



ANDERSON MENDES ARAUJO

**COMPORTAMENTO SORTIVO DE SELÊNIO
EM SOLOS DO BIOMA CERRADO: EFEITO DA
FORÇA IÔNICA E DO CULTIVO DO SOLO**

**LAVRAS – MG
2016**

ANDERSON MENDES ARAUJO

**COMPORTAMENTO SORTIVO DE SELÊNIO EM SOLOS DO BIOMA
CERRADO: EFEITO DA FORÇA IÔNICA E DO CULTIVO DO SOLO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, área de concentração em Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas, para a obtenção do título de Mestre.

Dr. Guilherme Lopes

Orientador

Dr. Luiz Roberto Guimarães Guilherme

Coorientador

LAVRAS – MG

2015

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

Araujo, Anderson Mendes.

Comportamento sortivo de selênio em solos do Bioma Cerrado:
Efeito da força iônica e do cultivo do solo. / Anderson Mendes

Araujo. – Lavras: UFLA, 2016.

83 p. : il.

Dissertação (mestrado acadêmico)—Universidade Federal de
Lavras, 2015.

Orientador(a): Guilherme Lopes.

Bibliografia.

1. Adsorção de selenato. 2. Íons competidores. 3. Solos
tropicais. 4. Manejo do solo. 5. Coeficiente de distribuição (K_d).

ANDERSON MENDES ARAUJO

**COMPORTAMENTO SORTIVO DE SELÊNIO EM SOLOS DO BIOMA
CERRADO: EFEITO DA FORÇA IÔNICA E DO CULTIVO DO SOLO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, área de concentração em Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 23 de dezembro de 2015.

Dr. Luiz Roberto Guimarães Guilherme

UFLA

Dra. Maria Aparecida Pereira Pierangeli

UNEMAT

Dr. Sílvio Júnio Ramos

ITV

Dr. Guilherme Lopes

Orientador

LAVRAS – MG

2015

A Deus a quem dou toda honra e toda glória por tudo o que tenho e tudo o que sou.

Aos meus pais e a meu irmão por serem à base de tudo em minha vida.

A minha noiva Roberta por toda dedicação e amor dados a mim.

Aos amigos Paulo Sergio, Rodrigo Ticle e Luciano Donizete por todo incentivo e apoio.

Aos membros da comunidade evangélica Sara Nossa Terra por todo apoio espiritual e pessoal.

Dedico

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela presença em minha vida e por ter tomado conta de cada detalhe me proporcionando tudo o que necessitei.

À minha noiva Roberta, por todo companheirismo, amor, dedicação e carinho, pelas palavras de apoio e confiança.

Aos meus familiares, por todo carinho e palavras de incentivo e apoio, em especial ao meu pai Rubens, minha mãe Marilda e meu irmão Adriano.

Ao Departamento de Ciência do Solo (DCS) e a Universidade Federal de Lavras (UFLA), por possibilitar-me cursar o mestrado.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) de Campinas, pelas análises prestadas.

Ao meu orientador Guilherme Lopes, por se fazer mais que um orientador acadêmico, se tornando referência profissional e de ética.

A todos os colegas de curso em especial: Josimar, Taylor, Ediu, Raul, Henrique e Giovana, por todo auxílio e companheirismo em disciplinas e na condução do experimento.

Aos estagiários: Lineker, Gabrielly, Letícia e Bruna, e ao demais estagiários do DCS, que contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos professores do DCS pelo comprometimento, em passarem, conhecimentos e conceitos éticos e profissionais.

Aos funcionários do DCS-UFLA, em especial: Geila, João, Carlos, Betânia, Roberto, Lívia, Dirce, Damiane e Pezão, pelo comprometimento em realizar suas atividades possibilitando que este trabalho fosse realizado.

Aos pesquisadores, Luiz Roberto G. Guilherme, Maria Aparecida Pereira Pierangeli e Sílvio Junio Ramos, por participarem da banca de defesa.

À FAPEMIG, CAPES e CNPq, pelos recursos destinados à execução do projeto. Ao CNPq, pela concessão da bolsa de estudos.

RESUMO

Considerado um elemento essencial para humanos e animais, o selênio (Se) é um não metal encontrado em concentrações traços na natureza. O teor de Se ingerido por humanos está diretamente ligado a sua disponibilidade e acúmulo pelas plantas, sendo que a biodisponibilidade de Se para essas está intimamente relacionada com seu teor e mobilidade no solo. Neste contexto, o presente estudo objetivou avaliar a influência da força iônica (FI) e do cultivo do solo sobre a adsorção e dessorção de selenato, bem como determinar o coeficiente de distribuição (K_d) de Se nos solos do Bioma Cerrado estudados. Para isso, utilizaram-se dezesseis amostras de solos coletados sob Cerrado, sendo oito de áreas nativas e oito de áreas cultivadas. Para o experimento de adsorção, pesaram-se 2 g de solo em tubos de centrifuga de 50 mL, nos quais também foram adicionados 20 mL de solução contendo Se na forma de selenato de sódio (Na_2SeO_4), em duas doses de Se (100 e $500 \mu\text{g L}^{-1}$). As soluções eletrolíticas foram preparadas com cloreto de sódio (NaCl) em duas concentrações/forças iônicas (15 e 150 mmol L^{-1}) e tiveram o pH ajustado para 5,5. O tempo de adsorção foi de 72 h, alternando-se 12 h de agitação e 12 h de descanso. Em seguida, as amostras foram centrifugadas durante 20 min a 2300 rpm e o sobrenadante coletado para determinação do Se por espectrofotometria de absorção atômica com forno de grafite. O experimento de dessorção ocorreu conforme descrito para a adsorção, no entanto, utilizou-se somente solução de NaCl nas FI estudadas. Os resultados obtidos demonstraram que, de modo geral, os solos nativos adsorveram mais Se que os solos cultivados. Também observou-se que a adsorção de Se variou em função de características intrínsecas dos solos estudados e evoluiu a medida que se aumentou a concentração de Se na solução de adsorção, de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ para $500 \mu\text{g L}^{-1}$. Dentre as características dos solos, o teor de argila relacionou-se diretamente com a quantidade de Se adsorvida, sendo que a adsorção aumentou em função da elevação do teor de argila. No que se refere a influência da FI sobre a adsorção de Se, a maioria dos solos adsorveram mais Se na maior força iônica, com algumas exceções, o que leva a inferir que o principal mecanismo de adsorção de selenato nos solos é por complexo de esfera externa. A dessorção apresentou tendência similar à observada na adsorção, variando em função das diferentes características físico-químicas e mineralógicas dos solos, sendo no geral maior nos solos que mais adsorveram. O K_d , de modo geral, foi menor nos solos cultivados em relação aos solos nativos demonstrando que o Se tende a permanecer mais em solução em solos cultivados, proporcionando assim uma maior disponibilidade deste.

Palavras-Chave: Adsorção de selenato. Íons competitivos. Solos tropicais. Manejo do solo. Coeficiente de distribuição (K_d).

ABSTRACT

Selenium (Se) is considered an essential element for humans and animals. It is a non-metal element usually found in trace concentrations in the environment. Selenium intake by animals and humans is directly related to its availability and accumulation in plants, where Se bioavailability is linked to its content and mobility in soil. In this context, this study aimed to evaluate the influence of ionic strength (IS) and soil cultivation on the adsorption and desorption of Se in soils as well as to determine the distribution coefficient (K_d) of Se in the Cerrado soils studied. For that, we have used sixteen soil samples collected from the Brazilian Cerrado biome, being collected eight native areas and eight cultivated areas. For the adsorption experiment, 2 g of each soil were weighted in centrifuge tubes of 50 mL. Then, it was added to the centrifuge tubes 20 mL of solution containing $100 \mu\text{g L}^{-1}$ and $500 \mu\text{g L}^{-1}$ of Se (soil : solution ratio of 1:10), as sodium selenate (Na_2SeO_4). The solution of sodium selenate previously had the pH adjusted to approximately 5.5 and it was prepared in solution of sodium chloride (NaCl) in both IS tested, 15 and 150 mmol L^{-1} . The adsorption time was 72 h, alternating 12 h of shaking and 12 h of rest. Then, the samples were centrifuged for 20 min at 3200 rpm and the supernatant was used for Se analyses using graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS). The desorption experiment was runned as described for the adsorption, with the exception that it was only added the NaCl solution in the 2 IS studied. The results showed that in general the native soils adsorbed more Se than the cultivated ones. Also, it was observed that the Se adsorption varied depending on soil characteristics and it increases upon increasing the Se concentration added, from $100 \mu\text{g L}^{-1}$ to $500 \mu\text{g L}^{-1}$ of Se. Among the soil characteristics, clay content plays an important role for the adsorption of Se, being this adsorption higher in clay soils compared with sand soils. Regarding the influence of IS on the Se adsorption, most soils adsorbed higher Se amounts in the higher IS studied, which indicates that the main adsorption mechanism for selenate is by outer sphere complex. The desorption showed a similar tendency as reported for the adsorption, i.e., soils that adsorbed high amounts of Se also showed to desorb this element in greater amounts. In general, K_d was lower for cultivated soils compared to uncultivated soils, which shows that selenate prevails in solution than adsorbed on cultivated soils, being, as a result, more plant available in these soils.

Keywords: Selenate adsorption. Competitive ions. Tropical soils, Soil management, Distribution coefficient (K_d).

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
2.1	Selênio	12
2.2	Selênio e a saúde humana.....	13
2.3	Selênio em plantas.....	17
2.4	Selênio no solo	18
2.5	Sorção de selênio	20
3	MATERIAL E MÉTODOS	24
3.1	Solos	24
3.2	Caracterização das amostras	27
3.2.1	Análises de fertilidade e textura	27
3.2.2	Análises de óxidos totais e de ferro e alumínio pedogênicos	29
3.2.3	Determinação do ponto de efeito salino nulo (PESN) e ponto de carga zero estimado ($PCZ_{estimado}$).....	30
3.2.4	Caracterização mineralógica dos solos	31
3.3	Experimento de adsorção e dessorção de selênio	32
3.4	Coeficiente de distribuição (K_d).....	35
3.5	Análises estatísticas dos dados experimentais	35
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
4.1	Caracterizações dos solos	36
4.1.1	Análise de fertilidade e textura	36
4.1.2	Atributos eletroquímicos: PESN e $PCZ_{estimado}$	37
4.1.3	Óxidos totais	38
4.1.4	Óxidos de ferro e alumínio pedogênicos	40
4.1.5	Mineralogia dos solos.....	42
4.2	Adsorção e dessorção de selênio	46
4.2.1	Adsorção de selênio.....	46
4.2.2	Dessorção de Se	56
4.3	Coeficiente de distribuição de selênio nos solos estudados.....	59
5	CONCLUSÕES	63
	REFERÊNCIAS.....	65

1 INTRODUÇÃO

O Brasil tem se destacado mundialmente como um grande produtor agrícola, sendo responsável por exportações de grandes quantidades de alimentos para diversos países, além do abastecimento da grande maioria dos alimentos consumidos no país. Dentre as regiões agrícolas brasileiras, a região do Cerrado se destaca, detendo grande parte da produção alimentícia do país. Este fato torna essa região de grande importância no cenário alimentício nacional e mundial.

Além da preocupação com o volume produzido, tem se notado nos últimos anos um aumento da preocupação, por parte da população, em relação à qualidade de vida, o que tem levado as pessoas a buscarem alimentos mais saudáveis e, se possível, que sejam capazes de trazer algum benefício à saúde, como a prevenção de doenças (VIDAL et al., 2012). Outro ponto de relevância é que nem sempre os alimentos ingeridos são capazes de suprir as necessidades nutricionais humanas e animais, principalmente no que diz respeito aos elementos essenciais que estão presentes em baixos teores nos solos e que não são essenciais à nutrição vegetal (COZZOLINO, 2007; FERREIRA et al., 2002). Alguns desses elementos, dentre eles o selênio (Se), por não influenciarem de forma direta a produtividade das culturas agrícolas, muitas vezes não despertam interesse direto no setor agrícola, por este ainda priorizar a produtividade, sem se preocupar muito com a qualidade nutricional dos alimentos.

A preocupação com os teores de Se na alimentação humana se dá pelo fato deste ser um nutriente, o qual apresenta atuação direta na eliminação de radicais livres, substâncias capazes de causar vários tipos diferentes de câncer (FAIRWEATHER-TAIT et al., 2011). Assim, a presença de Se em alimentos é importante, já que, apesar deste não ser essencial às plantas, ele sendo absorvido e acumulado nos alimentos, torna-se a principal forma biodisponível desse

elemento para ser ingerida, atuando positivamente no metabolismo humano e animal (NAVARRO-ALARCON; CABRERA-VIQUE, 2008).

Apesar da essencialidade do Se para humanos ser conhecida, estudos têm verificado que os teores ingeridos pela população em diferentes locais do mundo ainda estão abaixo do recomendado (ADAME et al., 2012; ALVES et al., 2012; CHAN et al., 2012; HURST et al., 2013; OLIVER; GREGORY, 2015). Segundo Soares (2004), os seres humanos necessitam de mais de 18 elementos minerais para o bom funcionamento do organismo humano, os quais podem ser fornecidos por uma dieta adequada. Contudo, estima-se que mais de 60% da população do mundo apresente deficiência em ferro (Fe), 30% possuem deficiência em zinco (Zn) ou iodo (I) e 15% apresentam-se deficientes em selênio (Se) (HAWRYLAK-NOWAK, 2013). Considerando essa estimativa de deficiência de Se e uma população mundial atual de aproximadamente 7 bilhões de pessoas, calcula-se que aproximadamente 1 bilhão de pessoas se encontram com provável carência desse elemento (WARREN, 2015).

