqui estudadas são inexistentes na literatura.

Diversos autores demonstraram que a perda radial de oxigênio (PRO) está negativamente correlacionada ao acúmulo de metais, ou seja, as plantas com maior PRO translocaram e acumularam menos metais do que as plantas com PRO menos intensa (Cheng et al., 2014; Dai et al., 2017; Jia et al., 2014; Yang et al., 2012). O contrário é observado no presente estudo (Tabela 2), em que um maior potencial redox e menor pH (Fig. 2C) (possivelmente devido a oxidação da rizosfera de *T. domingensis*) resultaram em maior massa de Ba (Fig. 7A), em toda a planta, dessa espécie. Macfie e Crowder (1987) encontraram que formação de placas de ferro em *Thypha latifolia* está positivamente correlacionada ao pH do solo, ou seja, maior formação de placas em locais com maiores pHs, porém, outros atributos do solo como teor de carbono orgânico e percentual de carbonatos inorgânicos também afetaram (no caso desses dois atributos, negativamente) a formação de placas de ferro.

Considerando que não há diferença entre as espécies quanto aos teores de Fe na superfície das raízes avermelhadas (Fig. 6A), a maior oxidação da rizosfera de *T. domingensis* pode não ter afetado a formação de placas de Fe em nessa espécie, quando comparada a *E. acutangula*. Em geral, a retenção máxima de metais catiônicos ocorre em  $pH > 7$  (Bołzan, 2017; Sajih et al., 2014), logo, o menor pH na rizosfera de *T. domingensis* pode ter desfavorecido a adsorção de Ba tanto no solo quanto nas placas

de ferro na superfície radicular, como pode ser observado devido ao maior sup-Ba em *E. acutangula* (Fig. 7B), favorecendo sua absorção e acúmulo em *T. domingensis*.

## 5. Conclusões

Em todos os tratamentos a barita foi, ao menos parcialmente, reduzida. Mais bário foi solubilizado em solos vegetados com *E. acutangula* e *T. domingensis*, quando comparados a solos não vegetados e no início do alagamento. As propriedades eletroquímicas de solos vegetados com *E. acutangula* se assemelham a de solos não vegetados, com condições redutoras mais intensas que proporcionaram a possível formação de FeS. Mesmo com menor intensidade de redução, maior acúmulo de Ba nos tecidos vegetais ocorreu com o cultivo de *T. domingensis*, devido à habilidade dessa espécie em acumular bário, especialmente nas raízes e estolões. Uma possível perda radial de oxigênio mais intensa em *T. domingensis* alterou o pH do solo, reduzindo a adsorção de Ba às placas de ferro. Se em *T. domingensis* as alterações eletroquímicas ocorridas e formação das placas de ferro não afetaram negativamente o acúmulo de Ba, em *E. acutangula* o mesmo não pode ser concluído. Mais Ba foi acumulado na superfície radicular de raízes avermelhadas e maior proporção de raízes vermelhas em relação a raízes não vermelhas foi encontrada nessa espécie, resultando em menor acúmulo de Ba tanto nas raízes quanto na parte aérea.

## 6. Referências

- Aldridge, K.T., Ganf, G.G., 2003. Modification of sediment redox potential by three contrasting macrophytes: implications for phosphorus adsorption/desorption. *Marine and Freshwater Research* 54, 87. doi:10.1071/MF02087
- Bageri, B.S., Mahmoud, M.A., Shawabkeh, R.A., Abdulraheem, A., 2017. Evaluation of Barium Sulfate (Barite) Solubility Using Different Chelating Agents at a High Temperature. *Journal of Petroleum Science and Technology* 7, 42–56.
- Bołzan, B.D., 2017. Effect of pH and soil environment. *World News of Natural Sciences* 8, 50–60.

- Carvalho, C.F.M. de, Viana, D.G., Pires, F.R., Egreja Filho, F.B., Bonomo, R., Martins, L.F., Cruz, L.B.S., Nascimento, M.C.P., Cargnelutti Filho, A., Rocha Júnior, P.R. da, 2018. Phytoremediation of barium-affected flooded soils using single and intercropping cultivation of aquatic macrophytes. *Chemosphere*. doi:10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.09.096
- Cheng, H., Wang, M., Wong, M.H., Ye, Z., 2014. Does radial oxygen loss and iron plaque formation on roots alter Cd and Pb uptake and distribution in rice plant tissues? *Plant and Soil* 375, 137–148. doi:10.1007/s11104-013-1945-0
- Christensen, K.K., 1997. Differences in Iron, Manganese, and Phosphorus Binding in Freshwater Sediment Vegetated with *Littorella Uniflora* and Benthic Microalgae. *Water, Air, and Soil Pollution* 99, 265–273. doi:10.1023/A:1018333827404
- Dai, M., Liu, J., Liu, W., Lu, H., Jia, H., Hong, H., Yan, C., 2017. Phosphorus effects on radial oxygen loss, root porosity and iron plaque in two mangrove seedlings under cadmium stress. *Marine Pollution Bulletin* 119, 262–269. doi:10.1016/j.marpolbul.2017.04.013
- Egreja Filho, F.B., 2000. Extração Sequencial De Metais Pesados Em Solos Altamente Intemperizados: Utilização De Componentes-Modelo E Planejamentos Com Misturas Ternárias Na Otimização Do Método. Doctor. Universidade Federal de Viçosa.
- EMBRAPA, 2013. Sistema brasileiro de classificação de Solos, 3ª. ed. Embrapa Solos, Rio de Janeiro, RJ.
- Ferguson, R.J., Ferguson, B.R., 2010. *The Chemistry of Strontium and Barium Scales*. Reno, NV.
- Ferreira, A.D., Viana, D.G., Egreja Filho, F.B., Pires, F.R., Bonomo, R., Martins, L.F., Pinto Nascimento, M.C., Silva Cruz, L.B., 2019. Phytoremediation in flooded environments: Dynamics of barium absorption and translocation by *Eleocharis acutangula*. *Chemosphere* 219, 836–844. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.12.074
- Ferreira, D.F., 2011. Sisvar: a computer statistical analysis system. *Ciência e Agrotecnologia* 35, 1039–1042. doi:10.1590/S1413-70542011000600001
- Genter, M.B., 2001. Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, and Radium, in: *Patty's Toxicology*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA. doi:10.1002/0471435139.tox028
- He, X.-T., Logan, T.J., Traina, S.J., 1995. *Physical and Chemical Characteristics of Selected U.S.*

- Municipal Solid Waste Composts. *Journal of Environment Quality* 24, 543.  
doi:10.2134/jeq1995.00472425002400030022x
- INMETRO, 2000. ORIENTAÇÃO SOBRE VALIDAÇÃO DE MÉTODOS DE ENSAIOS QUÍMICOS. Rio de Janeiro.
- Jacob, D.L., Otte, M.L., 2003. CONFLICTING PROCESSES IN THE WETLAND PLANT RHIZOSPHERE: METAL RETENTION OR MOBILIZATION? *Water, Air, and Soil Pollution* 3, 91–104.
- Ji, P., Sun, T., Song, Y., Ackland, M.L., Liu, Y., 2011. Strategies for enhancing the phytoremediation of cadmium-contaminated agricultural soils by *Solanum nigrum* L. *Environmental Pollution* 159, 762–768. doi:10.1016/J.ENVPOL.2010.11.029
- Jia, Y., Huang, H., Chen, Z., Zhu, Y.-G., 2014. Arsenic Uptake by Rice Is Influenced by Microbe-Mediated Arsenic Redox Changes in the Rhizosphere. *Environmental Science & Technology* 48, 1001–1007. doi:10.1021/es403877s
- Jiang, F.Y., Chen, X., Luo, A.C., 2009. Iron plaque formation on wetland plants and its influence on phosphorus, calcium and metal uptake. *Aquatic Ecology* 43, 879–890. doi:10.1007/s10452-009-9241-z
- Kölbl, A., Marschner, P., Fitzpatrick, R., Mosley, L., Kögel-Knabner, I., 2017. Linking organic matter composition in acid sulfate soils to pH recovery after re-submerging. *Geoderma* 308, 350–362. doi:10.1016/J.GEODERMA.2017.07.031
- Liang, J., Yang, Z., Tang, L., Zeng, G., Yu, M., Li, X., Wu, H., Qian, Y., Li, X., Luo, Y., 2017. Changes in heavy metal mobility and availability from contaminated wetland soil remediated with combined biochar-compost. *Chemosphere* 181, 281–288. doi:10.1016/J.CHEMOSPHERE.2017.04.081
- Macfie, S.M., Crowder, A.A., 1987. Soil factors influencing ferric hydroxide plaque formation on roots of *Typha latifolia* L. *Plant and Soil* 102, 177–184. doi:10.1007/BF02370700
- Magalhães, M.O.L., Sobrinho, N.M.B. do A., Zonta, E., Carvalho, M.M. de, Tolón-Becerra, A., 2012. Effect of variations in the redox potential of Gleysol on barium mobility and absorption in rice plants. *Chemosphere* 89, 121–127. doi:10.1016/j.chemosphere.2012.04.060



- Manzur, M.E., Grimoldi, A.A., Insausti, P., Striker, G.G., 2015. Radial oxygen loss and physical barriers in relation to root tissue age in species with different types of aerenchyma. *Functional Plant Biology* 42, 9. doi:10.1071/FP14078
- Michael, P.S., Fitzpatrick, R.W., Reid, R.J., 2017. Effects of live wetland plant macrophytes on acidification, redox potential and sulphate content in acid sulphate soils. *Soil Use and Management* 33, 471–481. doi:10.1111/sum.12362
- Moore, T.R., Dalva, M., 1997. Methane and carbon dioxide exchange potentials of peat soils in aerobic and anaerobic laboratory incubations. *Soil Biology and Biochemistry* 29, 1157–1164. doi:10.1016/S0038-0717(97)00037-0
- Nielsen, L.B., Finster, K., Welsh, D.T., Donnelly, A., Herbert, R.A., de Wit, R., Lomstein, B.A., 2001. Sulphate reduction and nitrogen fixation rates associated with roots, rhizomes and sediments from *Zostera noltii* and *Spartina maritima* meadows. *Environmental Microbiology* 3, 63–71.
- Phan, T.T., Graney, J.R., Johnson, J.D., Sharma, S., Toro, J., 2015. Trace metal distribution and mobility in drill cuttings and produced waters from Marcellus Shale gas extraction: Uranium, arsenic, barium. *Applied Geochemistry* 60, 89–103. doi:10.1016/J.APGEOCHEM.2015.01.013
- Phillips, E.J.P., Landa, E.R., Kraemer, T., Zielinski, R., 2001. Sulfate-Reducing Bacteria Release Barium and Radium from Naturally Occurring Radioactive Material in Oil-Field Barite. *Geomicrobiology Journal* 18, 167–182. doi:10.1080/01490450120549
- Ponnamperuma, F.N., 1984. Effects of Flooding on Soils, in: Kozlowski, T.T. (Ed.), *Flooding and Plant Growth*. Elsevier Science, pp. 9–45.
- Ponnamperuma, F.N., 1972. The Chemistry of Submerged Soils. *Advances in Agronomy* 24, 29–96. doi:10.1016/S0065-2113(08)60633-1
- Reid, R.J., Dunbar, K.R., Mclaughlin, M.J., 2003. Cadmium loading into potato tubers: the roles of the periderm, xylem and phloem. *Plant, Cell and Environment* 26, 201–206. doi:10.1046/j.1365-3040.2003.00945.x
- Ribeiro, P.R.C. de C., Viana, D.G., Pires, F.R., Egreja Filho, F.B., Bonomo, R., Cargnelutti Filho, A., Martins, L.F., Cruz, L.B.S., Nascimento, M.C.P., 2018. Selection of plants for phytoremediation of barium-polluted flooded soils. *Chemosphere* 206, 522–530.

doi:10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.05.056

Sajih, M., Bryan, N.D., Livens, F.R., Vaughan, D.J., Descostes, M., Phommavanh, V., Nos, J.,

Morris, K., 2014. Adsorption of radium and barium on goethite and ferrihydrite: A kinetic and surface complexation modelling study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 146, 150–163.

doi:10.1016/J.GCA.2014.10.008

Silva Jr., A.Í. da, Araújo Filho, H. da C., Silva, R.C., 2000. Testes de desempenho de eletrodos:

eletrodos de referência. *Química Nova* 23, 512–517. doi:10.1590/S0100-4042200000400014

Soil Survey Staff, 2014. Keys to soil taxonomy, USDA - Natural Resources Conservation Service.

doi:10.1109/TIP.2005.854494

Stubner, S., 2004. Quantification of Gram-negative sulphate-reducing bacteria in rice field soil by 16S

rRNA gene-targeted real-time PCR. *Journal of Microbiological Methods* 57, 219–230.

doi:10.1016/j.mimet.2004.01.008

Teixeira, P.C., Donagemma, G.K., Fontana, A., Teixeira, W.G., 2017. Manual de métodos de análise

de solo, 3rd ed, Embrapa Solos. EMBRAPA, Brasília, DF.

Ulrich, G.A., Breit, G.N., Cozzarelli, I.M., Suflita, J.M., 2003. Sources of sulfate supporting anaerobic

metabolism in a contaminated aquifer. *Environmental Science and Technology* 37, 1093–1099.

doi:10.1021/es011288a

Ultra, V.U., Nakayama, A., Tanaka, S., Kang, Y., Sakurai, K., Iwasaki, K., 2009. Potential for the

alleviation of arsenic toxicity in paddy rice using amorphous iron-(hydr)oxide amendments. *Soil*

*Science and Plant Nutrition* 55, 160–169. doi:10.1111/j.1747-0765.2008.00341.x

Usepa, 2007. Method 3051: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils.

Test Methods for Evaluating Solid Waste 1–30. doi:10.1017/CBO9781107415324.004

Usepa, 1997. Method 6010C inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry 2, 1–19.

Viana, D.G., Pires, F.R., Egreja Filho, F.B., Bonomo, R., Martins, L.F., Costa, K.A., Ferreira, A.D.,

Madalão, J.C., Rocha Junior, P.R. da, Nascimento, M.C.P., Cruz, L.B.S., Dias, O.S., 2019.

Cutting frequency effect on barium phytoextraction by macrophytes in flooded environment: A

field trial. *Journal of Hazardous Materials* 362, 124–131. doi:10.1016/J.JHAZMAT.2018.08.091

Wang, X.N., Sun, G.X., Zhu, Y.G., 2017. Thermodynamic energy of anaerobic microbial redox

reactions couples elemental biogeochemical cycles. *Journal of Soils and Sediments* 17, 2831–2846. doi:10.1007/s11368-017-1767-4

Widdel, F., Bak, F., 1992. Gram-Negative Mesophilic Sulfate-Reducing Bacteria, in: *The Prokaryotes*. Springer New York, New York, NY, pp. 3352–3378. doi:10.1007/978-1-4757-2191-1\_21

Yang, J., Tam, N.F.-Y., Ye, Z., 2014a. Root porosity, radial oxygen loss and iron plaque on roots of wetland plants in relation to zinc tolerance and accumulation. *Plant and Soil* 374, 815–828. doi:10.1007/s11104-013-1922-7

Yang, J., Tam, N.F.Y., Ye, Z., 2014b. Root porosity, radial oxygen loss and iron plaque on roots of wetland plants in relation to zinc tolerance and accumulation. *Plant and Soil* 374, 815–828. doi:10.1007/s11104-013-1922-7

Yang, J.X., Liu, Y., Ye, Z.H., 2012. Root-Induced Changes of pH, Eh, Fe(II) and Fractions of Pb and Zn in Rhizosphere Soils of Four Wetland Plants with Different Radial Oxygen Losses. *Pedosphere* 22, 518–527. doi:10.1016/S1002-0160(12)60036-8

## **1.2 FITORREMEDIAÇÃO EM AMBIENTES ALAGADOS: DINÂMICA DA ABSORÇÃO E TRANSLOCAÇÃO DE BÁRIO POR *Eleocharis acutangula***

“Preparado de acordo com as normas do periódico Chemosphere”

### **Resumo**

FERREIRA, Amanda Duim; M.Sc.; Universidade Federal do Espírito Santo; Fevereiro de 2019; **Fitorremediação em ambientes alagados: dinâmica da absorção e translocação de bário por *Eleocharis acutangula***; Orientador: Fábio Ribeiro Pires. Coorientadores: Robson Bonomo; Fernando Barboza Egreja Filho.

Macrófitas são plantas amplamente utilizadas no tratamento de águas residuárias e possuem potencial para remediação de solos alagados. Muitas técnicas têm sido propostas para incrementar a fitoextração de metais por macrófitas, entretanto, o conhecimento dos períodos de máxima absorção e translocação são uma lacuna no planejamento de programas de fitorremediação. Para avaliar a absorção e translocação de bário (Ba) por *Eleocharis acutangula* ao longo do tempo, conduzimos um experimento em casa de vegetação para determinar: (1) a produção de biomassa das plantas, (2) o teor

de Ba nas raízes e parte aérea, (3) a massa de Ba acumulada nas raízes e parte aérea, (4) os fatores de translocação e coeficientes de extração, e (5) os teores de Ba remanescente em duas camadas de solo (0,0-0,1 e and 0,1-0,2 m). As maiores taxas de translocação foram observadas após 105 dias de plantio, quando as plantas atingiram índices de hiperacumulação. O máximo acúmulo de Ba na parte aérea ocorreu aos 105 dias e nas raízes aos 120 e 180 dias. O conteúdo de Ba no solo foi reduzido até os 120 dias, como resultado do aumento no teor de Ba lábil até os 105 dias na camada de 0,0 a 0,10 m e até os 120 dias na camada de 0,10 a 0,20 m, favorecendo a intensa acumulação nas plantas nesse período. Após 120 dias de cultivo, a acumulação nas raízes mantém o alto coeficiente de extração do solo para a planta inteira. Aos 180 dias há um esgotamento do Ba lábil, devido à alta taxa de remoção pelas raízes.

**Palavras chaves:** fitoextração; rizoacumulação; fitoestabilização.

**Abstract**

FERREIRA, Amanda Duim; M.Sc.; Universidade Federal do Espírito Santo; February of 2019;

**Phytoremediation in flooded environments: dynamics of barium absorption and translocation by *Eleocharis acutangula***; Adviser: Fábio Ribeiro Pires. Co-advisors: Robson Bonomo; Fernando Barboza Egreja Filho.

Macrophytes are plants widely used in water treatment and have potential for remediation of flooded soils. Many techniques have been proposed to increase the phytoextraction of metals by macrophytes, however, the knowledge of periods of maximum absorption and translocation is essential and is a gap in the management of phytoremediation. To evaluate the absorption and translocation of barium (Ba) by *Eleocharis acutangula* over time, we conducted a greenhouse experiment to determine: (1) the biomass production of the plants, (2) the Ba content in the roots and part (3) the mass of Ba accumulated in the roots and aerial part, (4) the translocation factors and extraction coefficients, and (5) the levels of Ba remaining in two layers of soil (0.0-0.1 m and 0.1-0.2 m). The highest translocation rates were observed after 105 days of cultivation, when the plants reached a state of hyperaccumulation. The maximum accumulation of barium occurred in the aerial parts of the plants at 105 days and in the roots at both 120 and 180 days. The barium content was reduced up to 120 days, as a result of an increase in available barium content in the soil layer of 0.0-0.1 m up to 105 days and in the layer 0.10-0.20 m up to 120 days, favoring the intense accumulation of Ba during this period. After 120 days of cultivation, the accumulation in the roots maintained a high coefficient of removal of Ba from the soil to the plant. After 180 days the available barium in the soil was depleted due to this high rate of removal by the roots.

**Keywords:** phytoextraction; rhizoaccumulation; phytostabilization.

## 1. Introdução

A rápida expansão das indústrias e da agricultura em resposta ao crescimento exponencial da população mundial colocou em risco os recursos hídricos e toda a cadeia alimentar através dos vários tipos de contaminantes que eles liberam. Esses contaminantes ameaçam a saúde humana e o meio ambiente (Brevik e Sauer, 2015; Li, 2017), o que torna a contaminação do solo uma das questões mais urgentes do século XXI. O bário é um desses contaminantes e, embora não seja definido como metal pesado, foi relatado que ele tem muitos efeitos tóxicos no meio ambiente (Lu et al., 2018) e na saúde humana (Abbasi et al., 2016; Milićević et al. 2018).

Devido à sua alta reatividade, o bário não é encontrado em sua forma elementar na natureza. A barita (sulfato de bário) tem baixa solubilidade e, conseqüentemente, um baixo grau de toxicidade (McCarthy et al., 2007). No entanto, em solos inundados, microrganismos anaeróbicos usam substâncias inorgânicas como a barita como receptores de elétrons e reduzem o sulfato a sulfeto (Ulrich et al., 2003), liberando o bário na solução do solo (Phillips et al., 2001), onde ele pode ser absorvido pelas plantas ou atingir os cursos d'água, contaminando assim toda a cadeia alimentar.

Neste cenário, técnicas ecologicamente viáveis para remoção de bário são consideradas mais adequadas e mais baratas que a remoção direta. A fitorremediação, por exemplo, é mais econômica e eficiente quando comparada a técnicas como escavação, incineração, lavagem do solo e solidificação (Ali et al., 2013; Wang et al., 2015).

No entanto, certas condições ambientais podem dificultar o uso da fitorremediação, dificultando o desenvolvimento adequado das plantas ou reduzindo a disponibilidade do contaminante para absorção pelas plantas (Sarwar et al., 2017). Em solos inundados, condição na qual o sulfato de bário se torna um passivo ambiental, a limitação é que plantas adaptadas a condições anaeróbicas são necessárias para a fitorremediação. Portanto, macrófitas aquáticas têm notável potencial para ampla aplicação na remediação de águas contaminadas e solos alagados (Abed et al., 2017; Hollis e Turner, 2018; Lin et al., 2018).

A maioria dos estudos de absorção e translocação de Ba em plantas é recente e limitados a avaliações dos riscos de contaminação da cadeia alimentar (Suwa et al., 2008), ou foram estudos em que as plantas foram utilizadas apenas como indicadores da presença de bário no solo (Kowalska et al.,

2012). Embora recentemente tenham sido selecionadas espécies que acumulam bário (Ribeiro et al., 2018), o estudo da absorção e translocação desse elemento ao longo do tempo por plantas com potenciais hiperacumuladoras é inexistente no presente. Sabe-se que as macrófitas tendem à rizoacumulação (Li et al., 2018), mas o momento em que os contaminantes não são mais translocados para a parte aérea não está bem definido na literatura. A lacuna no conhecimento desses períodos de absorção e acúmulo máximos em partes aéreas pode levar à classificação incorreta das espécies como fitoestabilizantes quando elas têm potencial para fitoextração.