Na tentativa de aumentar a ingestão de Se pelos humanos e animais, alguns países, a exemplo da Finlândia, têm adicionado Se em fertilizantes, aumentando a ingestão deste pela população, reduzindo assim potenciais riscos de deficiência (ALFTHAN et al., 2011; WINKEL et al., 2015). Ressalta-se que essa prática de adicionar Se nos solos via fertilizantes visando transferir esse elemento para as culturas agrícolas e, conseqüentemente, para os animais e humanos, é muito válida, sendo, portanto, uma possível estratégia para aumentar a ingestão natural de Se pela população brasileira. Contudo, para se ter sucesso nessa prática, vários estudos a fim de compreender o comportamento sortivo/disponibilidade do Se nos solos são requeridos, os quais auxiliarão sobremaneira na definição de doses seguras a serem adicionadas nos fertilizantes, já que o limite entre a essencialidade e a toxidez para o Se é bastante estreito (LENZ et al., 2012).

Nesse contexto, estudos que visam entender o comportamento do Se em solos, como sua interação com fatores do meio, a exemplo do pH, textura, concentração e presença de ânions concorrentes, mineralogia, matéria orgânica e a própria planta, são relevantes e devem ser realizados com muito rigor.

A fim de entender o comportamento sortivo de Se em solos brasileiros, alguns poucos estudos sobre adsorção têm sido desenvolvidos (ABREU et al., 2011; GABOS, GOLDBERG, ALLEONI, 2014; LESSA, 2015; MOUTA et al., 2008). A maioria desses estudos envolveram adições de elevadas doses de Se e não avaliaram a influência do cultivo do solo sobre a adsorção/dessorção do Se, informações essas ainda muito carentes em condições brasileiras. Diante desta situação, o presente estudo objetivou estudar a adsorção e dessorção de Se em solos cultivados e nativos do Cerrado brasileiro, a fim de avaliar a influência do cultivo sobre a capacidade do solo em adsorver o Se. Além disso, também objetivou-se determinar o coeficiente de distribuição (K_d) e estudar a influência da força iônica sobre a adsorção/dessorção de Se nos solos estudados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Selênio

O Selênio (Se) foi descoberto em sua forma elementar pelo químico suíço Jons Jacob Berzelius em 1817 em uma lama vermelha encontrada em câmaras de chumbo, usadas na produção de ácido sulfúrico (LENZ; LENS, 2009).

Pertencente ao grupo dos não metais, o Se está localizado na coluna VIA da tabela periódica, apresenta número atômico 34 e massa atômica de 78,96 g mol⁻¹. Encontrado na mesma família do enxofre (S) e Telúrio (Tu), o Se possui propriedades químicas e físicas semelhantes a estes elementos. Na natureza, o Se apresenta amplo estado de oxidação que varia de -2 até +6, proporcionando-lhe um complexo comportamento químico, o que permite sua combinação com 22 outros elementos (FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ e CHARLET, 2009).

Considerado um elemento-traço, o Se normalmente é encontrado em baixas concentrações na crosta terrestre, com teores médios que variam entre 0,05 mg kg⁻¹ e 0,5 mg kg⁻¹ (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). No entanto, devido a sua complexidade, o Se é encontrado em uma grande variação de materiais terrestres, incluindo rochas, solos, água, ar, tecidos de plantas e de animais (LENZ; LENS, 2009). Por formar compostos com metais, o Se é encontrado em cerca de 50 minerais, sendo os mais comuns: a clockmanita (CuSe), ferroselita (FeSe), claustalita (PbSe), galena (PbS), naumanita (Ag₂Se) (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

A produção comercial de Se mineral é muito dependente da extração de cobre, sendo tratado como um subproduto da extração deste mineral (FELISBERTO, 2006). Na indústria, o Se é amplamente utilizado em diversas áreas, como confecção de equipamentos eletrônicos e fotográficos, artigos de

impressão, suplementos alimentares, antioxidante em óleos, agente antifúngico em fármacos, formulação de reagentes químicos, plásticos, lubrificantes, catalisador em sínteses orgânicas e na fabricação de vidros. Dentre os diversos usos, a indústria vidreira tem sido a principal consumidora de Se, o qual é utilizado tanto como agente colorante como descolorante (DHILLON; DHILLON, 2003; FORDYCE, 2007).

2.2 Selênio e a saúde humana

Apesar de relatado pela primeira vez em 1817, a essencialidade do Se, inicialmente determinada para animais, somente foi descoberta por Schwarz e Foltz em 1957. Já, para humanos, a essencialidade foi determinada apenas em 1979 em uma região da China chamada Keshan, a qual deu origem ao nome da doença ocasionada pela deficiência do elemento (ALISSA; BAHIJRI; FERNS, 2003; BROWN; ARTHUR, 2001).

Em contraste com muitos outros micronutrientes, a ingestão de Se varia enormemente em todo o mundo, encontrando-se ingestões deficientes e outras bem acima do ideal, atingindo concentrações tóxicas que provocam problemas respiratórios, perda de cabelo e unhas, distúrbios do sistema nervoso e na pele, problemas dentários e paralisias (JOHNSON; FORDYCE; RAYMAN, 2010). O Se entra em contato com o organismo dos seres humanos e animais por meio de água, ar, pele e ingestão de alimentos contendo este elemento, sendo que esta última é a principal forma de aquisição (ABREU et al., 2011).

No organismo humano, o Se relaciona-se a uma série de atividades que contribuem para o bom funcionamento do organismo e prevenção de doenças. O Se exerce atividade biológica por meio de sua incorporação em proteínas, formando as selenoproteínas, as quais desempenham atividades antioxidantes capazes de reduzir peróxidos no corpo humano (RAYMAN, 2002). Segundo

Rayman (2000), o Se é necessário para o bom funcionamento do sistema imunológico, de forma que a ingestão adequada deste elemento está associada com a redução no risco de câncer. O mesmo autor também relata influência positiva do Se no retardamento da progressão da AIDS através da redução da velocidade do desenvolvimento do HIV, importância na motilidade de espermatozoides e na redução do risco de aborto espontâneo. Outros benefícios do Se na saúde humana como, auxílio na prevenção da asma, redução de ondas epiléticas em crianças e da velocidade do desenvolvimento da doença de Alzheimer, são relatados por outros autores (JEŽEK et al., 2012; KVÍČALA, 2003).

Além dos inúmeros benefícios do Se para a saúde humana, a baixa ingestão deste também é diretamente relacionada a doenças conhecidas como Keshan e Kashin-Beck. A doença de Keshan, relatada com maior frequência em algumas regiões da Ásia, está relacionada com problemas cardíacos. Já a doença de Kashin-Beck é caracterizada por alterações patológicas das articulações e músculos em todo o corpo dos pacientes (TAN et al., 2002; XIONG et al., 2010).

As sociedades de nutrição Alemã, Austríaca e Suíça apresentaram em fevereiro de 2015 uma nova edição dos "valores de referência para ingestão de nutrientes", onde constam valores de referência para a ingestão de Se. Ressalta-se que a determinação dos valores de referência de Se tiveram como critério a saturação de selenoproteína no plasma sanguíneo (KIPP et al., 2015). Os valores propostos são apresentados na tabela 1.

Tabela 1 Valores estimados para a ingestão adequada de selênio

Idade	Selênio $\mu\text{g dia}^{-1}$	
	Homem	Mulher
Bebês		
0 a 4 meses		10
4 a 12 meses		15
Crianças e adolescentes		
1 a 4 anos		15
4 a 7 anos		20
7 a 10 anos		30
10 a 13 anos		45
13 a 15 anos		60
15 a 19 anos	70	60
Adultos		
19 a 25 anos	70	60
25 a 51 anos	70	60
51 a 65 anos	70	60
Acima de 65 anos	70	60
Mulheres grávidas		60
Mulheres em lactação		75

Fonte: Tabela compilada e adaptada de Kipp et al. (2015).

Considerando os valores reportados na tabela 1, estudos realizados em diversas áreas no mundo mostram uma baixa ingestão de Se pela população em diferentes estágios da vida (ADAME et al., 2012; CHAN et al., 2012; HURST et al., 2013). No Brasil, estudos mostram que a ingestão diária de Se é amplamente variável em função de fatores como, região de habitação, classe social e idade do indivíduo. Maihara et al. (2004), estudando a quantidade de Se ingerida por crianças dos estados de São Paulo e Amazônia, constataram que a dose diária de Se ingerida na região Amazônia foi maior do que em São Paulo, chegando a presenciar valores acima do recomendado para crianças no Amazônia. Os mesmos autores também apresentaram valores abaixo do recomendado para

idosos e jovens universitários. Em estudo sobre a ingestão diária de Se por idosos, Panziera et al. (2011) avaliaram a dieta alimentar de 51 idosos a partir de 60 anos, verificando que, destes, apenas 2% consumiam a quantidade diária de Se adequada. Outros estudos presentes na literatura, avaliando o consumo de Se em diferentes idades, classe social e regiões brasileiras, foram compilados por Cominetti e Cozzolino (2009) e são apresentados na tabela 2.

Tabela 2 Consumo diário de Se em função de diferentes idades, classe social e regiões brasileiras

Estados	Se ($\mu\text{g dia}^{-1}$)	Referência
Cuiabá-MT	60,0	Boaventura e Cozzolino (1993)
Manaus- AM	98,0	Yuyama e Cozzolino (1995)
Mato Grosso	19,0	Boaventura (1991)
Santa Catarina (a)*	55,3	Tramonte e Cozzolino (1996)
Santa Catarina (b)*	114,5	Tramonte e Cozzolino (1996)
São Paulo - adultos	53,0	Mafra et al. (2004)
São Paulo - idosos	30,0	Cordeiro (1991)

* (a) – população com renda mais baixa; * (b) – população com renda mais alta; Fonte: compilado e adaptado de Cominetti e Cozzolino (2009).

Segundos levantamentos realizados no Brasil, a baixa ingestão de selênio constatada na população em geral está relacionada ao teor do mineral nos alimentos e no solo, que se diferencia entre as regiões do país (COZZOLINO, 2007).

As principais fontes biodisponíveis de Se para animais e humanos são oriundas, de forma direta e/ou indireta, do Se contido em vegetais. Assim, problemas de saúde relacionados à deficiência de Se podem surgir devido à distribuição variável deste elemento no solo e sua absorção moderada por algumas culturas (WINKEL et al., 2015). A deficiência de Se é um problema

principalmente em áreas que apresentam baixos teores deste no solo, como algumas regiões da China e dos EUA, bem como na Austrália, Nova Zelândia e Finlândia, enquanto a toxicidade do Selênio é um problema em áreas com solos seleníferos, incluindo regiões da China e dos EUA e Índia (OLDFIELD, 2002).

2.3 Selênio em plantas.

O Se é um importante elemento ligado a processos fisiológicos na planta, microrganismos, animais e seres humanos. No entanto, para as plantas, seu modo de ação e sua essencialidade são ainda motivos de controvérsia (RAMOS et al., 2011). No entanto, apesar de não ser considerado essencial às plantas, alguns estudos tem demonstrado efeito benéfico do Se. Segundo Rios et al. (2010), o Se pode aumentar o crescimento e melhorar o estado nutricional de plantas vasculares. Além da função nutricional, o Se apresenta importante proteção antioxidante em plantas (DJANAGUIRAMAN et al., 2005).

Em geral, os teores de Se em alimentos de origem vegetal são altamente variáveis e dependentes de condições diversas como, tipo do solo onde foram cultivadas e a capacidade da espécie em absorver e acumular Se (CUBADDA et al., 2010; MAIHARA et al., 2004). Além destes fatores intrínsecos ao solo e a planta, destaca-se que a forma química do Se também apresenta grande importância na biodisponibilidade deste. As diferentes formas químicas de Se no solo exibem propriedades próprias no que diz respeito à absorção, biodisponibilidade, mobilidade e toxicidade (HAMILTON, 2004; ZWOLAK; ZAPOROWSKA, 2012). Segundo White et al. (2004), as raízes das plantas podem absorver Se como Se (VI), Se (IV) ou compostos orgânicos.

De acordo com Hawkesford e Zhao (2007), o Se na forma de Se (VI) é carregado por transportadores de sulfato de alta afinidade, através da membrana plasmática das células da raiz. Por outro lado, o Se (IV) é carregado por transportadores de fosfato (LI; MCGRATH; ZHAO, 2008). No interior da

planta, o Se (IV) é convertido rapidamente em compostos orgânicos na raiz. Já, o Se (VI) é transportado via xilema para a parte aérea, onde é assimilado e redistribuído dentro da planta de forma semelhante ao que ocorre com o enxofre (LI; MCGRATH; ZHAO, 2008; SOUZA et al., 1998). Em estudo de biofortificação de plantas de arroz, Boldrin et al. (2012) observaram que a aplicação de Se via solo, na forma de Se (VI), proporcionou maior eficiência na absorção, no aproveitamento pela planta, na translocação para a parte aérea, bem como resultou em maiores teores de Se nos grãos, quando comparado com a forma química selenito.