O estudo da absorção e translocação temporal de um contaminante por uma planta é uma parte essencial da identificação de técnicas promissoras para aumentar a eficiência da fitorremediação, e também pode sugerir períodos ótimos de intervenção usando processos tradicionais de fitorremediação. Assim, informações sobre quais partes de uma planta acumulam mais bário e em que momento isso ocorre não é apenas de interesse acadêmico, mas também de grande importância prática no estabelecimento de planos de manejo eficientes. Portanto, o objetivo deste estudo foi identificar as taxas de absorção e translocação de bário em plantas de *Eleocharis acutangula* em cinco épocas de corte ao longo de seis meses.

## **2. Material e métodos**

### *2.1. Coleta do solo e caracterização*

O solo para este estudo (do tipo “Aquent” de acordo com Soil Taxonomy (2014)) foi coletado na camada de 0,0–0,2 m em uma área sem histórico de contaminação por bário no município de Linhares, ES, Brasil. As amostras de solo foram analisadas antes da montagem dos ensaios para determinar seu conteúdo pseudo-total de bário (Usepa, 2007, 1997). O solo apresentou 142,81 mg kg<sup>-1</sup> de Ba, pH 4,13, 260 g kg<sup>-1</sup> de argila, 280 g kg<sup>-1</sup> de matéria orgânica e potencial redox (Eh) igual a 256,2 mV, determinados segundo (Teixeira et al., 2017).

### *2.2. Tratamentos, design experimental e procedimentos*

O experimento foi conduzido em casa de vegetação na Fazenda Experimental do Campus São Mateus da Universidade Federal do Espírito Santo, em delineamento de blocos casualizados (DBC). A espécie



fitorremediadora utilizada foi *Eleocharis acutangula* e os tratamentos foram compostos por cinco épocas de corte realizadas aos 60, 75, 105, 120 e 180 dias após o plantio.

O solo foi acondicionado em vasos de polietileno com capacidade de 15 dm<sup>3</sup>, aos quais foram adicionados 10 kg de solo. Devido à presença de muitas raízes no solo, o solo adicionado aos vasos não foi seco nem peneirado, de modo que somente as raízes foram removidas. Isto foi seguido pela homogeneização e condicionamento do solo nos vasos. Além do teor de Ba original, 1000 mg de Ba por quilograma de solo foram aplicados na forma solúvel como cloreto de bário. Cada vaso recebeu 100 mL de uma solução contendo 177,864 g L<sup>-1</sup> de BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. A irrigação foi realizada mantendo o solo sob uma lâmina de 3 cm de água.

### 2.3. Avaliações e análises

Durante a amostragem do solo, todo o solo contido em cada vaso foi removido em um único bloco, denominado monólito. As plantas foram cortadas na base do caule e os monólitos foram seccionados em duas camadas (0,0-0,10 m e 0,10-0,20). Após a coleta, as raízes foram separadas do solo por lavagem com água corrente. As raízes e as partes aéreas das plantas foram secas em estufa de circulação de ar a 65°C até atingir um peso constante. Após a secagem, o material vegetal foi pesado para quantificar a matéria seca produzida e depois triturado em moinho de faca tipo Wiley e armazenado para posterior análise do teor de Ba. O solo amostrado foi seco à sombra e passado por uma peneira de 2 mm (terra fina seca ao ar - TFSA) para análise do teor de Ba no solo.

O teor de Ba trocável do solo foi obtido pela extração de 1,0 g de TFSA com 25 mL de solução de KCl 0,100 mol L<sup>-1</sup> (Genter, 2001; He et al., 1995). Após agitação durante 6 h e centrifugação, o sobrenadante foi transferido para um frasco volumétrico de 50 mL e o volume foi completado com água deionizada. Após a pesagem, secagem e moagem, amostras vegetais (raízes e parte aérea) foram digeridas de acordo com o protocolo 3052 da EPA (Usepa, 2007). O teor de Ba nas amostras de solo e planta foi determinado por espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) (Perkin Elmer Optima 7000 DV, Perkin Elmer, Norwalk, CT), de acordo com o método 6010B (Usepa, 1997).

#### 2.4. Fatores de remoção, translocação e acúmulo de bário

A massa de bário acumulada por hectare ( $\text{kg ha}^{-1}$ ) em cada parte da planta (parte aérea e raízes) foi calculada usando a Eq. (1). O fator de translocação (TF, Eq. (2)) foi calculado como a razão entre a concentração do metal na biomassa aérea e a raiz (Shi et al., 2011). Um fator de translocação (Ribeiro et al., 2018), baseado na massa total de bário acumulada em cada parte da planta (denominado fator de translocação de massa, mTF, Eq. (3)), foi calculado para avaliar a capacidade de translocação de bário das raízes para os tecidos acima do solo ao longo do tempo. O coeficiente de extração ( $EC_{\text{parte aérea}}$  ou  $EC_{\text{raiz}}$ ), que pode ser usado para avaliar a capacidade da planta de acumular o metal do ambiente, foi calculado dividindo-se o conteúdo de bário na parte respectiva da planta (partes aéreas ou raízes) pelo conteúdo remanescente de bário no solo, de acordo com a Eq. (4). O coeficiente de extração para toda a planta ( $EC_{\text{planta}}$ ) foi calculado de acordo com a Eq. (5). Eqs (1), (2), (3), (4), (5) são apresentadas abaixo:

$$Ba_{\text{accum.}} = \frac{([Ba]_{\text{shoot or root}} \times DM)}{1000} \quad (1)$$

$$TF = \frac{[Ba]_{\text{shoot}}}{[Ba]_{\text{root}}} \quad (2)$$

$$mTF = \frac{mBa_{\text{shoot}}}{mBa_{\text{root}}} \quad (3)$$

$$Ec_{\text{shoot ou root}} = \frac{[Ba]_{\text{shoot or root}}}{\frac{[Ba]_{\text{solo1}} + [Ba]_{\text{solo2}}}{2}} \quad (4)$$

$$Ec_{\text{plant}} = \frac{mBa_{\text{shoot}} + mBa_{\text{root}}}{mBa_{\text{soil}}} \quad (5)$$

onde  $[Ba]_{\text{parte aérea ou raiz}}$  é a concentração de Ba na respectiva parte vegetal (em  $\text{mg kg}^{-1}$ ), DM é a produção de biomassa, em  $\text{kg ha}^{-1}$ , mBa é a massa de bário na respectiva parte da planta (em mg, obtida pelo produto entre a concentração no tecido, em  $\text{mg kg}^{-1}$ , e a massa de matéria seca na parte vegetal, em kg),  $[Ba]_{\text{solo1}}$  e  $[Ba]_{\text{solo2}}$  são os teores (em  $\text{mg kg}^{-1}$ ) de Ba no solo em as camadas de 0,0 a 0,10 e 0,10 a 0,20 m, respectivamente, e  $mBa_{\text{soil}}$  é a massa de bário no solo em kg, obtida pelo produto entre o conteúdo remanescente de bário do solo em cada época, em  $\text{mg kg}^{-1}$  e a massa de solo contida em cada vaso, em kg).

### *2.5. Verificação da qualidade analítica dos resultados e análise estatística*

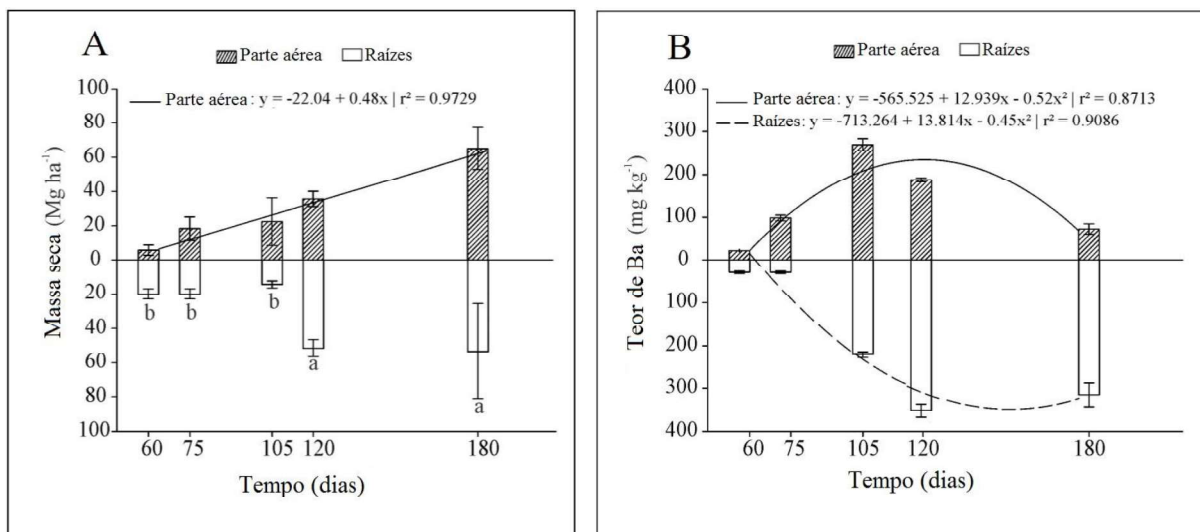
A qualidade dos resultados analíticos foi verificada usando duas amostras de solo certificadas, Clean Sandy Loam (CLNSOIL 3) da SIGMA - ALDRICH e San Joaquin Soil (2709a) do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia. Uma amostra certificada de bário nas folhas de morango do Laboratory of the Government Chemist foi utilizada para verificar a adequação dos procedimentos analíticos utilizados para determinar o teor de Ba nas amostras da planta.

Os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA), e quando o F foi significativo, foi realizada uma análise de regressão. Os modelos mais adequados foram escolhidos com base nos níveis de significância dos coeficientes das equações ( $p < 0,05$ ) e no valor do coeficiente de determinação. A estimativa dos pontos máximos foi feita a partir do cálculo da derivada de cada equação. Para as variáveis nas quais não foi encontrado nenhum modelo significativo para representar os dados, realizou-se um teste t para comparar as médias com uma probabilidade de 5% de erro do tipo I ( $p < 0,05$ ). O teste de correlação de Pearson foi utilizado para testar as correlações entre as variáveis com o software Statistica 7.0 (Inc. StatSoft, 2004), e a significância dos coeficientes de correlação foi avaliada usando teste- t. As análises estatísticas foram realizadas com o software Sisvar® (Ferreira, 2011). Os gráficos e curvas de regressão foram criados usando o software SigmaPlot® (Systat Software, Inc., Chicago, IL, EUA).