Considerando a capacidade das plantas em acumular e transformar formas inorgânicas de Se em formas orgânicas biodisponíveis (e.g., selenoproteínas), principais fontes deste nutriente a humanos e animais (CUBADDA et al., 2010), a busca por estratégias visando aumentar o teor de Se em culturas alimentares tem ganhado muito atenção e importância nos últimos anos. Dentre essas estratégias para aumentar os teores de Se em culturas agrícolas, a aplicação de Se via fertilizante mineral (e.g., biofortificação agrônômica) em regiões deficientes, como, Finlândia, Reino Unido e Nova Zelândia tem sido explorada, obtendo resultados positivos (WINKEL et al., 2015). Outra forma estudada para aumentar os teores de Se em plantas é o uso de técnicas de melhoramento genético visando aumentar a capacidade de absorção e acumulação deste nutriente nessas plantas (BAÑUELOS et al., 2015; BOLDRIN et al., 2012; POBLACIONES et al., 2014; REIS et al., 2014).

2.4 Selênio no solo

O selênio no solo existe em várias formas inorgânicas, como selênio elementar (Se^0), seleneto (Se^{2-}), selenito (SeO_3^{2-}), selenato (SeO_4^{2-}) e em formas orgânicas. As proporções das formas de Se na solução do solo são governadas

por diferentes propriedades físico-químicas, incluindo pH, potencial de oxidação e processos biológicos (JEŽEK et al., 2012; KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

Em solos que apresentam condições propícias ao cultivo e crescimento vegetal, predominam as formas de SeO_3^{2-} e SeO_4^{2-} . O selenito (Se IV) é a espécie química predominante em condições de alta umidade (NEAL, 1995) e em solos com pH ácido (NAKAMARU; TAGAMI; UCHIDA, 2005). Entretanto, em ambientes onde predominam condições de neutralidade ou alcalinidade, o Se (IV) tende a oxidar formando selenato (Se VI), forma esta considerada altamente móvel no solo (GEERING et al., 1968). Assim, a forma química do Se no ambiente influencia uma série de parâmetros, entre eles sua mobilidade e disponibilidade para as plantas (KOPSELL; KOPSELL, 2007).

A concentração de Se no solo está diretamente relacionada à composição da rocha de origem e ao intemperismo. Nesse contexto, é relatado que solos vulcânicos e graníticos apresentam baixos teores de selênio, citando solos encontrados no Norte da Europa, como a Finlândia, Suécia e Escócia. Por outro lado, solos oriundos de xisto são ricos em selênio, havendo relatos de efeitos tóxicos de selênio em animais nestas áreas. Em solos de clima tropical, onde o intemperismo é mais intenso e em solos originados de rochas sedimentares, os teores de Se são normalmente baixos (COMBS, 2001; UNDERWOOD; SUTTLE, 2004). Segundo Fordyce (2013) o teor médio de Se encontrado na maioria dos solos é muito baixo $0,01 - 2 \text{ mg kg}^{-1}$ (média mundial $0,4 \text{ mg kg}^{-1}$). Porém, concentrações elevadas de até 1200 mg kg^{-1} foram relatadas em algumas áreas de solos seleníferos. Solos que apresentam teores de $\text{Se} < 100 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ são considerados deficientes, enquanto que solos com teores de $\text{Se} > 500 \text{ } \mu\text{g}$ já são considerados seleníferos (FORDYCE, 2007).

O teor total de Se em solos tem despertado à atenção de pesquisadores ao redor do mundo, principalmente em países que consideram o efeito do Se

sobre a saúde humana e animal. Estudando solos de diferentes distritos e estados do Norte da Índia, Yadav et al. (2005) encontraram valores médios que variaram de 208 a 552 $\mu\text{g kg}^{-1}$, relatando que as diferenças encontradas entre as regiões estudadas estão ligadas aos diferentes tipos de solos e condições climáticas, como índice pluviométrico. No Canadá, o Candian Council of Ministers of the Environment – CCME (2009) descreve estudos que relatam teores de Se no solo em diferentes regiões do país, apresentando valores desde 155 a 540 $\mu\text{g kg}^{-1}$ com média de 300 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Na China, Tan et al. (2002) determinaram o teor de Se em 21 tipos diferentes de solos, utilizando 156 solos nativos e 198 solos cultivados, onde se encontrou valores médios de 206 $\mu\text{g kg}^{-1}$ e 269 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para as áreas nativas e cultivadas, respectivamente.

No Brasil, ainda se tem poucos estudos que apresentam valores confiáveis de Se em solos (CARVALHO, 2011; FARIA, 2009; GABOS; ALLEONI; ABREU, 2014). Avaliando-se esses estudos brasileiros, investigando principalmente solos do Estado de São Paulo e do Cerrado brasileiro, ressalta-se que os teores de Se são baixos com valores que variam de 22 a 1612 $\mu\text{g kg}^{-1}$, sendo que muitas das amostras avaliadas não tiveram seus teores determinados por se tratarem de valores muito baixos, encontrando-se abaixo do limite de detecção da técnica de determinação empregada.

2.5 Sorção de selênio

A busca por conhecimento sobre a sorção de íons no solo é de grande importância para se entender as interações que ocorrem no sistema solo-água-planta, o qual determina a capacidade do solo em responder a adição de íons. Dessa forma, destaca-se que a sorção de íons é um dos processos primários que mais interferem no transporte de nutrientes e contaminantes em solos (SPARKS, 2003).

Neste contexto, o entendimento dos fatores que influenciam na sorção e consequentemente na mobilidade e disponibilidade de Se no solo é de grande importância. Dentre estes fatores, destacam-se atributos, como pH, potencial redox, teores de matéria orgânica, textura do solo, atividade microbiana e a presença de outros íons (HUANG et al., 2014; YASIN et al., 2015).

A adsorção de Se tem sido estudada em uma ampla gama de materiais sorventes em diversos países (GABOS; GOLDBERG; ALLEONI, 2014; KIM et al., 2012; MITCHELL et al., 2013; MOREL et al., 2015). Em muitos destes estudos, tem se observado diferentes tipos de adsorção tanto em função da superfície de adsorção como da forma química do Se. Nesse contexto, o Se (IV) tem mostrado uma forte tendência em formar complexo de esfera interna em todos os materiais sorvente estudados. Já, a forma química Se (VI) tende a formar preferencialmente complexo de esfera externa, com uma molécula de água entre o anión e a superfície adsorvente. No entanto, tem se observado que o Se (VI) também pode formar complexo de esfera interna, dependo do sorvente e de alguns fatores, como concentração da solução eletrolítica e pH (HAYES; PAPELIS; LECKIE, 1988; MARTINEZ et al., 2006; PEAK, 2006).

A respeito dos tipos de sorventes, têm se observado que os minerais óxidos (termo geral utilizado para designar óxidos, hidróxidos e oxidróxidos) de Fe e Al são os principais sorventes de oxiânions de Se no solo (NAKAMARU; TAGAMI; UCHIDA, 2005; WANG; CHEN, 2003). Tais óxidos possuem alto ponto de carga zero (8,5 - 9,5), fazendo-os positivamente carregados no pH típico dos solos, além de possuírem grande área superficial específica e alta densidade de cargas superficiais para reações de troca de ligantes (ALLEONI; MELLO; ROCHA, 2009; KAMPF; CURI; MARQUES, 2009). Este fato é de grande importância, principalmente em solos tropicais, onde os óxidos de Fe e Al são considerados constituintes importantes (GOMES et al., 2004; MELO et al., 2001).

Também tem se observado, em estudos de adsorção de Se, significativas correlações positivas entre a composição mineralógica do solo e a adsorção de oxiânions, verificando assim influência direta desta variável sobre a capacidade sortiva do solo (ALVES, 2002; COVELO; VEJA; ANDRADE, 2007). No Brasil, estudos avaliando a sorção de Se em alguns solos do Cerrado e do Estado de São Paulo mostraram que solos mais intemperizados e com maior teor de argila apresentam maior afinidade pelos íons selenato, enquanto os solos com menores teores de argila, como os de textura média ou arenosos tendem a reter menos o selenato (ABREU et al., 2011; LESSA, 2015; MOUTA et al., 2008).

A presença de íons competidores na solução também tem demonstrado interferência direta na adsorção de Se, sendo este fator dependente da concentração e interação competitiva entre o ânion competidor e o Se (KIM et al., 2012; YOU; LANCE; ZHAO, 2001). Assim, tem-se observado que alterações nas concentrações dos ânions sulfato (SO_4^{2-}), nitrato (NO_3^-) e principalmente fosfato (PO_4^{3-}) interferem na competição por sítios de adsorção, diminuindo a adsorção de Se (GOH; LIM, 2004; NAKAMARU; SEKINE, 2008). Em estudo sobre adsorção de Se desenvolvido em solos do Japão, avaliaram-se o efeito da adição de P no solo sob sua dessorção e foi constatado diminuição do coeficiente de distribuição (K_d) de Se à medida que se adiciona mais P, sugerindo assim que houve liberação de Se dos colóides do solo ao se adicionar P por meio de fertilizantes (NAKAMARU; TAGAMI; UCHIDA, 2006). Enfim, a presença de ânions em solos pode reduzir a quantidade de Se retido nestes, visto o efeito da competição entre esses ânions pelos sítios de adsorção do solo. Nesse sentido, dados apresentados por Neal (1995) sugerem a seguinte sequência de afinidade para adsorção de ânions pelas partículas dos solos: fosfato > arsenato > selenito > silicato > sulfato > selenato > nitrato > cloreto.

O pH é a variável eletroquímica de maior influência em solos tropicais (RAIJ; PEECH, 1972). Este apresenta influência direta no complexo sortivo destes solos, por meio de alterações no balanço de cargas elétricas. Desse modo, quando o pH encontra-se acima do ponto de carga zero, há predominância de cargas negativas, promovendo a repulsão de oxiânions. Por outro lado, quando o pH está abaixo do (PCZ), há predominância de cargas positivas, as quais atraem ânions como Se (VI) e Se (IV), aumentando assim a adsorção destes pelo solo (ALLEONI; MELLO; ROCHA, 2009). Esta tendência foi observada por Goh e Lim (2004), os quais verificaram que as quantidades de Se adsorvidas no solo diminuiriam consideravelmente com o aumento do pH para as duas espécies de Se avaliadas. Outro ponto relevante é que além de influenciar na capacidade de adsorção, o pH influencia no tipo de complexo formado entre o íon Se e os colóides do solo. Segundo Peak e Sparks (2002), em pH acima de 6,0, o Se (VI) tende a formar complexos de esfera-externa em goethita e hidróxidos de ferro amorfos, enquanto que na faixa de pH 3,6 e 6,0, os mecanismos de ligação eletrostática e específica atuam simultaneamente.

Além dos fatores que influenciam na adsorção de Se já citados anteriormente, a realização de estudos variando a força iônica da solução tem sido proposto com o intuito de assim verificar a influência desta sobre a adsorção de íons, permitindo inferir o tipo de complexo sortivo formado (GOLDBERG; JOHNSTON, 2001; ZELAZNY; HE; VANWORMHOUDT, 1996). De acordo com o exposto, alguns estudos têm demonstrado que a variação da força iônica tem apresentado pouca influência sobre a adsorção de selenito, já que este interage especificamente com as partículas do solo (DUC et al., 2003; ZHANG; LIN; GANG, 2008). Em contrapartida, a adsorção de selenato pode ou não ser afetada pela concentração eletrolítica (PEAK, 2006; SU; SUAREZ, 2000).

Neste contexto, vale ainda ressaltar que a quantidade de Se adsorvida, além de regular a disponibilidade para plantas e animais, também influencia em potenciais danos ambientais ocasionados por este quando disponível em concentrações tóxicas. Assim, a fim de se determinar a quantidade de um íon retida no solo em relação ao seu teor na solução, têm-se adotado o coeficiente de distribuição (K_d), estimando assim sua afinidade com as partículas do solo (SOARES, 2004). O K_d é analisado considerando que altos valores desse parâmetro indicam uma alta adsorção do adsorvato pela fase sólida, enquanto baixos valores indicam que o adsorvato permaneceu em sua maior parte na solução, disponível para transporte e para reações geoquímicas, tal como absorção por plantas (STRANDBERG; FORTKAMP, 2005).

De acordo com Soares, (2004) os valores de K_d para íons no solo é diretamente influenciado por atributos do solo, tais como, pH, teor e tipo de minerais de argila, teor de matéria orgânica, natureza do íon, entre outros. Nakamaru e Sekine (2008), estudando a adsorção de Se em 141 solos japoneses, verificaram que o K_d variou de 4 - 2,130 L kg⁻¹, com média de 223 L kg⁻¹, o que demonstra ampla variação deste parâmetro em função da variabilidade dos solos estudados. No Brasil, Mouta (2008), em estudo de adsorção de Se em solos do Estado de São Paulo, relata correlação positiva dos valores de K_d principalmente com os teores de argila do solo.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Solos

Neste estudo, utilizaram-se 16 amostras de solos coletados em áreas cultivadas e matas nativas, localizados na região do Cerrado brasileiro, incluindo os estados de Minas Gerais, Mato Grosso e Goiás (Figura 1).

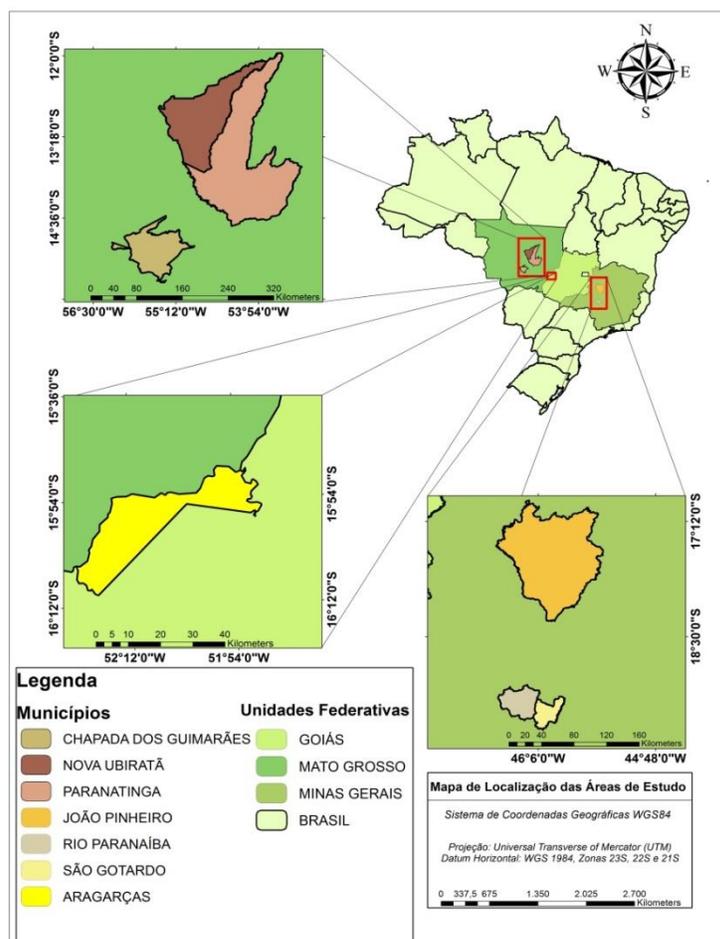


Figura 1 Municípios e Estados onde foram coletadas as amostras do presente estudo

As coletas foram realizadas em propriedades agrícolas onde foram amostradas áreas de lavouras com diferentes culturas (algodão, café, soja e cenoura) e histórico de manejo da fertilidade. Na mesma propriedade e/ou região, também foram coletadas amostras sob vegetação nativa a fim de se ter um padrão referencial antes do cultivo agrícola, visando, assim, avaliar o efeito do cultivo sobre a adsorção e dessorção de Se. Dessa forma, as 16 amostras de

solos avaliadas foram coletadas em 8 diferentes áreas, tendo em cada área/região, uma amostra de solo cultivado (SC) e outra de solo nativo (SN). Destaca-se que em ambos locais (solos cultivados e nativos), obteve-se uma amostra de solo composta, a qual foi obtida de amostras simples coletadas na camada de 0-20 cm. As coordenadas dos pontos amostrais e seus respectivos municípios estão apresentados na tabela 3.

No Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras (DCS-UFLA), Lavras, Minas Gerais, as amostras coletadas foram secas e peneiradas, obtendo-se Terra Fina Seca ao Ar (TFSA), a qual foi utilizada para análises de fertilidade, textura e para os estudos de caracterização e adsorção/dessorção realizados neste trabalho.

Tabela 3 Coordenadas geográficas e municípios onde as amostras dos solos estudados foram coletadas

Identificação	Coordenadas geográficas		Local de coleta
Área 1 SC	15° 26' 32.0"S	55° 37' 13.4"O	Chap. dos Guimarães-MT ¹
Área 1 SN	15° 26' 29.6"S	55° 37' 16.8"O	Chap. dos Guimarães-MT ¹
Área 2 SC	13° 28' 41.0"S	54° 43' 55.7"O	Nova Ubiratã-MT
Área 2 SN	13° 03' 09.6"S	55° 20' 44.5"O	Nova Ubiratã-MT
Área 3 SC	13° 14' 41.7"S	54° 39' 01.5"O	Nova Ubiratã-MT
Área 3 SN	13° 14' 43.3"S	54° 39' 06.2"O	Nova Ubiratã-MT
Área 4 SC	14° 42' 26.5"S	54° 04' 25.4"O	Paranatinga-MT
Área 4 SN	14° 42' 13.8"S	54° 04' 21.3"O	Paranatinga-MT
Área 5 SC	15° 52' 50.0"S	51° 40' 56.6"O	Aragarças-GO
Área 5 SN	15° 09' 55.4"S	54° 04' 43.2"O	Aragarças-GO
Área 6 SC	18° 01' 48.4"S	46° 27' 00.2"O	João Pinheiro-MG
Área 6 SN	18° 01' 46.1"S	46° 26' 59.6"O	João Pinheiro-MG
Área 7 SC	19° 15' 44.9"S	46° 13' 56.1"O	Rio Paranaíba-MG
Área 7 SN	19° 15' 42.0"S	46° 13' 57.8"O	Rio Paranaíba-MG
Área 8 SC	19° 25' 50.8"S	46° 11' 13.3"O	São Gotardo-MG
Área 8 SN	19° 26' 17.8"S	46° 11' 20.8"O	São Gotardo-MG

¹Chap. dos Guimarães-MT = Chapada dos Guimarães-MT

3.2 Caracterização das amostras

As amostras em estudo foram submetidas a uma série de análises de caracterização a fim de determinar possíveis fatores que influenciem no processo sortivo de Se.

3.2.1 Análises de fertilidade e textura

As análises de fertilidade e textura (Tabela 4) utilizando TFSA foram realizadas no laboratório de rotina do DCS-UFLA, seguindo procedimentos descritos pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (1997).

A análise de textura foi realizada usando NaOH como agente dispersante. A fração areia foi determinada por peneiramento em malha de 0,053 mm, sendo o material que passou pela peneira utilizado para a determinação das frações argila e silte pelo método do hidrômetro. Nas análises químicas de fertilidade, determinaram-se os seguintes atributos dos solos: pH em água com uma relação solo:água de 1:2,5. Os cátions trocáveis cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}) e alumínio (Al^{3+}) foram extraídos com solução de KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, e os seguintes nutrientes disponíveis, fósforo (P), potássio (K) e os micronutrientes, zinco (Zn), ferro (Fe), manganês (Mn) e cobre (Cu) extraídos com solução Mehlich I. Na determinação, o Al^{3+} foi obtido por titulação com NaOH. Cálcio, Mg^{2+} , Zn, Fe, Mn e Cu foram analisados por espectrometria de absorção atômica, enquanto P e K foram determinados por colorimetria e fotometria de chama, respectivamente. A matéria orgânica (MO) foi determinada através do teor de carbono orgânico, obtido pela oxidação com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e titulação com sulfato ferroso. O enxofre (S) e boro (B) foram determinados pelos métodos de turbidimetria e colorimetria (método usando curcumina), respectivamente. A acidez potencial (H + Al) foi estimada indiretamente, através do pH SMP.

Tabela 4 Atributos de fertilidade e textura dos solos estudados

Identificação	pH _{H2O}	pH _{KCl}	M.O	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al	SB	t	T	P	S	P-rem	Argila	Silte	Areia
			%	-----cmolcdm ⁻³ -----							-----mg dm ⁻³ -----			-----%-----			
Solos cultivados																	
1	5,5	5,2	3,3	0,25	3,2	0,4	0,1	3,4	3,9	4,0	7,3	12,5	12,6	7,2	44	38	18
2	5,4	4,9	2,9	0,21	2,8	0,5	0,2	4,3	3,5	3,7	7,8	31,9	17,4	17,9	36	3	61
3	5,5	5,2	2,6	0,11	2,2	0,5	0,1	2,9	2,8	3,0	5,7	18,3	2,9	33,6	14	1	85
4	6,5	7,6	1,3	0,05	2,4	0,6	0	0,9	3,0	3,0	4,0	21,1	4,0	39,9	8	0	92
5	5,5	4,8	1,6	0,18	2	0,6	0,1	2,9	2,8	2,9	5,7	22,3	4,0	29,3	22	4	74
6	4,7	4,3	2,9	0,25	2,1	0,8	0,4	6,0	3,2	3,6	9,2	42,5	48,6	18,1	51	7	42
7	5,7	5,3	4,4	0,23	4,0	1,1	0,1	4,3	5,3	5,5	9,6	4,3	7,9	3,6	59	33	8
8	5,6	5,1	3,4	0,19	3,8	0,6	0,1	3,6	4,6	4,8	8,2	91,8	24,2	6,6	56	22	22
Solos nativos																	
1	5,4	4,2	2,7	0,10	0,3	0,1	0,5	5,6	0,5	1	6,1	0,84	7,0	4,58	65	21	14
2	5,4	4,7	2,9	0,07	0,3	0,2	0,9	5,6	0,6	1,5	6,2	2	4,0	13,3	49	7	44
3	4,7	3,9	2,1	0,05	0,4	0,1	1,2	12,3	0,5	1,7	12,9	2,3	5,4	26,6	15	4	81
4	5,7	7,1	1,3	0,04	0,8	0,3	0,3	2,6	1,1	1,4	3,7	1,4	3,3	38,3	4	0	96
5	5,1	4,1	2,1	0,10	0,7	0,3	0,9	5,0	1,1	2	6,1	2,6	5,4	22,9	20	5	75
6	5,1	4,2	3,4	0,09	1,4	0,5	0,4	6,3	2,0	2,4	8,3	3,5	4,7	15,0	47	13	40
7	4,8	3,9	4,6	0,13	0,6	0,8	1,3	12,2	1,5	2,8	13,7	1,4	6,2	4,2	79	15	6
8	5,5	4,3	4,4	0,14	0,3	0,1	0,3	5,6	0,5	0,8	6,1	1,4	7,0	3,9	53	38	9

3.2.2 Análises de óxidos totais e de ferro e alumínio pedogênicos

Os teores totais de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 e P_2O_5 foram determinados em extraídos da TFSA por meio de ataque sulfúrico, conforme metodologia proposta por Vettori (1969). Vale ressaltar que a expressão dos resultados na forma de óxidos ocorre meramente por convenção, não sendo estas as formas reais extraídas.

Na quantificação dos teores de Fe e Al pedogênicos, previamente realizou-se a extração da fração argila, na qual as análises foram feitas. Para obtenção de quantidade suficiente de argila, utilizou-se uma quantidade de TFSA calculada com base na textura de cada solo. As amostras foram agitadas juntamente com solução dispersante de NaOH $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e em seguida a fração areia foi separada por peneiramento e o material remanescente utilizado para a extração da argila por meio da lei de Stokes (GEE; BAUDER, 1986). A coleta da argila ocorreu diariamente até se obter a quantidade necessária. Durante o período de extração, utilizou-se carbonato de sódio (Na_2CO_3) com pH igual a 10, como agente dispersante para repor o volume coletado nas provetas. A solução contendo argila teve seu pH ajustado em 4,0 pelo uso de HCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ a fim de proporcionar a floculação e decantação da argila. Em seguida, retirou-se o excesso de água e acondicionou a argila em recipientes para que fosse seca em estufa de ventilação forçada a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ até peso constante.

A extração dos óxidos de Fe e Al cristalinos foi realizada conforme metodologia proposta por Melo et al. (2001). Para isso, colocou-se 2,5 g de argila em tubos de centrifuga com capacidade de 100 mL, onde foram adicionados 40 mL de solução de citrato de sódio $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, 5 mL de bicarbonato de sódio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e 1,0 g de ditionito de sódio em pó. Os tubos contendo as soluções foram colocados em banho maria, onde permaneceram por 30 minutos a $70 \text{ }^\circ\text{C}$, em constante agitação. Após os 15 minutos iniciais, foram

adicionados mais 1,0 g de ditionito. Ao final dos 30 min, retiraram-se os frascos do banho maria e após atingirem temperatura ambiente, eles foram centrifugados por 15 min a 2300 rpm. O processo foi repetido por quatro vezes até que o Fe e Al fossem extraídos do material. As soluções coletadas foram vertidas em balão volumétrico de 250 mL, que teve seu volume final completado com água destilada. Desse balão, retirou-se uma alíquota para a determinação do Fe e Al.

A extração dos óxidos de Fe e Al de formas amorfas foi conduzida conforme metodologia descrita por Mckeague (1978) atentando-se para realização da extração e armazenamento do extrato em ambiente livre de iluminação, evitando assim a fotodegradação do reagente. Na extração, utilizou-se 0,4 g de argila e 10 mL de solução de oxalato de amônio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 3,0 ajustado com solução de HCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. A alíquota para análise foi obtida por meio da centrifugação do material e coleta do sobrenadante.

A quantificação dos teores de Fe e Al, amorfos e cristalinos, extraídos conforme descrições acima, foi realizada utilizando um Espectrofotômetro de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente acoplado (ICP-OES).

3.2.3 Determinação do ponto de efeito salino nulo (PESN) e ponto de carga zero estimado (PCZ_{estimado})

A determinação do predomínio de cargas nos solos estudados foi realizada por dois diferentes métodos utilizados em solos tropicais, sendo estes o Ponto Efeito Salino Nulo (PESN) e o Ponto de Carga Zero estimado (PCZ_{estimado}) conforme metodologias propostas por, Keng e Uehara (1974) e Raij e Peech (1972) respectivamente.