## **3. Resultados**

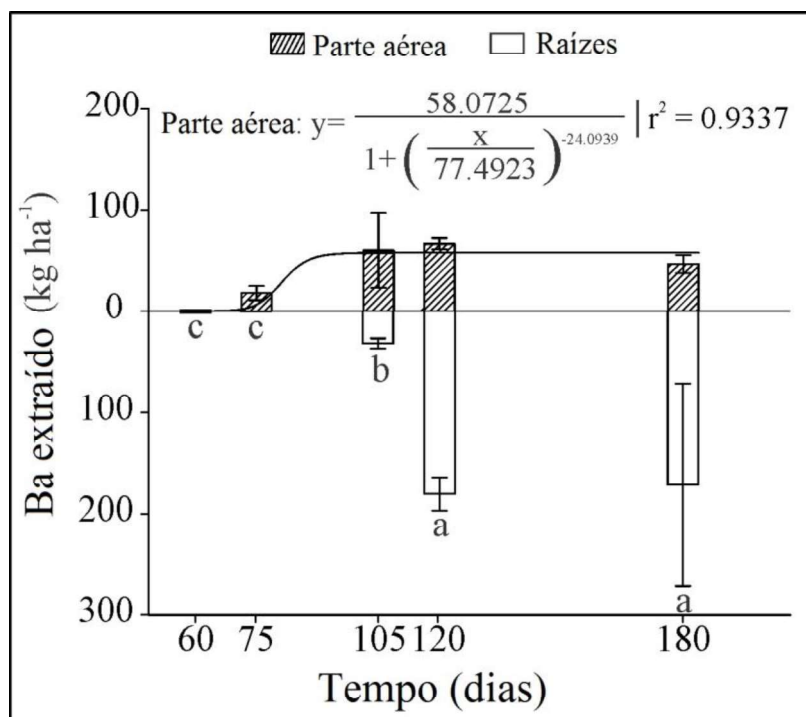
### *3.1. Matéria seca, teor e fitoextração de Ba*

A produção de matéria seca aérea das plantas aumentou linearmente ao longo do tempo. Para a biomassa seca das raízes, valores médios mais altos também foram observados nos períodos mais longos de cultivo, 120 e 180 dias (Fig. 1A). A concentração de Ba nas raízes e na parte aérea seguiu uma tendência quadrática (Fig. 1 B). Pela derivada das equações ajustadas, o teor máximo de Ba na parte aérea ( $2393,59 \text{ mg kg}^{-1}$ ) foi estimado em 124 dias após o transplântio e nas raízes ( $3468,72 \text{ mg kg}^{-1}$ ) aos 154 dias após o transplântio.



**Fig. 1** Massa seca (A) e concentração de bário (B) na parte aérea e raízes de *Eleocharis acutangula* em cinco épocas de colheita. Os valores médios ( $n = 4$ ) seguidos pela mesma letra não diferiram significativamente de acordo com o teste t ( $p > 0,05$ ). Os dados foram plotados usando o Sigmaplot v.12 (Systat Software, Inc., Chicago, IL, EUA).

Assim como a concentração, as mudanças no conteúdo de bário, em função do tempo, na parte aérea das plantas (Fig. 2) não seguiu tendência linear. Um modelo não-linear log-sigmoidal foi ajustado ( $p = 0,0109$ ), onde o acúmulo máximo de bário na parte aérea foi de  $58,07 \text{ kg ha}^{-1}$  aos 105 dias de cultivo. O maior acúmulo de Ba nas raízes foi atingido aos 120 dias e mantido até 180 dias, período em que as raízes extraíram, em média,  $175,84 \text{ kg ha}^{-1}$  de Ba, que foi cerca de três vezes maior que a quantidade máxima de Ba acumulada pela parte aérea. O maior acúmulo combinado de Ba na parte aérea e nas raízes foi obtido aos 120 dias após o transplântio.



**Fig. 2.** Conteúdo de bário da parte aérea e raízes de *Eleocharis acutangula* em cinco épocas de colheita. Os valores médios ( $n = 4$ ) seguidos pela mesma letra não diferiram significativamente de acordo com o teste  $t$  ( $p > 0,05$ ). Os dados foram plotados usando o Sigmaplot v.12 (Systat Software, Inc., Chicago, IL, EUA).

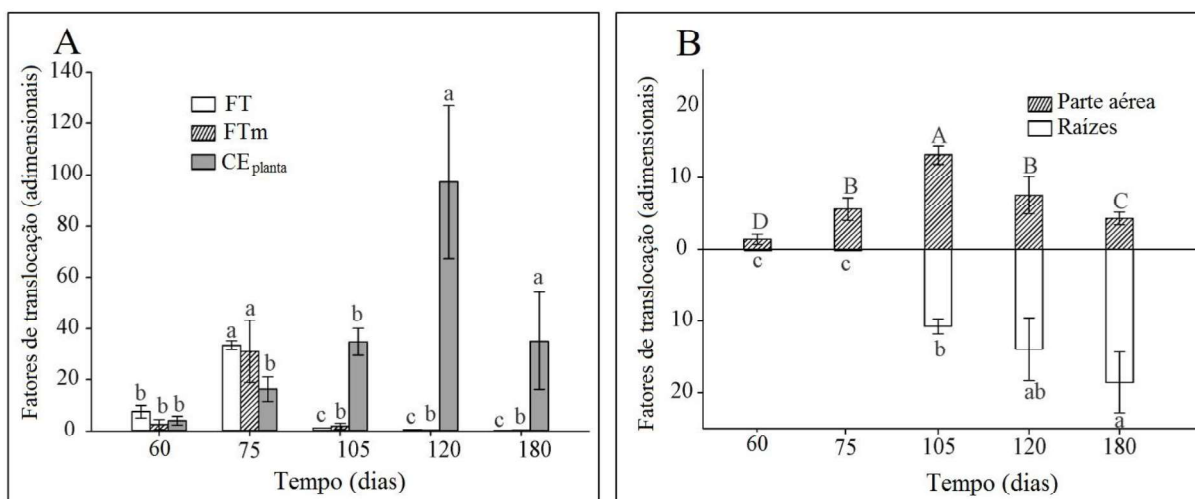
### 3.2. Eficiência de extração e de translocação

Os menores valores de produção de biomassa e concentrações de bário nos dois primeiros períodos de avaliação (Fig. 1) resultaram em menor conteúdo de bário acumulado (Fig. 2), resultando em menores eficiências de extração da planta como um todo (ECplanta) nesses períodos (Fig. 3A). No entanto, aos 75 dias após o transplante, as maiores taxas de translocação (TF e mTF) observadas durante o experimento ocorreram. Como consequência, a parte aérea das plantas apresentou um aumento no acúmulo de Ba aos 75 dias, como ficou evidente a partir do valor de ECparte aérea (Fig. 3B).

A hiperacumulação na parte aérea, e máxima capacidade de fitoextração são atingidas pelas plantas de *E. acutangula* aos 105 dias quando, apesar da redução de 91,06 e 88,69% nos fatores de translocação (TF e mTF, respectivamente), a parte aérea atinge máximo coeficiente de fitoextração (ECshoot, Fig. 3B).

Em função dos conteúdos de Ba nas raízes (Fig. 2), do ECraízes (Fig. 3B) e dos fatores de translocação (Fig. 3A), sugere-se a ocorrência de dois processos distintos, a saber: i) uma translocação intensa e crescente até os 75 dias de cultivo, quando se observam os valores máximos de TF e mTF, e ii) uma redução dos fatores de translocação, a partir dessa data, com uma aparente paralização da translocação a partir dos 105 dias de cultivo. Observa-se claramente que a partir dos 105 dias o conteúdo de bário na parte aérea se estabilizou, embora a absorção de Ba não tenha cessado e tenha havido um grande aumento no conteúdo de Ba nas raízes (Fig 2), corroborando a existência desses dois processos distintos.

A máxima eficiência de extração da planta como um todo (raízes + parte aérea) foi observada aos 120 dias, pelo maior conteúdo total de Ba acumulado (Fig.2) e pelo ECplant que apresenta média 59,88% maior que a média das demais épocas (Fig. 3A).

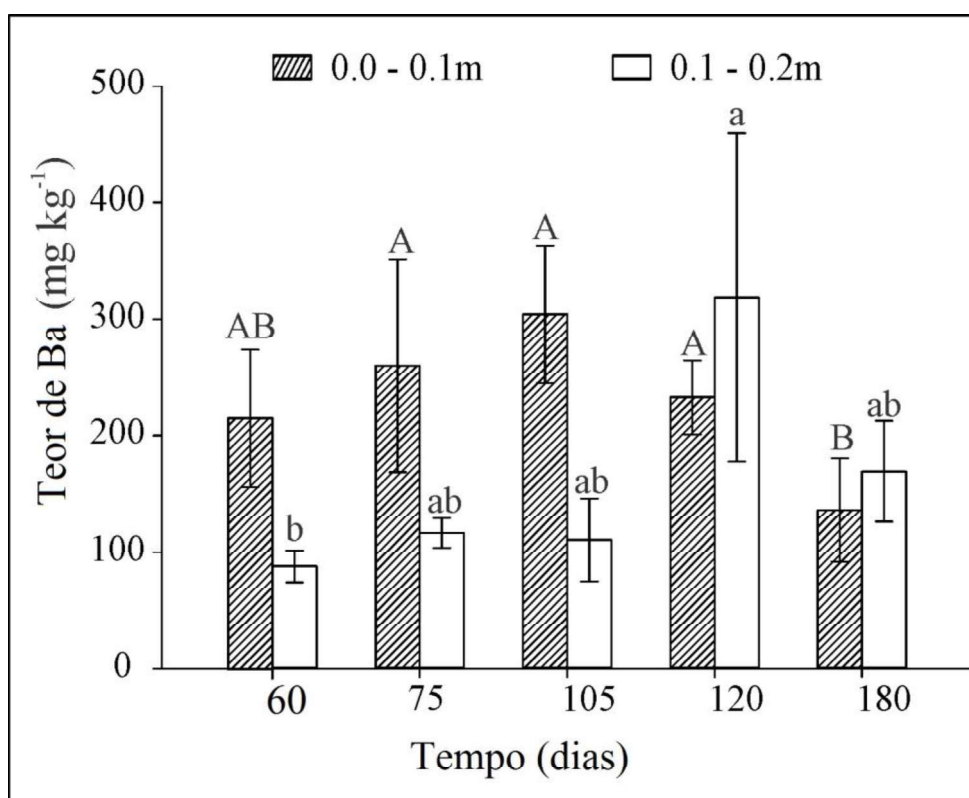


**Fig. 3** Fatores de translocação (TF, mTF) e coeficiente de extração total (EC<sub>planta</sub>) (A) e coeficientes de extração pela parte aérea (EC<sub>parte aérea</sub>) e raízes (EC<sub>raízes</sub>) (B) de *Eleocharis acutangula* em cinco épocas de colheita. Os valores médios (n = 4) seguidos da mesma letra para cada variável não diferiram significativamente de acordo com o teste t ( $p > 0,05$ ). Os dados foram plotados usando o Sigmaplot v. 12 (Systat Software, Inc., Chicago, IL, EUA).

### 3.3 Teor de Ba lábil e balanço de massa

Em ambas as camadas há um aumento no teor de Ba lábil ao longo do tempo, atingindo conteúdo máximo aos 120 dias (Fig. 4). Até os 105 dias há cerca de 2,48 vezes mais Ba na camada superficial

em comparação a subsuperficial. Porém, a partir dos 120 dias, há um decréscimo significativo no conteúdo de Ba lábil na camada de 0,0 a 0,10 m e um aumento também significativo na camada de 0,10 a 0,20 m. Nesta época de avaliação, a camada subsuperficial apresentou conteúdo de Ba lábil 26,88% maior que a camada superficial. O mesmo é observado aos 180 dias, porém, a diferença entre camadas é menor: há cerca de 19,53% mais Ba lábil na camada de 0,10 m a 0,20 m quando comparado ao conteúdo de Ba na camada de 0,0 a 0,10 m.