Para a obtenção do PCZ_{estimado} determinou-se, em triplicata, os valores de pH em H_2O e em solução de KCl 1 mol L^{-1} , utilizando a proporção 1:2,5 v/v de

solo:extrator. A partir desses valores, foi estimado o PCZ, conforme a equação 1, proposta por Keng e Uehara (1974).

$$PCZ = 2pH_{KCl} - pH_{H_2O} \quad (1)$$

Por outro lado, o PESN foi determinado em triplicata, utilizando-se 2 g de solo (TFSA) e 20 mL de solução eletrolítica preparada com NaCl em duas forças iônicas (FI) (15 e 150 mmol L⁻¹) e cinco diferentes valores de pH (2, 4, 6, 8 e 10), ajustados com NaOH e HCl, cobrindo assim toda a faixa esperada de PESN para os solos estudados. O solo foi adicionado, juntamente com a solução em tubos de centrifuga de 50 mL, os quais ficaram sob agitação em mesa horizontal por 4 horas. Em seguida, foram mantidos em equilíbrio por uma noite. Após atingirem o equilíbrio, as amostras foram centrifugadas a 2.300 rpm e o pH medido no sobrenadante. Os valores de PESN foram obtidos através do ponto de interseção das curvas referentes as duas forças iônicas (FI) estudadas, plotadas com auxílio do software Excel, 2010.

3.2.4 Caracterização mineralógica dos solos

A determinação dos principais minerais das amostras em estudo foi realizada por meio da difração de raios-X (DRX) no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS (Campinas- SP), na linha de luz XRD1. Destaca-se que a determinação foi feita apenas nas amostras de solo nativo, já que acredita-se não haver diferenças mineralógicas significativas entre os solos nativos e cultivados, devido à proximidade dos locais de coleta. As análises de DRX foram realizadas na TFSA, bem como na argila desferrificada, com o intuito de assim ter uma descrição mineralógica total na TFSA e uma descrição mais refinada na argila desferrificada, já que esta não apresenta interferências dos

minerais de Fe e quartzo, os quais são muito comuns em solos, gerando picos elevados que podem sobrepor alguns minerais importantes presentes nas amostras. As amostras utilizadas foram maceradas até passarem por completo em peneira com diâmetro de malha inferior a 50 μm e acondicionadas em capilares de vidro, os quais foram expostos à radiação, usando os seguintes parâmetros: intervalo de varredura variando de 5 a 45 $^{\circ}2\theta$ com energia de 12 keV ($\lambda = 1,033 \text{ \AA}$). A partir dos dados obtidos, foram gerados os difratogramas, permitindo o cálculo dos espaçamentos “d” usando a lei de Bragg, os quais foram comparados a dados mineralógicos de referência (RESENDE et al., 2005), bem como a dados disponíveis em base de dado mineralógico (MINERALOGY DATABASE, 2015).

3.3 Experimento de adsorção e dessorção de selênio

O experimento de adsorção de selênio (Se) foi desenvolvido em batelada (tipo batch de laboratório), com relação solo:solução de 1:10. Para isso, pesou-se 2,0 g de terra fina seca ao ar (TFSA), os quais foram acondicionados em tubos de centrifuga de 50 mL, juntamente com 20 mL das soluções contendo Se nas concentrações de 100 e 500 $\mu\text{g L}^{-1}$, as quais foram preparadas com selenato de sódio (Na_2SeO_4), em duas concentrações de soluções salinas/forças iônicas (NaCl : 15 mmol L^{-1} e 150 mmol L^{-1}). Todas as soluções tiveram o pH previamente ajustado a $5,5 \pm 0,2$, com a adição de ácido clorídrico (HCl) ou hidróxido de sódio (NaOH), ambos a 0,1 mol L^{-1} . O tempo de contato foi de 72 horas, divididas em ciclos de 12 h de agitação e 12 h em repouso. Após o período de reação, a suspensão de cada solo foi centrifugada a 2.300 rpm por 20 min, sendo o sobrenadante coletado para análise de Se.

Ainda a respeito do experimento de adsorção, também é importante destacar que para a escolha das doses de Se de 100 e 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ considerou-se à

relação solo solução 1:10 à ser utilizada no experimento de adsorção, de modo que mesmo que os solos adsorvessem todo o Se adicionado, o teor deste no solo não ultrapassariam os valores de prevenção para solos brasileiros de 5 e 1,2 mg kg⁻¹ propostos respectivamente pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA (BRASIL, 2009) e Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - CETESB (SÃO PAULO, 2014). Já as FI foram estabelecidas visto que 15 mmol L⁻¹ é a concentração salina normalmente observada na solução de solos intemperizados, e 150 mmol L⁻¹ como solução concentrada, a fim de verificar a influência deste parâmetro na adsorção.

A dessorção foi conduzida utilizando o material remanescente da adsorção, no qual adicionaram-se 20 mL de solução eletrolítica (NaCl) com a mesma FI usada na adsorção (15 ou 150 mmol L⁻¹). O tempo de contato e coleta das alíquotas para a determinação da quantidade de Se dessorvida seguiu a mesma metodologia da adsorção. Destaca-se que foi aferido o peso dos tubos antes e após a adição da solução eletrolítica para dessorção, a fim de se considerar o volume e a concentração da solução de adsorção remanescente nos tubos para os cálculos da quantidade dessorvida.

A quantidade de Se adsorvida (mg kg⁻¹) no solo foi calculada de acordo com a equação 2, como segue:

$$Se_{ads} = \frac{(C_i - C_e) * V}{M_s} \quad (2)$$

Onde: Se_{ads} é a quantidade de Se adsorvida no solo (mg kg⁻¹); C_i , a concentração inicial de Se adicionada (µg L⁻¹); C_e , a concentração de equilíbrio após o período de 72 h de reação com o solo (µg L⁻¹); V , o volume final (mL); e M_s , a massa de solo (g).

Para se obter a quantidade dessorvida (mg kg^{-1}) no solo, calculou-se primeiramente a concentração inicial da dessorção considerando-se o volume remanescente da adsorção, conforme a equação 3. Em seguida, a quantidade dessorvida foi calculada com base na equação 4.

$$C_{i_{des}} = \frac{C_{e_{ads}} \times V_{rem_{ads}}}{V_{total}} \quad (3)$$

$$S_{e_{des}} = \frac{(C_{e_{des}} - C_{i_{des}}) \times V_{total}}{M_s} \quad (4)$$

Onde: $C_{i_{des}}$ é a concentração inicial da dessorção ($\mu\text{g L}^{-1}$); $C_{e_{ads}}$, a concentração de equilíbrio da solução de adsorção ($\mu\text{g L}^{-1}$); $V_{rem_{ads}}$, o volume remanescente da solução de adsorção (mL); V_{total} , o volume da solução adicionada para a dessorção mais o volume remanescente da solução de adsorção ($V_{total} = V_{des} + V_{rem_{ads}}$) (mL); $S_{e_{des}}$, a quantidade de Se dessorvida no solo (mg kg^{-1}); $C_{e_{des}}$, a concentração de equilíbrio da solução de dessorção ($\mu\text{g L}^{-1}$); M_s , a massa de solo (g).

Em função dos resultados de adsorção e dessorção obtidos, também foram calculadas a adsorção de Se efetiva e a porcentagem de Se efetivamente adsorvida, conforme as equações 5 e 6, respectivamente.

$$Ads_{efet} = S_{e_{ads}} - S_{e_{des}} \quad (5)$$

$$\% \text{efet}_{ads} = \frac{Ads_{efet}}{S_{e_{adic}}} \times 100 \quad (6)$$

Onde: Ads_{efet} é a quantidade de Se efetivamente adsorvida (mg kg^{-1}); $S_{e_{ads}}$ é a quantidade de Se adsorvida (mg kg^{-1}); $S_{e_{des}}$ é a quantidade de Se dessorvida (mg kg^{-1}); $\% \text{efet}_{ads}$ é a porcentagem de Se efetivamente adsorvida; $S_{e_{adic}}$ é a quantidade de Se adicionado no experimento de adsorção (mg kg^{-1}).

3.4 Coeficiente de distribuição (K_d)

Com o intuito de medir a afinidade entre o Se e os solos estudados, obtendo assim a distribuição de Se na fase sólida e fase líquida nos solos estudados, calculou-se, com base nos resultados de adsorção, o coeficiente de distribuição (K_d) para cada solo.

A equação empregada para a obtenção do K_d para cada concentração de Se empregada no estudo é apresentada a seguir (equação 7):

$$K_d = \frac{Se_{ads}}{Ce_{ads}} \quad (7)$$

Onde: K_d é o coeficiente de distribuição; Se_{ads} , a quantidade de Se adsorvida ($mg\ kg^{-1}$); e C_e , a concentração de equilíbrio da adsorção após 72 h de reação do solo com o Se ($mg\ L^{-1}$).

3.5 Análises estatísticas dos dados experimentais

Os resultados de adsorção foram submetidos à análise de variância ao nível de 5% de significância e ao teste de média Scott-Knott, comparando as diferenças de adsorção, primeiramente entre as FIs e, em seguida, comparando a adsorção de Se entre os solos cultivados e nativos. Para os teores de Fe e Al pedogênicos e K_d , realizou-se a ANOVA e comparação por meio do teste de média Scott Knott a 95 % de probabilidade ($p < 0,05$). As análises estatísticas foram realizadas com auxílio do software Sisvar (FERREIRA, 2011).

As propriedades físico-químicas dos solos estudados foram correlacionadas com as quantidades adsorvidas de Se, usando correlação de Pearson pelo teste t a 5% de significância. As análises foram realizadas com auxílio do programa computacional Sigma Plot® v. 12.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterizações dos solos

4.1.1 Análise de fertilidade e textura

Os valores médios, mínimos e máximos dos principais atributos (fertilidade e textura) que poderão influenciar a adsorção de Se pelos solos estão apresentados na tabela 5, os quais foram extraídos de acordo com os dados da tabela 4. Observa-se as diferenças entre os solos cultivados quando comparado aos solos nativos, apresentando esses últimos menores valores de pH, bem como menores concentrações disponíveis dos nutrientes P e S. Nota-se, ao observar os valores mínimos e máximos que, mesmo dentro de um mesmo grupo de solos (nativos ou cultivados), as amostras avaliadas variaram quanto aos atributos apresentados na tabela 5, o que pode ser atribuído a fatores como vegetação local, material de origem e fatores pedogênicos.

Tabela 5 Valores médios, mínimos e máximos de alguns atributos físico-químicos dos solos estudados

	pH	S -----mg dm ⁻³ ----	P	MO	Argila	Silte	Areia
					-----%-----		
Solos cultivados							
Máximo	6,5	48,6	91,8	4,4	59	38	92
Média	5,6	15,2	30,6	2,8	36,2	13,5	50,2
Mínimo	4,7	2,9	4,3	1,3	8	0	8
Solos nativos							
Máximo	5,7	7	3,5	4,6	79	38	96
Média	5,2	5,4	1,9	2,9	41,5	12,9	45,6
Mínimo	4,7	3,3	0,8	1,3	4	0	6

4.1.2 Atributos eletroquímicos: PESN e PCZ_{estimado}

O PCZ estimado (PCZ_{estimado}) de acordo com os valores de pH em H₂O e em KCl 1 mol L⁻¹, bem como o PESN determinados nas amostras de solo estudadas estão apresentados na tabela 6, juntamente com os valores de pH. Primeiramente, ressalta-se que muitos autores têm observado que os valores de PESN de solos tropicais são próximos aos valores de PCZ, visto a predominância de materiais que geram cargas do tipo variáveis nestes solos com elevado grau de intemperismo (GALLEZ; HERBILLON, 1976; RAIJ; PEECH, 1972). Dessa forma, sabe-se que comparando os valores de pH com os valores de PCZ, ou, no caso de solos tropicais, com os valores de PESN, pode-se ter uma ideia sobre a carga que predomina no solo, positiva ou negativa. Segundo Silva et al. (1996), a comparação entre o pH do solo e o PESN permite definir se a carga superficial líquida é positiva, negativa ou nula.

Tabela 6 Atributos eletroquímicos e pH dos solos estudados

Identificação	pH	PESN	PCZ _{est.}	pH	PESN	PCZ _{est.}
	Solos cultivados			Solos nativos		
1	5,5	5,4	4,5	5,4	4,3	3,3
2	5,4	4,6	4,2	5,4	3,7	3,9
3	5,5	5,7	4,4	4,7	4,2	3,4
4	6,5	7,9	7,4	5,7	5,5	8,4
5	5,5	5,4	3,6	5,1	4,2	3,6
6	4,7	4,7	3,8	5,1	4,6	3,4
7	5,7	5,5	4,5	4,8	3,9	3,1
8	5,6	5,4	4,5	5,5	4,4	3,6

Como base nos resultados obtidos (tabela 6), pode-se observar que os solos cultivados apresentaram uma grande variação de valores de PESN, partindo de 4,6 até 7,9. Outro ponto relevante é que os solos 3 e 4 (cultivados) apresentaram valores de pH menores que o PESN, caracterizando-os como solos

eletropositivos. Os demais solos apresentaram predominância de cargas negativas, assim como todos os solos nativos.