**Fig. 4** Concentrações lábeis de bário no solo em duas profundidades (0,0–0,10 m e 0,10 a 0,20 m) em cinco épocas de colheita de *Eleocharis acutangula*. Os valores médios ( $n = 4$ ) seguidos da mesma letra para cada profundidade do solo não diferiram significativamente de acordo com o teste t ( $p > 0,05$ ). Os dados foram plotados usando o Sigmaplot v. 12 (Systat Software, Inc., Chicago, IL, EUA).

A diferença entre o total aplicado em cada vaso ( $1000 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e o somatório entre massa acumulada pela planta (parte aérea e raízes) e massa remanescente no solo, na forma lábil (nas duas camadas), em cada época, foi atribuída ao bário sorvido ao solo (BS - Tabela 1). Nota-se que ao longo do tempo, essa massa sorvida ao solo (BS) foi sendo reduzida e disponibilizada para absorção pelas plantas. A

maior massa de Ba sorvida ao solo foi observada aos 60 dias (8,46g de Ba, cerca de 84,66% do total aplicado) e a menor massa sorvida foi observada nos períodos mais longos de cultivo, 120 e 180 dias (em média 4,37 g de Ba, o que equivale a cerca de 56,25% do total aplicado).

Somando-se a massa máxima acumulada pela parte aérea e pelas raízes os percentuais de extração total foram, em relação ao total aplicado em cada unidade experimental: 0,14% aos 60 dias, 1,32% aos 75 dias, 6,51% aos 105 dias, 17,48% aos 120 dias e 15,12% aos 180 dias (Tabela 1). Dessa forma, sem a adoção de nenhuma técnica para incrementar a fitoextração e fitoestabilização seriam necessários 5,72 ciclos de replantio da espécie, com cortes a cada 120 dias, para remoção total do bário aplicado.

**Tabela 1.** Balanço de massa entre Ba aplicado (total, igual a 100%), Ba acumulado na planta (parte aérea e raízes), e Ba sorvido ao solo em cinco épocas de colheita de *Eleocharis acutangula*.

Tempo (dias)	BEPA	BER	BL	BS
	----- (% em relação ao Ba adicionado) -----			
60	0,10 c	0,04 b	15,22 a	84,64 a
75	1,28 bc	0,04 b	18,84 a	79,84 a
105	4,26 ab	2,25 b	20,74 a	72,75 ab
120	4,73 a	12,75 a	23,60 a	58,92 b
180	3,32 abc	12,12 a	15,28 a	69,28 ab
CV*	55,39	70,23	32,17	10,73

\*CV – Coeficiente de variação (%); BEPA – Ba extraído pela parte aérea; BER – Ba extraído pelas raízes; BL – Ba lábil (solúvel + trocável) na camada de 0.0 a 0.20 m; BS – Ba sorvido ao solo. Médias (n = 4) seguidas pela mesma letra não diferem de acordo com o teste de t,  $p > 0,05$ .

### 3.4 Correlações entre as variáveis analisadas

Todas as variáveis avaliadas nesse trabalho foram correlacionadas por meio da análise de correlação de Pearson (Tabela 2). As variáveis relacionadas à remoção de Ba do solo que apresentaram coeficientes de correlação significativos são apresentadas a seguir.

A eficiência de extração pela planta inteira (ECP) se mostrou positivamente e fortemente correlacionada ( $R = 0,93$ ) com o teor de Ba lábil, ou seja, quanto maior o teor médio de Ba lábil no solo (LB), maior a eficiência de extração. A fitoextração, representada pelo conteúdo de Ba na parte



aérea (BES) foi positiva e fortemente afetada ( $R = 0,90$ ) pela concentração de Ba nas raízes (BCR), mas não apresentou correlação significativa com o conteúdo de Ba nas raízes (BER), indicando que altas concentrações de Ba nas raízes favorecem a translocação mas que essa translocação não tem tanta correlação com a massa total de Ba nas raízes. A massa de Ba extraída pelas raízes (BER) foi altamente correlacionada com a concentração de Ba nas raízes ( $R = 0,92$ ), com o teor médio de Ba lábil - LB ( $R = 0,91$ ), com o teor de Ba lábil (LBD2) na profundidade de 0,1 a 0,2 m ( $R = 0,99$ ), com a produção de matéria seca de raiz - RBP ( $R = 0,96$ ) e com o coeficiente de extração pelas raízes (ECR) que apresentou  $R = 0,89$ .

**Tabela 2.** Correlação de Pearson entre variáveis analisadas.

	BEPA	BER	TBPA	TBR	BLC1	BLC2	BL	MSPA	MSR	FT	FTm	CER	CEPA	CEP
BEPA	1,00	0,70	0,80	0,90*	0,11	0,61	0,88	0,56	0,49	-0,58	-0,45	0,82	0,74	0,82
BER		1,00	0,14	0,92*	-0,58	0,99*	0,91*	0,85	0,96*	-0,60	-0,53	0,89*	0,04	0,78
TBPA			1,00	0,48	0,67	0,02	0,47	0,02	-0,12	-0,30	-0,19	0,36	0,98*	0,53
TBR				1,00	-0,31	0,86	0,92*	0,78	0,79	-0,73	-0,63	0,96*	0,39	0,82
BLC1					1,00	-0,66	-0,21	-0,69	-0,73	0,28	0,31	-0,45	0,68	0,00
BLC2						1,00	0,87	0,89*	0,99*	-0,49	-0,42	0,85	-0,06	0,71
BL							1,00	0,71	0,81	-0,45	-0,34	0,82	0,37	0,93*
MSPA								1,00	0,83	-0,43	-0,33	0,90*	0,03	0,41
MSR									1,00	-0,46	-0,41	0,77	-0,21	0,67
FT										1,00	0,99*	-0,72	-0,22	-0,46
FTm											1,00	-0,63	-0,10	-0,38
CER												1,00	0,32	0,62
CEPA													1,00	0,38
CEP														1,00

Coefficientes acompanhados por um asterisco são significativos ao nível de 5% de significância de acordo com o teste de t. BEPA- Ba extraído pela parte aérea (kg ha<sup>-1</sup>); BER - Ba extraído pelas raízes (kg ha<sup>-1</sup>); TBPA – teor de Ba na parte aérea (mg kg<sup>-1</sup>); TBR – teor de Ba nas raízes (mg kg<sup>-1</sup>); BLC1 – Ba lábil na camada de 0.0 a 0.1 m (mg kg<sup>-1</sup>); BLC2 – Ba lábil na camada de 0.1 a 0.2 m (mg kg<sup>-1</sup>); BL – Valor médio de concentração de Ba lábil na camada de 0.0 a 0.2 m (mg kg<sup>-1</sup>); MSPA- Massa seca da parte aérea (kg ha<sup>-1</sup>); MSR- Massa seca das raízes (kg ha<sup>-1</sup>); FT e FTm- fator de translocação e de translocação de massa (adimensionais); CER – Coeficiente de extração das raízes (adimensional); CEPA - Coeficiente de extração da parte aérea (adimensional); CEP – Coeficiente de extração da planta inteira (adimensional).

## 4. Discussão

### 4.1 *Matéria seca, teor de bário e fitoextração*

O acúmulo de matéria seca cresceu ao longo de todo o tempo avaliado (Fig. 1A), contudo a absorção (Fig. 1B) e translocação (Fig. 3A) de Ba foram negativamente afetados pelos maiores tempos de cultivo. Isto ocorre porque a planta utilizada na fitorremediação é uma espécie perene, ou seja, não há perda de produtividade e senescência, em curto prazo, desde que não ocorra redução na disponibilidade de luz e nutrientes (Neue et al., 1997) e, principalmente, de água (Chagas et al., 2012). Deve-se considerar também que a absorção de elementos químicos, sejam eles nutrientes ou não, pode ser mais bem explicada por modelos quadráticos onde há um ponto de máximo teor (Motulsky and Christopoulos, 2003). Os resultados nos mostram que as massas de Ba extraídas pelas partes das plantas (Fig. 2) se estabilizaram nos valores máximos a partir dos 105, para a parte aérea, e 120 dias para as raízes. O aumento de produção de matéria seca, sem continuidade na absorção de Ba é o que resultou na redução da concentração de Ba nos tecidos vegetais, a partir dos 120 dias (Fig. 1) e o comportamento quadrático observado. Tais reduções nos teores de metais acumulados pelas plantas ao longo do tempo ocorrem devido a diluição biológica, ou seja, a concentração de metal no tecido diminui à medida que ocorre um aumento no acúmulo de biomassa (Azeem et al., 2015). Esse comportamento pode estar associado com o decréscimo na concentração de Ba lábil, principalmente na camada de 0 a 0.1 m, com o passar do tempo, pelo exaurimento do mesmo pelas raízes ou por uma maior atividade das raízes mais profundas, que podem ter promovido uma descida do Ba lábil para a camada de 0.1 a 0.2 m, como atesta a Fig. 4. De fato, as maiores absorções de Ba pelas raízes (Fig. 2), principalmente após os 120 dias devem ter sido, em grande parte, realizadas pelas raízes mais profundas, como se infere da elevada correlação (0.99) do BER com o LBD2 (Tabela 2).

Épocas de máxima absorção de metais estão relacionadas a diversos fatores, sendo estes ligados às plantas (espécie, parte da planta e idade do tecido) e à biodisponibilidade do elemento no solo (pH do solo, teor de matéria orgânica, potencial redox e teor de silte e argila). As plantas mais jovens, com 60 e 75 dias após o transplântio, possuem maior teor de metais possivelmente devido às características de juvenildade dos tecidos e maior atividade metabólica (Kim and Kim, 2018). Além de características

inerentes às plantas, o pool do metal em formas biodisponíveis, afetado por atributos químicos, físicos e biológicos do solo, pode ser mais determinante na eficiência de fitoextração do que a própria capacidade das plantas em acumular os metais (Ogunkunle et al., 2014), limitando a fitorremediação, como o ocorrido nesse estudo, onde as interações com a argila e principalmente com a matéria orgânica, que estava em elevada concentração no solo estudado, devem ter atuado na redução do pool de Ba disponível para fitoextração (Tabela 1), principalmente nos menores tempos de cultivo.

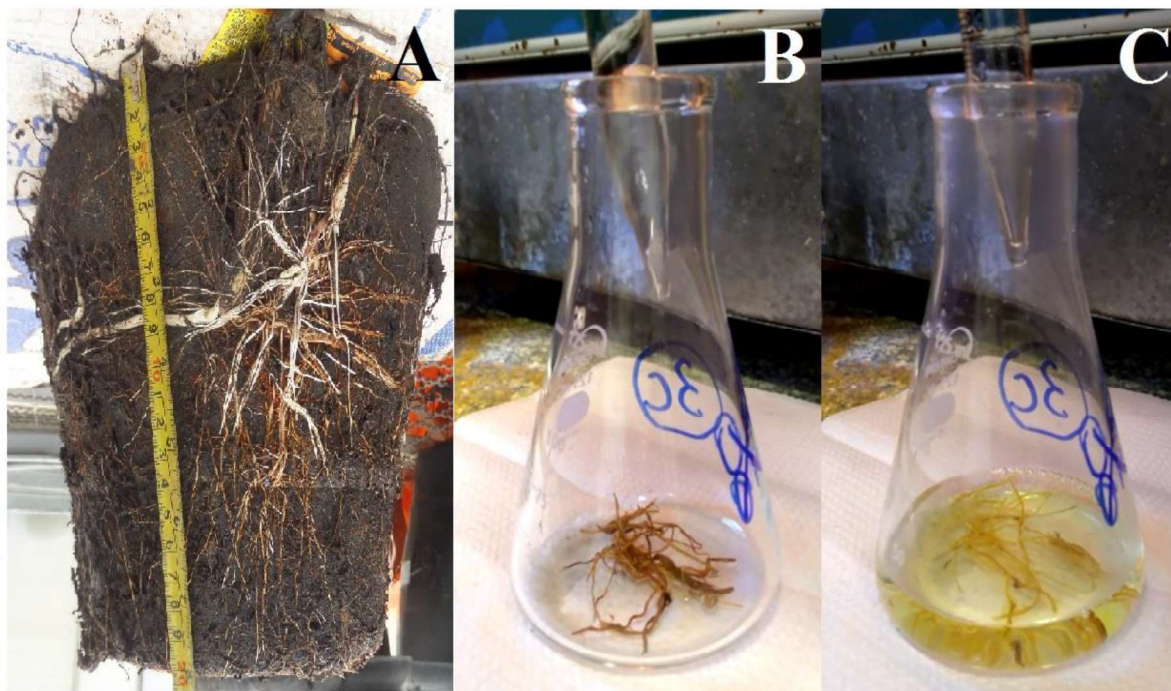
Ai et al. (2018) avaliaram as variações temporais e distribuições espaciais de metais pesados em um sistema solo-berinjela irrigado com águas residuárias. Assim como o ocorrido com as plantas de *E. acutangula* no presente trabalho, as concentrações de metais pesados nos tecidos de berinjela variaram em função dos períodos de crescimento e o acúmulo de metais pela planta foi melhor representado por um modelo sigmoide. Para Cu, Zn e Cd, as concentrações nas raízes, caules e folhas foram mais elevadas no período inicial de crescimento e, em seguida, diminuíram com o desenvolvimento das plantas.

Ao contrário da parte aérea, que quanto mais jovem mais metal transloca (Kim and Kim, 2018), raízes mais velhas e, portanto, melhor desenvolvidas, das plantas de *Salix viminalis* foram capazes de absorver quantidades maiores de metais em um tempo menor quando comparadas às raízes mais jovens em experimento realizado por Mlezeck et al. (2009). Os autores atribuem tal diferença entre idade de plantas à maior resistência ao estresse e melhor capacidade de adaptação em raízes mais velhas. Isso pode explicar a diferença para acumulação de Ba observada entre parte aérea e raízes no presente experimento (Fig. 2), em que a parte aérea apresenta tendência quadrática negativa de acumulação e as raízes apresentam maiores acumulações médias nos períodos mais longos de cultivo. Porém, não é possível afirmar que as raízes mais velhas de *E. acutangula* sejam as mais eficientes. O contrário ao que foi observado por Mlezeck et al. (2009) pode ser hipotetizado a partir dos resultados obtidos no presente trabalho. Por meio das análises de correlação realizadas (Tabela 2) e da observação das raízes (Fig. 5) é possível que raízes mais jovens e profundas de *E. acutangula* sejam mais eficientes na acumulação de Ba.

Um modelo de absorção radicular do Ba foi proposto por Amtmann e Rubio (2012). Segundo este modelo, canais de K, em especial o canal *AtAkt1* (Kamachi et al., 2015), são sensíveis ao Ba e devido

à similaridade entre estes íons a absorção de Ba ocorre sem que haja deficiência de K, visto que há um canal permeável específico para K e Ba. Sabe-se que alguns metais em algumas plantas são absorvidos principalmente na região apical, como o cálcio, enquanto outros podem ser absorvidos em toda a superfície da raiz, como é o caso do K (Taiz et al., 2017). Logo, não podemos afirmar que raízes mais velhas (e, portanto, mais espessas e superficiais) foram mais eficientes na acumulação de Ba por *E. acutangula*.

Macrófitas possuem grandes vantagens em comparação com plantas cultivadas em solos oxidados quanto à absorção de Ba. Além da maior biodisponibilidade do Ba em ambientes reduzidos (Andrade et al., 2014), as raízes estão em contato direto com a solução do solo o que pode proporcionar maior absorção tanto de nutrientes, que incrementarão a produção de matéria seca, quanto dos contaminantes contidos na solução. Além disso, durante a perda radial de oxigênio das raízes e microrganismos associados, o  $Fe^{2+}$  é oxidado a  $Fe^{3+}$ , sendo comum a formação de depósitos de óxidos de ferro (PF) em espécies de várzea (Tripathi et al., 2014). Estas placas, de estrutura amorfa ou cristalina, contendo hidróxidos de ferro amorfos, goethita e lepidocrocita, interferem tanto no aumento da fitoextração de metais e metaloides pelas plantas (Jiang et al., 2009), quanto na exclusão desses metais (Ultra et al., 2009), atuando então tanto como barreira quanto como um amortecedor da absorção. No caso do presente trabalho, acreditamos que a elevada absorção por parte das raízes (Fig. 2), associada à baixa translocação (Fig. 3A), a partir dos 120 dias pode estar associada à presença dos óxidos de ferro acumulados nas raízes profundas, que podem favorecer a quimiossorção de Ba nessas estruturas, contribuindo para a fitoestabilização do Ba lábil. Apesar de não ter sido realizada microscopia das raízes visando a identificação de tais placas, observamos raízes com superfícies avermelhadas (Fig. 5A) que se tornaram mais claras (Fig. 5B e 5C) após extração com ácido clorídrico, ácido ascórbico e citrato de sódio (Egreja Filho, 2000) indicando a presença desses hidróxidos de ferro, em todas as épocas de colheita e em maior expressão nas raízes mais finas e mais profundas.



**Fig. 5.** Presença de raízes avermelhadas no solo subsuperficial (0,1-0,2 m) indicando a deposição de óxidos/hidróxidos de Fe (A). Raízes avermelhadas antes (B) e após extração de óxidos/hidróxidos de Fe com ácido clorídrico  $4,2 \text{ mol L}^{-1}$ , ácido ascórbico  $0,0375 \text{ mol L}^{-1}$  e citrato de sódio  $0,03 \text{ mol L}^{-1}$  (C).

Não há dados na literatura sobre como a biodisponibilidade de Ba é afetada por camadas de óxidos de ferro radicular, porém sabe-se que no gênero *Eleocharis* há uma tendência geral para aumento na acumulação de metais e metalóides nas raízes (Olmos-Márquez et al., 2012; Overall and Parry, 2004; Yang et al., 2014, 2012), que ocorre por meio da ligação entre os contaminantes e o complexo sortivo devido à afinidade dos hidróxidos de ferro na superfície radicular com diferentes metais (Wang and Peverly, 1996).

*Cynara scolymus* e *Rosmarinus officinalis* apresentaram coeficiente de extração e taxa de translocação de bário  $> 1,0$  em experimento realizado por Boechat et al. (2016), sendo sugeridas como potenciais fitoextratoras para este metal. Comparando-se as massas máximas de bário acumuladas por estas espécies com os resultados obtidos nesse experimento (Fig. 2), *E. acutangula* acumulou cerca de 1444 vezes e 954 vezes mais bário (em toda a planta) do que *R. officinalis* e *C. scolymus*, respectivamente.

Menores teores de bário no solo do experimento conduzido por Boechat et al. (2016) poderiam justificar o maior acúmulo de bário por *E. acutangula*, porém, os valores de eficiência de extração (ou fator de bioacumulação), que são obtidos pela razão entre teor na planta e teor no solo, são em média de 25 vezes superiores para *E. acutangula* em comparação à média de *R. officinalis* e *C. scolyms*.

Resultados semelhantes foram encontrados por Andrade et al. (2014) ao avaliarem a fitoextração de Ba e Pb por *Brachiaria decumbens* cv. Basilisk. Apesar de apresentar produção de biomassa seca superior a *C. scolyms* e *R. officinalis*, e semelhante a *E. acutangula*, o acúmulo de Ba por *B. decumbens* foi insatisfatório, mesmo com o uso de EDTA, acumulando, em média, apenas 0,04% do Ba acumulado por *E. acutangula* (Fig. 2).

#### 4.2 Eficiência de remoção e translocação

Aos 60 e 75 dias as médias do coeficiente de extração das raízes (ECroot)  $< 1,0$  (Fig. 3) sugerem classificar as raízes de *Eleocharis acutangula* como excludentes (Ma et al., 2001), ou seja, a massa de Ba no solo é superior à massa de Ba nas raízes. Porém, tal classificação, baseada apenas na razão entre o teor nas raízes e no solo, é questionável, visto que as taxas de translocação (TF e mTF) são altas nessas duas épocas e contribuem para o alcance da hiperacumulação aos 105 dias. Portanto, não ocorre exclusão do Ba e sim uma alta translocação do bário absorvido pelas raízes para a parte aérea, o que mantém a massa de Ba nas raízes menor que a massa de Ba no solo, porém contribui para o aumento no conteúdo de Ba na parte aérea. A interpretação do coeficiente  $x_0$  do ponto de inflexão ( $x_0, \alpha/2$ ) da curva sigmoideal logística ajustada ( $x_0 = 77,49$ ) para o acúmulo de Ba na parte aérea (Fig. 2) corrobora com os valores de TF e mTF máximos aos 75 dias (Fig. 3). Segundo Mischan et al. (2015), o coeficiente  $x_0$  no ponto de inflexão equivale ao valor da variável  $x$  (tempo) em que a variável  $y$  (massa de bário acumulada por hectare) obtém máximo incremento, ou seja, o aporte de Ba na parte aérea ocorre a taxas máximas aos 77,49 dias, sendo este valor estimado pela equação bastante próximo ao observado (75 dias) segundo as taxas de translocação (TF e mTF).

Uma alta produção de biomassa aérea é um dos principais requisitos para plantas utilizadas para descontaminação de solos (Fernández-Fuego et al., 2017; Kaewtubtim et al., 2018), sendo que já foi

demonstrado que o acúmulo de fotoassimilados na parte aérea induz à maior absorção de água (Rock, 2003), logo ocorreria maior absorção e translocação dos contaminantes a partir da solução do solo para raízes e parte aérea. Entretanto, as plantas possuem um limite para tal translocação, sendo que este limite pode estar associado ao esgotamento dos transportadores e complexantes internos dos metais (Robinson et al., 1993), diretamente ligados à capacidade de minimizar os danos causados pelos estresses.

A maior produção de matéria seca aos 180 dias resultou nos menores teores de bário observados na parte aérea, sem reduzir a massa absorvida, resultando em mais bário acumulado nas raízes (Fig. 2), mas não promoveu maior translocação do bário presente nas raízes para parte aérea (Fig. 3). Para evitar os efeitos tóxicos dos metais e metalóides presentes nos solos as plantas desenvolveram duas grandes estratégias: a exclusão e a acumulação. Diversos autores (Hajiboland and Manafi, 2007; Martin et al., 2012; Vogel-Mikuš et al., 2005) encontraram em várias espécies o mecanismo de exclusão que se baseia na absorção e na acumulação de metais apenas nas raízes e na manutenção de uma concentração constantemente baixa na parte aérea, desde que uma dose crítica não seja atingida no solo (Kamal et al., 2004). Contudo, como já discutido, a presença dos óxidos de ferro nas raízes mais ativas (0,1 a 0,2 m), a partir dos 120 dias, podem ter sido responsáveis pela baixa translocação e concentração de Ba nas raízes.