As diferenças nos valores de PESN obtidos dentre os solos ocorreram possivelmente devido às diferenças dos constituintes minerais e orgânicos de cada solo. Segundo Rajj (1973), dentre os constituintes do solo que afetam o PESN, destacam-se o aluminossilicato caulinita, a matéria orgânica, os óxidos de ferro e alumínio e os materiais amorfos. De acordo com Fernandes et al. (2008) relatam que os óxidos de ferro e alumínio são os minerais que apresentam os mais elevados valores de PESN, enquanto os aluminossilicatos e a matéria orgânica apresentam PESN mais baixos.

O fato dos solos nativos terem apresentado valores de PESN inferiores aos dos solos cultivados pode ser devido os solos nativos apresentarem MO mais reativa, já que o teor desta não explicaria o menor valor de PESN nestes solos. Segundo Silva et al. (1996) o grau de decomposição da MO tem mais efeito, em interações no solo, do que o seu próprio teor. Este fato tem sido corroborado pela correlação não significativa entre os valores de MO e PESN, em estudos avaliando solos nativos e cultivados, obtidos por Siqueira et al. (1990).

O tipo de carga gerado, tal como a densidade desta, é de grande importância para estudos de adsorção, uma vez que esta condiciona o número de sítios de adsorção para cátions e ânions. Neste contexto, no sub-tópico “adsorção de selênio” deste trabalho é discutido entre outros parâmetros a influência do PESN sobre a adsorção de Se.

4.1.3 Óxidos totais

A análise química de óxidos totais permitiu verificar os teores dos seguintes óxidos: SiO_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 e TiO_2 . Os valores obtidos na análise química de óxidos totais encontram-se na tabela 7.

Tabela 7 Teores de óxidos totais dos solos, obtidos com o ataque sulfúrico

Área	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃
	-----%-----			mg kg ⁻¹		
Solos cultivados						
1	8,7	32,0	12,4	1,7	490	4,07
2	9,7	14,3	5,2	0,79	140	4,32
3	4,5	5,4	1,5	0,41	30	5,6
4	2,3	3,1	1,7	0,17	30	2,83
5	7,3	6,7	4,1	0,6	60	2,54
6	10,4	18,2	9,8	3,2	350	2,92
7	8,0	34,7	15,3	5,4	630	3,57
8	4,3	38,4	15,3	3,7	4860	3,95
Solos nativos						
1	6,9	15,6	5,8	0,83	170	4,24
2	7,7	9,8	3,9	0,59	60	4
3	1,3	1,4	0,6	0,05	20	3,56
4	4,6	3,7	2,3	0,32	60	2,59
5	8,5	10,7	6,2	0,56	470	2,7
6	4,0	10,4	4,9	1,9	640	3,31
7	5,4	39,2	14,4	3,7	48	4,26
8	4,1	36,9	13,1	3,4	60	4,39

Os teores de Al₂O₃ e Fe₂O₃ apresentaram ampla variação entre os solos estudados, sendo estes maiores nos solos 1, 7 e 8 nativos e cultivados, e menores nos demais solos (tabela 7). No entanto destaca-se que todos os solos estudados apresentaram valores de óxidos de Fe e Al elevados, fato este esperado por se tratar de solos tropicais. De acordo com Ferreira et al. (2003) os solos tropicais são tipicamente ricos em óxidos de ferro e de alumínio, fazendo destes, os principais óxidos influenciadores nos processos sortivos. Nesse contexto, os óxidos de Al tendem a exercer maior influência nos atributos físico-químicos do solo do que os óxidos de Fe (PEDROTTI et al., 2003).

De acordo com Nakamaru, Tagami e Uchida (2005) e Wang e Chen, (2003), os óxidos de Fe e Al são os principais sorventes de oxianions de Se no solo. Tais óxidos possuem alto PCZ (8,5-9,5), apresentando cargas positivas em valores típicos de pH encontrados em solos, além de apresentarem grande área

de superfície e uma alta densidade de superfície para reações de troca de ligantes (ALLEONI; MELLO; ROCHA, 2009; KAMPF; CURI; MARQUES, 2009).

Os teores de TiO_2 e P_2O_5 também apresentaram variações relevantes, contudo, mantendo a mesma tendência observado para os valores de Al_2O_3 e Fe_2O_3 em relação ao SiO_2 .

O Ti, semelhantemente ao Al e Fe, tende a permanecer no solo por se tratar de elemento de baixa mobilidade neste meio, enquanto que o Si tende a ser mais lixiviável, proporcionando assim um acúmulo residual destes elementos de menor mobilidade. Desta forma, pode-se inferir que solos com teores residuais maiores de Al, Fe e Ti, e menores de Si, são solos com maior grau de intemperismo (FERREIRA, 2013).

Os óxidos de Ti, apesar de serem encontrados em menores quantidades quando comparados com os demais minerais predominantes em solos de Cerrado, apresentam considerável capacidade de adsorção de oxianions (FORDHAM; NORRISH, 1983). Estudos com minerais de Ti tem demonstrado capacidade significativa deste em adsorver oxianions de Se (JORDAN et al., 2011; SHI et al., 2009; ZHANG; YANG; LIN, 2009).

4.1.4 Óxidos de ferro e alumínio pedogênicos

Os teores médios de óxidos de Fe e Al extraídos por ditionito-citrato-bicarbonato (Fe_{DCB} e Al_{DCB}) e Fe e Al amorfos extraídos por oxalato de amônio (Fe_{OA} e Al_{OA}) apresentaram diferenças estatísticas entre os solos estudados, como pode ser observado na tabela 8. Os valores obtidos, bem como a variabilidade entre os solos, corroboram com os valores e classificações de grau de intemperismo, encontrados pela análise de óxido total (tabela 7).

De forma geral, os resultados demonstram que os teores de óxidos de Fe extraídos com DCB foram superiores aos extraídos pelo oxalato de amônio, o

que indica que os materiais são mais cristalinos. Além disso, ressalta-se que a extração pela dissolução seletiva dos óxidos de ferro pedogênicos com DCB inclui óxidos cristalinos, óxidos de baixa cristalinidade e os não cristalinos, como, hematita, goethita, maghemita, lepidocrocita e ferrihidrita (INDA JÚNIOR; KÄMPF, 2003). Também vale destacar que, segundo Camargo et al. (2009), o material de baixa cristalinidade extraído utilizando oxalato de amônio parece ser um constituinte secundário na grande maioria de solos provenientes de regiões tropicais e subtropicais.

Tabela 8 Teores de óxidos de Fe e Al pedogênicos obtidos pela extração com oxalato de amônio (OA) ou ditionito-citrato-bicarbonato (DCB)

Área	Fe _{DCB}	Fe _{OA}	Al _{DCB}	Al _{OA}
Solos cultivados	-----g kg ⁻¹ -----			
1	41,43 b	1,62 h	21,49 a	4,29 c
2	33,58 c	3,23 d	16,04 b	5,43 b
3	32,22 c	4,78 b	14,34 c	5,74 a
4	41,56 a	3,66 d	17,09 b	5,26 b
5	38,35 b	4,30 c	11,73 c	4,42 c
6	41,87 a	3,01 e	10,36 c	3,74 d
7	51,55 a	2,25 g	22,51 a	3,76 d
8	47,00 a	2,14 g	17,30 b	4,99 b
Solos nativos				
1	39,07 b	1,62 h	11,46 c	3,38 d
2	36,32 b	2,40 g	9,08c	4,14 c
3	27,76 c	3,42 d	17,27 b	6,17 a
4	37,31 b	5,77 a	21,40 a	6,40 a
5	39,55 b	2,60 f	11,33 c	5,06 b
6	46,41 a	3,25 d	11,50 c	4,58 c
7	50,04 a	1,64 h	26,74 a	3,11 d
8	45,72 a	2,21 g	18,29 b	5,47 b

Médias seguidas da mesma letra, nas colunas, não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5 % de probabilidade.

Em relação aos teores de óxidos de Al pedogênicos extraídos por DCB, observou-se que estes foram menores que os teores de Fe-DCB. Este fato deve ter ocorrido devido a este processo extrair principalmente o Al contido na estrutura dos óxidos de Fe, que corresponde à ocorrência de substituições isomórficas de Fe por Al nas estruturas dos óxidos de ferro (VENDRAME et al., 2011). Porém, segundo Farmer, Russel e Smith (1983) também é passível de ocorrer a dissolução parcial de aluminossilicatos e óxidos de alumínio de baixa cristalinidade durante as extrações com DCB.

Os baixos teores de Fe_{OA} em comparação com os teores obtidos pelo Fe-DCB são confirmados pela baixa razão Fe_{OA}/Fe_{DCB} (valor máximo de 0,15), evidenciando assim o predomínio de formas mais cristalinas de óxidos de ferro, características de solos em avançado estágio de intemperismo (KÄMPF; SCHEINOST; SCHULZE, 2000).

A maior concentração de óxidos cristalinos pode contribuir de forma negativa na capacidade sorviva de ânions e oxiânions em solos tropicais. Segundo Gonçalves et al. (2011), a área superficial específica elevada, presente nos óxidos de Al e Fe de baixa cristalinidade, resulta em maior adsorção de oxiânions, em comparação com os óxidos cristalinos.

4.1.5 Mineralogia dos solos

Os difratogramas de raios-X das amostras de TFSA e argila desferrificada dos solos nativos encontram-se nas figuras 2 e 3, respectivamente. Os minerais identificados foram: caulinita, quartzo, gibbsita, goethita, hematita, anatásio, magnetita, cristobalita, rutilo e diásporo, sendo os cinco primeiros encontrados em maior frequência e intensidade.

Os principais minerais identificados na TFSA constatarem o avançado grau de intemperismo dos solos estudados (Figura 2). Vários autores tem

relatado que solos típicos de zona tropical úmida, com boa drenagem, apresentam uma constituição mineralógica comumente composta de Ct, Gb, Gt, He e Mt (CURI; FRANZMEIER, 1983; RESENDE, 1976). Além destes, o Qz também é comumente identificado, uma vez que este apresenta alta resistência ao intemperismo (EMBRAPA, 1978; MELO et al., 2002). A mesma tendência de intemperismo é observada na argila desferrificada, que é constatado através do predomínio dos minerais, Ct, Qz, Gb e Dp (óxidos de Al) e An e Rt (óxidos de Ti).

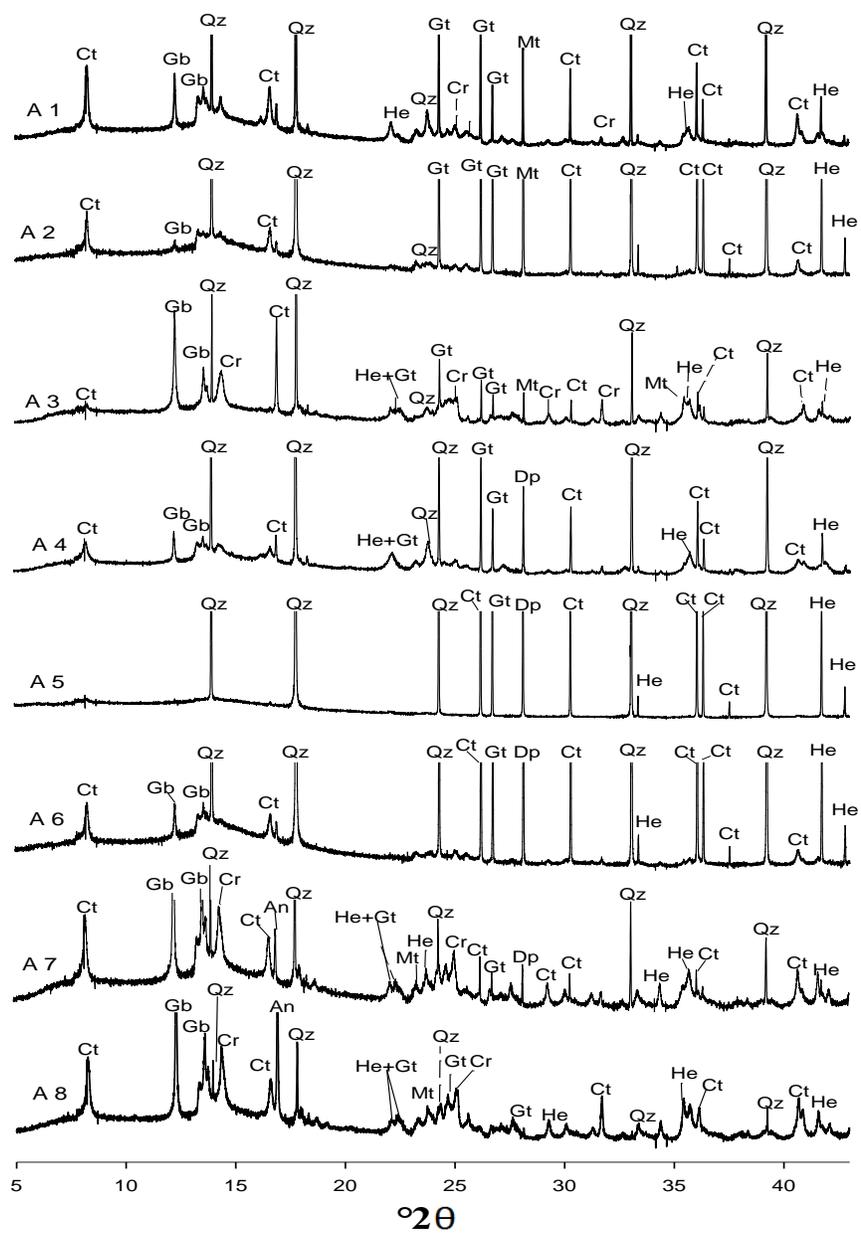


Figura 2 Difractogramas de raios-X realizados na TFSA para os solos nativos
 Ct = caulinita; Gt = goethita; Gb = gibsita; He = hematita; Qz = Quartzo; An = Anatásio;
 Mt = Magnetita; Cr = Cristobalita

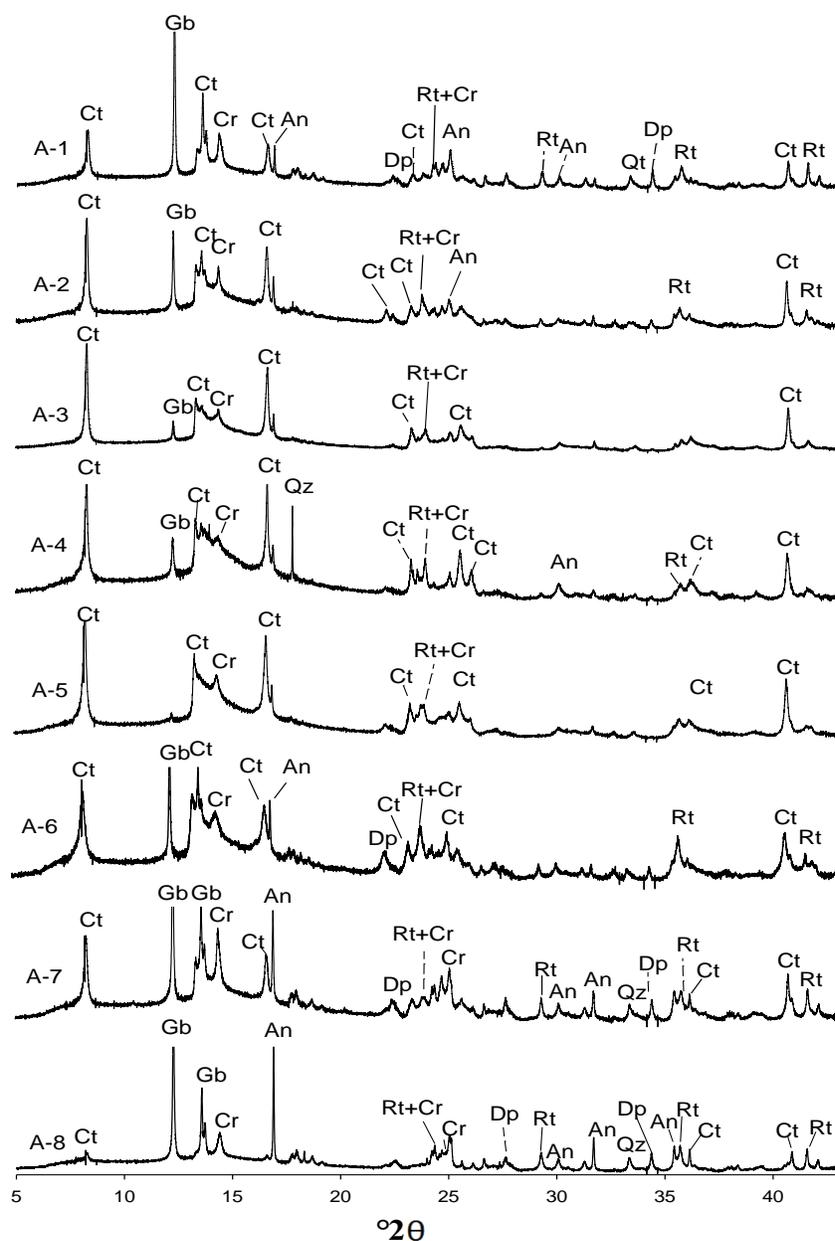


Figura 3 Difrátogramas de raios-X realizados na argila deferrificada para os solos nativos

Ct = Caulinita; Gb = Gibbsita; Qz = Quartzo; An = Anatósio; Rt = Rutilo; Dp = Diásporo; Cr = Cristobalita

Apesar da análise de DRX ter sido realizada apenas para fins de caracterização das amostras estudadas, pode se observar na argila desferrificada uma tendência de maior intemperismo nas áreas 6, 7 e 8, uma vez que estas apresentam picos mais altos de óxidos de Ti e Al, enquanto que os picos de Ct diminuem (Figura 2). Tendência similar é observada nos difratogramas de TFSA (Figura 3), onde os solos 7 e 8 apresentam um maior número identificável de picos de óxidos de Fe e Al, enquanto os picos de Ct e Qz reduzem em frequência e intensidade. Estes resultados corroboram com os teores de óxidos totais, visto que os solos 6, 7 e 8 apresentaram os maiores teores de óxidos de Fe, Al e Ti, dentre os solos estudados (tabela 7).

4.2 Adsorção e dessorção de selênio

4.2.1 Adsorção de selênio

As quantidades de Se (VI) adsorvidas, nas doses e forças iônicas (FI) estudadas, encontram-se na figura 4. Observa-se que de modo geral as quantidades de Se adsorvidas apresentaram variações em função das FIs estudadas, principalmente na dose de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de Se. A adsorção de Se na concentração de $500 \mu\text{g L}^{-1}$ manteve a mesma tendência observada na concentração de $100 \mu\text{g L}^{-1}$, no entanto, destaca-se o fato de grande parte das adsorções não terem apresentado diferença significativa entre as FI. Este fato possivelmente ocorreu devido o aumento da concentração de Se no meio ter proporcionado maior contato entre o Se e as superfícies adsorventes, de modo que assim a adsorção se tornou mais dependente das características de adsorção do solo que de outros fatores como a FI.

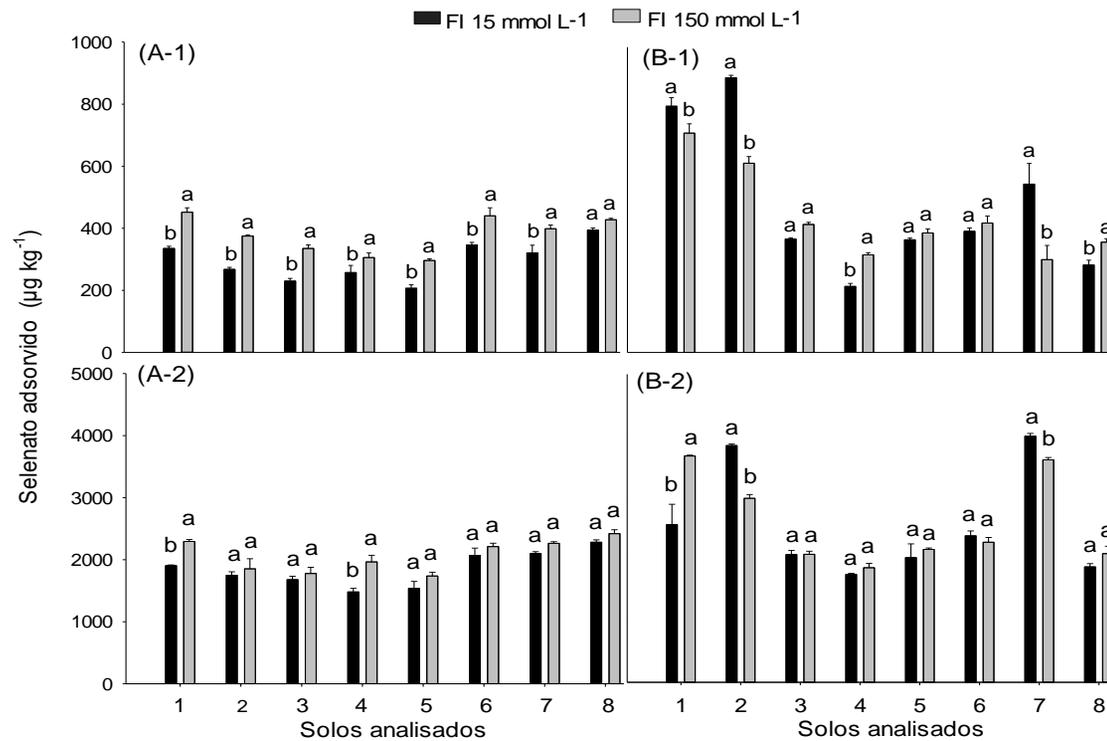


Figura 4: Selenato adsorvido ($\mu\text{g kg}^{-1}$) para os solos cultivados (A) e nativos (B) nas duas forças iônicas (FI) avaliadas. Os números 1 e 2 após as letras A e B correspondem, respectivamente, às doses de Se de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ e $500 \mu\text{g L}^{-1}$, as quais foram adicionadas como Na_2SeO_4 . A estatística compara as forças iônicas, onde as médias seguidas pela mesma letra, dentro de cada solo, não diferem entre si pelo teste de Scott-knott a 95% de probabilidade

Considerando o efeito da FI em cada solo, quando utilizado a menor dose de Se ($100 \mu\text{g kg}^{-1}$), pode se observar que apenas os solos das áreas nativas 1, 2 e 7 apresentaram uma maior adsorção na força iônica de 15 mmol L^{-1} (Figura 4). Nos demais solos onde houve diferenças estatísticas quanto a adsorção de Se na duas FI estudadas, a adsorção foi maior na FI mais concentrada (150 mmol L^{-1}). Vale ressaltar que apesar dos solos 3, 5 e 6 (nativos) e 8 (cultivado) terem apresentado uma maior adsorção na maior FI, estes não apresentaram diferenças significativas para adsorção de Se (Figura 4).

A maior adsorção de Se obtida quando empregada a FI mais concentrada pode ser explicada devido ao processo de adsorção ter ocorrido em valores de pH (soluções com $\text{pH}=5,5$), em grande parte, acima do PESN dos solos. Nessas condições, sabe-se que a superfície dos solos possuem cargas negativas. Segundo Xu (2013), o aumento da adsorção de alguns oxiânions (como arsenato) em função do aumento da FI quando o pH encontra-se acima do ponto isoelétrico ocorre devido a maior concentração de contraíons na maior força iônica tornar a superfície de adsorção menos negativa e, portanto, aumentando a adsorção de arsenato. Esse mesmo processo pode estar ocorrendo no caso do selenato, visto que também se trata de um ânion. De acordo com Hiemstra e Van Riemsdijk (1999) afirmam que a adsorção de oxiânions aumenta com o incremento da FI devido a uma menor interação repulsiva entre as cargas negativas da superfície do coloide e as cargas negativas do íon, já que os íons eletrolíticos formam um escudo sobre a superfície carregada, quando em altas concentrações.

Outro motivo que possivelmente contribuiu para uma maior adsorção de Se quando aumentado a FI é a depressão da dupla camada difusa, proporcionada pelo aumento da concentração de íons na solução, fazendo assim com que o Se fosse mais adsorvido por estar mais próximo ao plano de adsorção (ZHOU et al., 1996).

Por outro lado, o fato dos solos nativos 1, 2 e 7 na dose de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de Se os solos 2 e 7 na dose de $500 \mu\text{g L}^{-1}$ de Se terem apresentado uma maior adsorção na menor força iônica pode ter ocorrido, possivelmente, devido algumas características próprias diferenciais desses solos, citando os elevados teores de argila, bem como, no geral, os menores valores de PESN e PCZ estimado. Nesse contexto, sabe-se que apresentando baixos valores de PESN, esses solos tendem a apresentar maiores densidades de cargas negativas no valor de pH que ocorreu a adsorção. Aliado a isso, o alto teor de argila contribui para uma maior superfície de contato de adsorção (e com mais cargas negativas devido os baixos valores de PESN), reduzindo assim o efeito de recobrimento das cargas negativas pelo cátion da solução eletrolítica, propiciando maior repulsão do Se com o aumento da FI de 15 para 150mmol L^{-1} , reduzindo assim a adsorção de Se na maior FI estudada.

No que diz respeito ao tipo de complexo formado entre o Se e os colóides do solo, as diferenças de adsorção de Se em função da variação da FI, observada principalmente na dose de Se de $100 \mu\text{g L}^{-1}$, indicam, possivelmente, processo de formação de complexo de esfera externa ou adsorção não específica. Estudos têm apontado que quando a adsorção varia em função da variação da FI, o principal mecanismo de adsorção é por formação de complexo de esfera externa (GOLDBERG; JOHNSTON, 2001; MCBRIDE, 1997; SNYDER; UM, 2014). Já, para os tratamentos onde as quantidades adsorvidas não variaram em função da FI, a adsorção pode também estar ocorrendo por complexo de esfera interna ou adsorção específica, já que, uma das características de formação desse complexo é o fato da adsorção não ser afetada por alterações na FI (HAYES; PAPELIS; LECKIE, 1988; XU, 2013). Vale a pena ressaltar que, menores diferenças entre as quantidades de Se adsorvidas pelos solos, foram encontradas quando se adicionou $500 \mu\text{g L}^{-1}$ de Se comparado à adição de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de Se (Figura 4). Tal fato leva a inferir que a presença de maiores quantidades de Se na

solução fez com que parte deste se aproximasse mais da superfície de adsorção, sendo assim mais adsorvido.