Perry et al. (2018) relataram recentemente baixo grau de translocação de Ba em *Phragmites australis* e associaram esse acúmulo nas raízes a uma maior facilidade de precipitação do Ba neste compartimento da planta. Considerando que a formação de cristais de Ca nos tecidos vegetais é comum e que  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Ba}^{2+}$  possuem propriedades químicas semelhantes (Bowen and Dymond, 1955), a precipitação de Ba associado ao sulfato no interior da planta pode ser um dos mecanismos de atenuação dos efeitos tóxicos do Ba nas plantas e, especialmente nas raízes, este pode ser um mecanismo de proteção contra a deficiência de enxofre na parte aérea. He et al. (2012) comprovaram a formação de cristais associados a metais alcalinos terrosos (cálcio, magnésio, estrôncio e bário) em quatro espécies de acácia (Leguminosae: Mimosoideae), sendo que em *Acacia stellaticeps* o sulfato de bário foi o principal constituinte do cristal.



A manutenção de altas taxas de acumulação da planta como um todo, considerando-se a redução expressiva do coeficiente de extração da parte aérea a partir dos 120 dias, é claramente devida ao aumento na eficiência de acumulação das raízes, expressas pelas massas de bário nelas, em média, 35 vezes superiores à massa de bário na solução do solo (ECroot, Fig. 3B).

Ao avaliarem a absorção de Ag, Cu, Pb, Zn, Ni e Se por espécies herbáceas e lenhosas, Nguyen et al. (2016) encontraram proporções de biomassa parte aérea/raízes iguais ou superiores a um, porém, o maior acúmulo de metais ocorreu nas raízes para a maioria das espécies. Isto indica que mesmo uma alta produção de biomassa aérea não é capaz de promover a translocação dos metais das raízes para as partes colhíveis quando a rizoacumulação é uma tendência natural, como ocorreu neste estudo, quando nenhuma técnica assistente é aplicada para translocar mais metais.

#### *4.3 Teor de Ba no solo e balanço de massa*

A principal limitação da fitorremediação, que reduz significativamente a eficiência da fitoextração, reside na redução da disponibilidade do elemento por sorção no solo, que foi observado nesse estudo, quando é realizado um balanço entre o total aplicado, o total extraído pelas plantas e o teor remanescente no solo em cada época (Tabela 1). Contudo, deve-se considerar a elevada concentração que foi adicionada inicialmente nesse experimento, de uma fonte de bário completamente solúvel, o cloreto de bário. Normalmente não se verificam teores de Ba solúveis tão elevados, mesmo em solos onde verifica-se a redução da baritina. Além disso, é natural esperar-se que o Ba adicionado seja sorvido ao solo, interagindo com a argila e com os coloides orgânicos, como mencionado anteriormente. Dessa forma, independentemente da existência das plantas, é natural que a disponibilidade do Ba adicionado se reduza, mantendo um equilíbrio com o Ba lábil restante. A redução nos teores de bário lábil, nos períodos mais longos de cultivo, além dessa imobilização inicial pelo solo, pode ser atribuída à absorção pelas plantas (Fig. 3 e Tabela 2), reduzindo a concentração de Ba disponível à medida que o mesmo é absorvido. Por outro lado, modificações químicas no solo geradas pelo desenvolvimento das plantas, como alterações no pH rizosférico, que em solos alagados tende a subir (Ponnamperuma, 1984), podem ter favorecido uma retenção mais forte do Ba à matriz do solo, além do Ba lábil retirado pelas plantas. Considerando que o solo utilizado no experimento possui

altos teores de matéria orgânica, além de uma quantidade de argila, e que o bário é o primeiro elemento da série liotrópica, o que implica em alta preferência por adsorção, a inferência de que a diferença entre o bário aplicado e o bário lábil é atribuída à transformação de uma forma disponível de bário em uma forma indisponível, devido à adsorção à fase mineral e complexação com a matéria orgânica do solo é perfeitamente plausível.

O aumento do teor de Ba lábil na subsuperfície (0,1 – 0,2 m) ocorrida até os 120 dias pode ser atribuído a lixiviação e concentração na camada inferior, mas também a uma movimentação por fluxo de massa induzida por uma maior atividade das raízes nesta profundidade, comparativamente com as raízes da camada mais superficial.

Uma alta correlação, positiva e significativa (Tabela 2) foi observada entre os teores de Ba lábil no solo, na camada de 0,10 – 0,20 m, e o conteúdo de Ba nas raízes. Na camada de 0,0 – 0,10 m, a correlação foi negativa e apesar de não significativa, foi considerável (-0,58). Isto indica que as raízes mais eficientes podem ser as mais profundas e corrobora com as nossas observações de que as raízes mais finas e mais profundas são avermelhadas (e contém placas de ferro), indicando que possivelmente acumularam mais Ba. Entretanto, estudos complementares são necessários visando determinar a real influência das PF na biodisponibilidade de Ba no solo e absorção pelas macrófitas utilizadas nos programas de fitorremediação do Ba em ambientes alagados.

## 5. Conclusões

Muitas técnicas têm sido propostas para aumentar a fitoextração de metais, no entanto, o conhecimento de períodos de máxima absorção e translocação pode colaborar em muito nos planos de manejo das espécies remediadoras. O período de máxima absorção de bário pelas plantas de *Eleocharis acutangula* não coincidiu com o período de produção máxima de biomassa. A máxima concentração de Ba na parte aérea, estimada matematicamente, ocorreu aos 124 dias após o transplântio (2393,59 mg kg<sup>-1</sup>), enquanto a produção de biomassa aumentou linearmente até 180 dias de cultivo. A quantidade de bário acumulada na parte aérea estabilizou em 58,07 kg ha<sup>-1</sup> a partir dos 105 dias de cultivo. A hiperacumulação de Ba foi alcançada após 105 dias, e a partir daí as taxas de

translocação começaram a diminuir, assim como a eficiência da extração da parte aérea. Os altos coeficientes de extração de bário do solo a partir dos 120 dias de cultivo foram suportados pelas raízes, que tenderam a acumular e estabilizar o bário, mecanismo que contribuiu para a redução do teor de bário no solo. A quantidade de Ba inicialmente solúvel removida do solo pelas plantas (parte aérea e raízes) foi significativa para um único cultivo.

## 6. Referencias

- Aldridge, K.T., Ganf, G.G., 2003. Modification of sediment redox potential by three contrasting macrophytes: implications for phosphorus adsorption/desorption. *Marine and Freshwater Research* 54, 87. doi:10.1071/MF02087
- Bageri, B.S., Mahmoud, M.A., Shawabkeh, R.A., Abdulraheem, A., 2017. Evaluation of Barium Sulfate (Barite) Solubility Using Different Chelating Agents at a High Temperature. *Journal of Petroleum Science and Technology* 7, 42–56.
- Bołzan, B.D., 2017. Effect of pH and soil environment. *World News of Natural Sciences* 8, 50–60.
- Carvalho, C.F.M. de, Viana, D.G., Pires, F.R., Egreja Filho, F.B., Bonomo, R., Martins, L.F., Cruz, L.B.S., Nascimento, M.C.P., Cargnelutti Filho, A., Rocha Júnior, P.R. da, 2018. Phytoremediation of barium-affected flooded soils using single and intercropping cultivation of aquatic macrophytes. *Chemosphere*. doi:10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.09.096
- Cheng, H., Wang, M., Wong, M.H., Ye, Z., 2014. Does radial oxygen loss and iron plaque formation on roots alter Cd and Pb uptake and distribution in rice plant tissues? *Plant and Soil* 375, 137–148. doi:10.1007/s11104-013-1945-0
- Christensen, K.K., 1997. Differences in Iron, Manganese, and Phosphorus Binding in Freshwater Sediment Vegetated with *Littorella Uniflora* and Benthic Microalgae. *Water, Air, and Soil Pollution* 99, 265–273. doi:10.1023/A:1018333827404
- Dai, M., Liu, J., Liu, W., Lu, H., Jia, H., Hong, H., Yan, C., 2017. Phosphorus effects on radial oxygen loss, root porosity and iron plaque in two mangrove seedlings under cadmium stress. *Marine Pollution Bulletin* 119, 262–269. doi:10.1016/j.marpolbul.2017.04.013

- Egreja Filho, F.B., 2000. Extração Sequencial De Metais Pesados Em Solos Altamente Intemperizados: Utilização De Componentes-Modelo E Planejamentos Com Misturas Ternárias Na Otimização Do Método. Doctor. Universidade Federal de Viçosa.
- EMBRAPA, 2013. Sistema brasileiro de classificação de Solos, 3<sup>a</sup>. ed. Embrapa Solos, Rio de Janeiro, RJ.
- Ferguson, R.J., Ferguson, B.R., 2010. The Chemistry of Strontium and Barium Scales. Reno, NV.
- Ferreira, A.D., Viana, D.G., Egreja Filho, F.B., Pires, F.R., Bonomo, R., Martins, L.F., Pinto Nascimento, M.C., Silva Cruz, L.B., 2019. Phytoremediation in flooded environments: Dynamics of barium absorption and translocation by *Eleocharis acutangula*. Chemosphere 219, 836–844. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.12.074
- Ferreira, D.F., 2011. Sisvar: a computer statistical analysis system. Ciência e Agrotecnologia 35, 1039–1042. doi:10.1590/S1413-70542011000600001
- Genter, M.B., 2001. Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, and Radium, in: Patty's Toxicology. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA. doi:10.1002/0471435139.tox028
- He, X.-T., Logan, T.J., Traina, S.J., 1995. Physical and Chemical Characteristics of Selected U.S. Municipal Solid Waste Composts. Journal of Environment Quality 24, 543. doi:10.2134/jeq1995.00472425002400030022x
- INMETRO, 2000. ORIENTAÇÃO SOBRE VALIDAÇÃO DE MÉTODOS DE ENSAIOS QUÍMICOS. Rio de Janeiro.
- Jacob, D.L., Otte, M.L., 2003. CONFLICTING PROCESSES IN THE WETLAND PLANT RHIZOSPHERE: METAL RETENTION OR MOBILIZATION? Water, Air, and Soil Pollution 3, 91–104.
- Ji, P., Sun, T., Song, Y., Ackland, M.L., Liu, Y., 2011. Strategies for enhancing the phytoremediation of cadmium-contaminated agricultural soils by *Solanum nigrum* L. Environmental Pollution 159, 762–768. doi:10.1016/J.ENVPOL.2010.11.029
- Jia, Y., Huang, H., Chen, Z., Zhu, Y.-G., 2014. Arsenic Uptake by Rice Is Influenced by Microbe-Mediated Arsenic Redox Changes in the Rhizosphere. Environmental Science & Technology 48, 1001–1007. doi:10.1021/es403877s

- Jiang, F.Y., Chen, X., Luo, A.C., 2009. Iron plaque formation on wetland plants and its influence on phosphorus, calcium and metal uptake. *Aquatic Ecology* 43, 879–890. doi:10.1007/s10452-009-9241-z
- Kölbl, A., Marschner, P., Fitzpatrick, R., Mosley, L., Kögel-Knabner, I., 2017. Linking organic matter composition in acid sulfate soils to pH recovery after re-submerging. *Geoderma* 308, 350–362. doi:10.1016/J.GEODERMA.2017.07.031
- Liang, J., Yang, Z., Tang, L., Zeng, G., Yu, M., Li, X., Wu, H., Qian, Y., Li, X., Luo, Y., 2017. Changes in heavy metal mobility and availability from contaminated wetland soil remediated with combined biochar-compost. *Chemosphere* 181, 281–288. doi:10.1016/J.CHEMOSPHERE.2017.04.081
- Macfie, S.M., Crowder, A.A., 1987. Soil factors influencing ferric hydroxide plaque formation on roots of *Typha latifolia* L. *Plant and Soil* 102, 177–184. doi:10.1007/BF02370700
- Magalhães, M.O.L., Sobrinho, N.M.B. do A., Zonta, E., Carvalho, M.M. de, Tolón-Becerra, A., 2012. Effect of variations in the redox potential of Gleysol on barium mobility and absorption in rice plants. *Chemosphere* 89, 121–127. doi:10.1016/j.chemosphere.2012.04.060
- Manzur, M.E., Grimoldi, A.A., Insausti, P., Striker, G.G., 2015. Radial oxygen loss and physical barriers in relation to root tissue age in species with different types of aerenchyma. *Functional Plant Biology* 42, 9. doi:10.1071/FP14078
- Michael, P.S., Fitzpatrick, R.W., Reid, R.J., 2017. Effects of live wetland plant macrophytes on acidification, redox potential and sulphate content in acid sulphate soils. *Soil Use and Management* 33, 471–481. doi:10.1111/sum.12362
- Moore, T.R., Dalva, M., 1997. Methane and carbon dioxide exchange potentials of peat soils in aerobic and anaerobic laboratory incubations. *Soil Biology and Biochemistry* 29, 1157–1164. doi:10.1016/S0038-0717(97)00037-0
- Nielsen, L.B., Finster, K., Welsh, D.T., Donnelly, A., Herbert, R.A., de Wit, R., Lomstein, B.A., 2001. Sulphate reduction and nitrogen fixation rates associated with roots, rhizomes and sediments from *Zostera noltii* and *Spartina maritima* meadows. *Environmental Microbiology* 3, 63–71.
- Phan, T.T., Graney, J.R., Johnson, J.D., Sharma, S., Toro, J., 2015. Trace metal distribution and

- mobility in drill cuttings and produced waters from Marcellus Shale gas extraction: Uranium, arsenic, barium. *Applied Geochemistry* 60, 89–103. doi:10.1016/J.APGEOCHEM.2015.01.013
- Phillips, E.J.P., Landa, E.R., Kraemer, T., Zielinski, R., 2001. Sulfate-Reducing Bacteria Release Barium and Radium from Naturally Occurring Radioactive Material in Oil-Field Barite. *Geomicrobiology Journal* 18, 167–182. doi:10.1080/01490450120549
- Ponnamperuma, F.N., 1984. Effects of Flooding on Soils, in: Kozlowski, T.T. (Ed.), *Flooding and Plant Growth*. Elsevier Science, pp. 9–45.
- Ponnamperuma, F.N., 1972. The Chemistry of Submerged Soils. *Advances in Agronomy* 24, 29–96. doi:10.1016/S0065-2113(08)60633-1
- Reid, R.J., Dunbar, K.R., Mclaughlin, M.J., 2003. Cadmium loading into potato tubers: the roles of the periderm, xylem and phloem. *Plant, Cell and Environment* 26, 201–206. doi:10.1046/j.1365-3040.2003.00945.x
- Ribeiro, P.R.C. de C., Viana, D.G., Pires, F.R., Egreja Filho, F.B., Bonomo, R., Cargnelutti Filho, A., Martins, L.F., Cruz, L.B.S., Nascimento, M.C.P., 2018. Selection of plants for phytoremediation of barium-polluted flooded soils. *Chemosphere* 206, 522–530. doi:10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.05.056
- Sajih, M., Bryan, N.D., Livens, F.R., Vaughan, D.J., Descostes, M., Phrommavanh, V., Nos, J., Morris, K., 2014. Adsorption of radium and barium on goethite and ferrihydrite: A kinetic and surface complexation modelling study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 146, 150–163. doi:10.1016/J.GCA.2014.10.008
- Silva Jr., A.Í. da, Araújo Filho, H. da C., Silva, R.C., 2000. Testes de desempenho de eletrodos: eletrodos de referência. *Química Nova* 23, 512–517. doi:10.1590/S0100-40422000000400014
- Soil Survey Staff, 2014. *Keys to soil taxonomy*, USDA - Natural Resources Conservation Service. doi:10.1109/TIP.2005.854494
- Stubner, S., 2004. Quantification of Gram-negative sulphate-reducing bacteria in rice field soil by 16S rRNA gene-targeted real-time PCR. *Journal of Microbiological Methods* 57, 219–230. doi:10.1016/j.mimet.2004.01.008
- Teixeira, P.C., Donagemma, G.K., Fontana, A., Teixeira, W.G., 2017. *Manual de métodos de análise*

- de solo, 3rd ed, Embrapa Solos. EMBRAPA, Brasília, DF.
- Ulrich, G.A., Breit, G.N., Cozzarelli, I.M., Suflita, J.M., 2003. Sources of sulfate supporting anaerobic metabolism in a contaminated aquifer. *Environmental Science and Technology* 37, 1093–1099. doi:10.1021/es011288a
- Ultra, V.U., Nakayama, A., Tanaka, S., Kang, Y., Sakurai, K., Iwasaki, K., 2009. Potential for the alleviation of arsenic toxicity in paddy rice using amorphous iron-(hydr)oxide amendments. *Soil Science and Plant Nutrition* 55, 160–169. doi:10.1111/j.1747-0765.2008.00341.x
- Usepa, 2007. Method 3051: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. *Test Methods for Evaluating Solid Waste* 1–30. doi:10.1017/CBO9781107415324.004
- Usepa, 1997. Method 6010C inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry 2, 1–19.
- Viana, D.G., Pires, F.R., Egreja Filho, F.B., Bonomo, R., Martins, L.F., Costa, K.A., Ferreira, A.D., Madalão, J.C., Rocha Junior, P.R. da, Nascimento, M.C.P., Cruz, L.B.S., Dias, O.S., 2019. Cutting frequency effect on barium phytoextraction by macrophytes in flooded environment: A field trial. *Journal of Hazardous Materials* 362, 124–131. doi:10.1016/J.JHAZMAT.2018.08.091
- Wang, X.N., Sun, G.X., Zhu, Y.G., 2017. Thermodynamic energy of anaerobic microbial redox reactions couples elemental biogeochemical cycles. *Journal of Soils and Sediments* 17, 2831–2846. doi:10.1007/s11368-017-1767-4
- Widdel, F., Bak, F., 1992. Gram-Negative Mesophilic Sulfate-Reducing Bacteria, in: *The Prokaryotes*. Springer New York, New York, NY, pp. 3352–3378. doi:10.1007/978-1-4757-2191-1\_21
- Yang, J., Tam, N.F.-Y., Ye, Z., 2014a. Root porosity, radial oxygen loss and iron plaque on roots of wetland plants in relation to zinc tolerance and accumulation. *Plant and Soil* 374, 815–828. doi:10.1007/s11104-013-1922-7
- Yang, J., Tam, N.F.Y., Ye, Z., 2014b. Root porosity, radial oxygen loss and iron plaque on roots of wetland plants in relation to zinc tolerance and accumulation. *Plant and Soil* 374, 815–828. doi:10.1007/s11104-013-1922-7
- Yang, J.X., Liu, Y., Ye, Z.H., 2012. Root-Induced Changes of pH, Eh, Fe(II) and Fractions of Pb and Zn in Rhizosphere Soils of Four Wetland Plants with Different Radial Oxygen Losses. *Pedosphere* 22, 518–527. doi:10.1016/S1002-0160(12)60036-8

## ANEXO I

Chemosphere 219 (2019) 836–844



Contents lists available at ScienceDirect

Chemosphere

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/chemosphere](http://www.elsevier.com/locate/chemosphere)

## Phytoremediation in flooded environments: Dynamics of barium absorption and translocation by *Eleocharis acutangula*



Amanda Duim Ferreira <sup>a,\*</sup>, Douglas Gomes Viana <sup>b</sup>, Fernando Barboza Egreja Filho <sup>c</sup>, Fábio Ribeiro Pires <sup>a</sup>, Robson Bonomo <sup>a</sup>, Luiz Fernando Martins <sup>d</sup>, Mauro César Pinto Nascimento <sup>e</sup>, Leila Beatriz Silva Cruz <sup>e</sup>

<sup>a</sup> Federal University of Espírito Santo, Department of Biological and Agriculture Science, Rodovia BR 101 Norte, Litorâneo s/n, São Mateus, 29932-540, ES, Brazil

<sup>b</sup> University of São Paulo, "Luiz de Queiroz" College of Agriculture, Department of Soil Science, Piracicaba, São Paulo, Brazil

<sup>c</sup> Federal University of Minas Gerais, Department of Chemistry, Institute of Exact Sciences, Belo Horizonte 31270-901, MG, Brazil

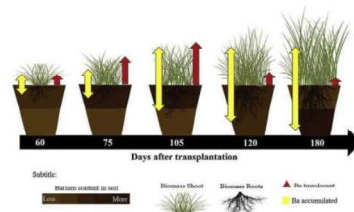
<sup>d</sup> Petrobras Research and Development Center (CENPES), Rio de Janeiro, RJ, Brazil

<sup>e</sup> Environmental Engineering Area of Petrobras (E&P-UO-ES/SMS/MA), Vitória, ES, Brazil

### HIGHLIGHTS

- The accumulation rates of Ba by *Eleocharis acutangula* were monitored for 180 days.
- *E. acutangula* reached maximum Ba translocation within 105 days of cultivation.
- The aerial parts could extract up to 58 kg ha<sup>-1</sup> of Ba without any assistance.
- Highly efficient rates of Ba accumulation in roots were maintained after 120 days.

### GRAPHICAL ABSTRACT



### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 22 October 2018

Received in revised form

24 November 2018

Accepted 9 December 2018

Available online 12 December 2018

Handling Editor: T Cutright

#### Keywords:

Phytoextraction

Phytostabilization

Rhizoaccumulation

### ABSTRACT

Macrophytes are widely used in water treatment and have potential for remediation of flooded soils. Many techniques have been proposed to increase the phytoextraction of metals by macrophytes, however, the knowledge of periods of maximum absorption and translocation is essential and is a gap in the management of phytoremediation. To evaluate the absorption and translocation of Ba over time by *Eleocharis acutangula*, a greenhouse experiment was conducted and the dry matter production of plants, Ba content in the roots and aerial parts, mass of Ba accumulated in plants, translocation factors and removal coefficients of Ba, and Ba content in two layers of the soil (0.0–0.1 m and 0.1–0.2 m) were determined. The highest translocation rates were observed after 105 days of cultivation, when the plants reached a state of hyperaccumulation. The maximum accumulation of barium occurred in the aerial parts of the plants at 105 days and in the roots at both 120 and 180 days. The barium content was reduced up to 120 days, as a result of an increase in available barium content in the soil layer of 0.0–0.1 m up to 105 days and in the layer 0.10–0.20 m up to 120 days, favoring the intense accumulation of Ba during this period. After 120 days of cultivation, the accumulation in the roots maintained a high coefficient of removal of Ba from the soil to the plant. After 180 days the available barium in the soil was depleted due to this high rate of removal by the roots.

© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

\* Corresponding author.

E-mail address: [amanda\\_duim@hotmail.com](mailto:amanda_duim@hotmail.com) (A.D. Ferreira).

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.074>

0045-6535/© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.