Contudo, ressalta-se que inferências do tipo de complexo de adsorção formado com base apenas no fator FI se torna complicada para Se (VI) em solos. Diversos estudos têm mostrado uma ampla dinâmica de complexos formados pelo Se em diferentes tipos de materiais e fatores, como pH e concentração salina (ABREU et al., 2011; PEAK, 2006; RIETRA; HIEMSTRA; VAN RIEMSDIJK, 2001). Peak e Sparks (2002) relatam que o Se (VI), em hematita, forma apenas complexos de superfície de esfera interna, mas, forma uma mistura de complexos ultraperiféricos e de esfera interna na superfície da goethita. Já, Rietra, Hiemstra e Van Riemsdijk (2001) estudando o comportamento de adsorção de selenato e sulfato em goethita, sugere a presença de complexo de esfera externa em pH alto e complexo de esfera interna monodentado em pH baixo, resultados estes também encontrados em outros trabalhos (PEAK, 2006; PEAK; SPARKS, 2002).

A fim de melhor entender o processo sortivo ocorrido e verificar os principais fatores que influenciaram no processo de adsorção do Se (VI) nos solos estudados, realizou-se análise de correlação entre a quantidade adsorvida e os principais parâmetros físico-químicos dos solos. Nesse contexto, os coeficientes de correlação de Pearson estão apresentados na tabela 9.

Tabela 9 Coeficientes de correlação de Pearson entre atributos dos solos estudados e a adsorção de Se

Variáveis	Solos cultivados				Solos nativos			
	100 µg L ⁻¹ de Se		500 µg L ⁻¹ de Se		100 µg L ⁻¹ de Se		500 µg L ⁻¹ de Se	
	F.I 15 ⁽¹⁾	F.I 150 ⁽¹⁾						
Argila	0,80*	0,81*	0,87*	0,73*	0,57*	-0,028ns	0,49**	0,82*
S	0,61*	0,64*	0,57*	0,44**	0,12ns	-0,36ns	0,01ns	0,40ns
P	0,55*	0,31ns	0,51*	0,37ns	-0,25ns	0,33ns	-0,072ns	-0,46**
M.O	0,64*	0,72*	0,78*	0,61*	0,152ns	-0,11ns	0,33ns	0,43**
PESN	-0,27ns	-0,53*	-0,49**	-0,14ns	-0,64*	-0,47**	-0,65*	-0,54*
PCZest.	-0,10ns	-0,34ns	-0,37ns	-0,01ns	-0,42**	-0,21ns	-0,38ns	-0,45**
Fe _{OA}	-0,81*	-0,79*	-0,69*	-0,81*	-0,59*	-0,12ns	-0,43**	-0,70*
Al _{OA}	-0,40**	-0,47**	-0,44**	-0,47**	-0,74*	-0,07ns	-0,56*	-0,93*
Fe _{DCB}	0,63*	0,41**	0,61*	0,71*	0,06ns	-0,40ns	0,45**	0,54*
Al _{DCB}	0,33ns	0,31ns	0,27ns	0,45**	-0,44**	-0,65*	-0,10ns	0,03ns
%Al ₂ O ₃	0,82*	0,78*	0,84*	0,80*	0,33ns	-0,30ns	0,54*	0,76*
%Fe ₂ O ₃	0,83*	0,77*	0,85*	0,81*	0,30ns	-0,28ns	0,50**	0,70*
%TiO ₂	0,71*	0,62*	0,83*	0,71*	0,14ns	-0,30ns	0,47**	0,57*
pH	-0,27ns	-0,53*	-0,42**	-0,13ns	0,01	0,05ns	-0,42**	-0,16ns
t	0,67*	0,75*	0,82*	0,57*	0,21ns	-0,23ns	0,54*	0,61*
T	0,69*	0,60*	0,77*	0,69*	-0,06ns	-0,42**	0,38ns	0,20ns
P-rem	-0,74*	-0,79*	-0,81*	-0,71*	-0,51*	-0,32ns	-0,354	-0,68ns

(1): FI: Força iônica em mmol L⁻¹. Significância estatística: ns não significativo; * p<0,01; ** p<0,05; M.O= matéria orgânico; %Al₂O₃, %Fe₂O₃ e %TiO₂= Al, Fe e Ti extraídos por ataque sulfúrico; Fe_{DCB} e Al_{DCB} = formas cristalinas de Fe e Al extraídas em ditionito-citrato-bicarbonato de sódio; Fe_{OA} e Al_{OA} = Fe e Al amorfos extraídos por oxalato de amônio.

A análise de correlação de modo geral demonstrou influência esperada de alguns atributos como, teor de argila e Fe e Al total sobre a adsorção de Se. Porém, não demonstrou correlações esperadas quando considerado dados isolados como, ânions competidores e pH. De qualquer forma, os parâmetros estão discutidos separadamente a seguir.

A correlação positiva entre adsorção de Se e teor de argila é facilmente compreendida, considerando que a argila é a fração mineral ativa do solo. Em solos tropicais, essa tem papel fundamental e direto sobre a adsorção de ânions, já que nestes solos, devido ao intenso intemperismo, esta é encontrada em grande parte na forma de minerais 1:1 e óxidos e hidróxidos de Fe e Al que são os principais sorventes de ânions, entre eles o selenato (WANG; CHEN, 2003). Correlações positivas entre os teores de Fe e Al totais e adsorção de Se também foram observadas neste trabalho (tabela 9). Relação positiva entre adsorção de Se, argila e Fe e Al totais, também foram encontrados por Abreu et al. (2011), em estudo sobre adsorção de Se em solos do Bioma Cerrado. Ker (1997) afirma que solos intemperizados, característicos da região do Cerrado, possuem maiores quantidades de óxidos, os quais são conhecidos pela sua grande capacidade de adsorver ânions, fato este observado em diversos estudos de adsorção de ânions (ABREU et al., 2011; PINTO et al., 2013; STEINER; LANA, 2004). Quanto aos óxidos pedogênicos de ferro e alumínio, não se estabeleceu uma relação lógica entre esses óxidos e a adsorção de Se, fato este também observado em outros estudos (LESSA, 2015; MOUTA et al., 2008).

No que diz respeito aos parâmetros influenciados pelo cultivo do solo, como, pH, MO e ânions competidores, a análise de correlação apresentou valores baixos, não significativos ou não lógicos. No entanto, nota-se que, de modo geral, os solos nativos adsorveram mais Se que os solos cultivados, evidenciando assim uma influência direta do cultivo do solo sobre a adsorção de Se. Assim, acredita-se que um dos possíveis fatores que contribuíram para que a

análise de correlação não ter evidenciado a influência dos íons competidores, é a característica da análise em avaliar cada fator do solo de forma independente. Por se tratar de um meio não homogêneo, a determinação de fatores diretos sobre a capacidade de adsorção de um solo se torna complicado, uma vez que esta não pode ser determinada em função apenas de um fator. Correlações não significativas têm sido encontradas em outros estudos de adsorção. Mouta et al. (2008) relatam correlações não significativas entre os atributos dos solos e os parâmetros de adsorção de Se, tendência esta também observada por Campos et al. (2013), que não encontraram relações entre alguns parâmetros do solo e adsorção de As.

Deste modo, com o intuito de melhor observar a influência do cultivo sobre a adsorção de Se nos solos estudados, os dados obtidos de adsorção para solos nativos e cultivados estão apresentados, lado a lado, na figura 5.

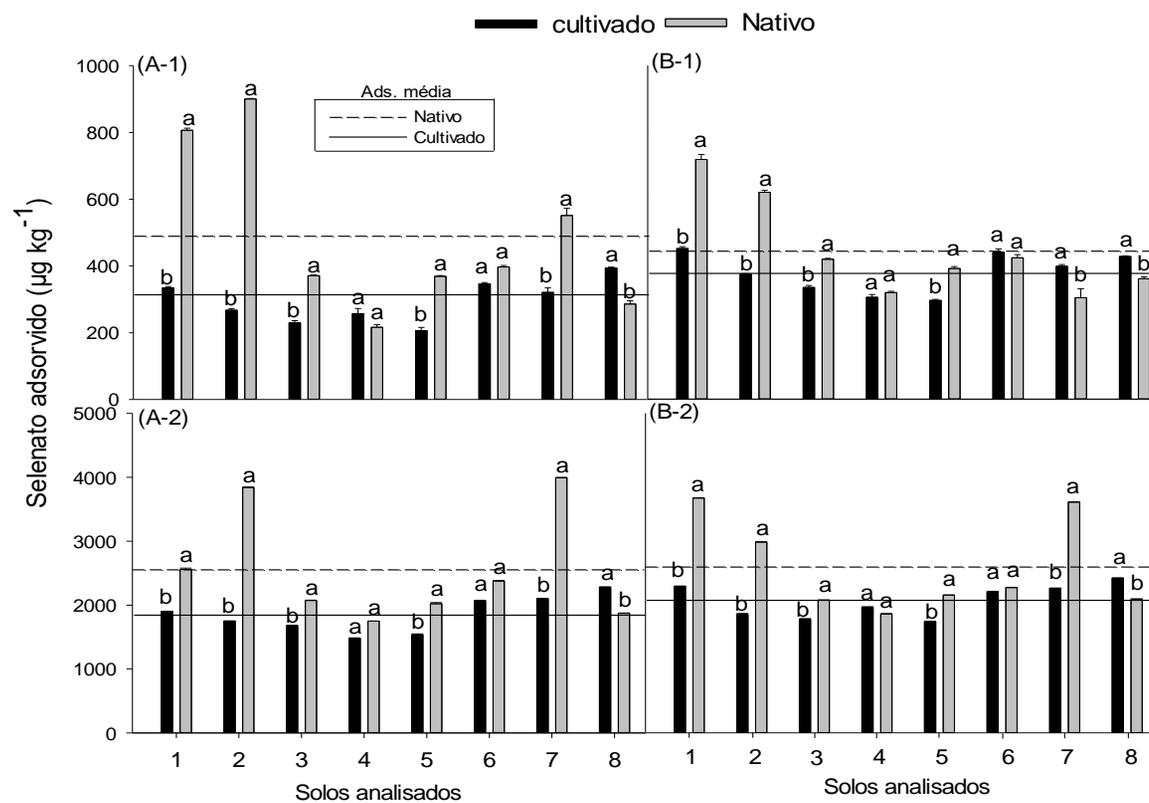


Figura 5: Selenato adsorvido ($\mu\text{g kg}^{-1}$) nos solos cultivados e nativos, nas forças iônicas 15 mmol L^{-1} (A) e 150 mmol L^{-1} (B). Os números 1 e 2 após as letras A e B correspondem, respectivamente, às doses de Se de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ e $500 \mu\text{g L}^{-1}$, as quais foram adicionadas como Na_2SeO_4 . A estatística compara os solos cultivado e nativos, onde as médias seguidas pela mesma letra, dentro de cada solo, não diferem entre si pelo teste de Scott-knott a 95% de probabilidade

Analisando a adsorção de Se, por meio da comparação dos solos cultivados e nativos, foi possível observar uma tendência lógica entre os solos e seus teores de argila, ânions competidores, pH e MO. Os solos 1, 2 e 7 apresentaram uma tendência similar entre si, com uma maior adsorção nos solos nativos, o que pode ser explicado em função do maior teor de argila e menor teor dos íons competidores (P e S), já que os teores de MO e pH são similares entre os solos nativos e cultivados, não apresentando assim influência direta sobre a adsorção de Se. Os solos 3 e 5 também apresentaram adsorção significativamente maior nos solos nativos, porém, com uma diferença menos discrepante do que observado nos solos anteriores, comportamento este possivelmente explicado pelo baixo teor de P nos solos nativos em comparação aos solos cultivados, já que parâmetros como, pH e argila não explicam esta tendência, uma vez que estes não apresentam grandes variações. O maior teor de MO do solo 5 nativo em relação ao seu respectivo solo cultivado também não apresentou relação com a adsorção, confirmando assim a relação direta do P sobre a adsorção. Os solos 4 e 6 não apresentaram diferenças significativas de adsorção entre os solos cultivados e nativos, podendo esta ser explicada por uma possível saturação dos sítios de ligação pelos íons competidores, já que apesar dos solos cultivados apresentarem maior teor de argila, os mesmos também apresentam valores maiores de ânions concorrentes.

Desta forma, a influência do cultivo do solo sobre a adsorção de Se fica caracterizado pelas diferenças observadas entre os solos nativos e cultivados. A influência de parâmetros como concentração de ânions competidores e argila sobre a adsorção de Se tem sido bem estabelecida por diversos autores. Segundo Goh e Lim (2004), a mobilidade e biodisponibilidade de Se em solos podem ser grandemente afetadas pela presença de ânions competidores, como, PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , e Cl^- . Outros estudos mostram competição do SO_4^{2-} com Se (IV) e Se (VI) por sítios de

adsorção em óxidos ou hidróxidos (GOH; LIM, 2004; YOU; VANCE; ZHAO, 2001). Também, há estudos que relatam redução na adsorção de Se quando este encontra-se em competição direta com PO_4^{3-} e MoO_4^{2-} (EICH-GREATOREX et al., 2010; DHILLON; DHILLON, 2000; WU; LOS, 2001).

4.2.2 Dessorção de Se

No que diz respeito à dessorção, os resultados obtidos demonstram que as quantidades dessorvidas nos solos estudados foram bastante variadas, podendo ser relacionadas, principalmente, com o teor de argila e a capacidade sortiva dos solos estudados. Os resultados de dessorção são apresentados na forma de gráficos nas figuras 6 e 7. Destaca-se que a quantidade de Se dessorvida ($\mu\text{g kg}^{-1}$) deve ser interpretada considerando as quantidades de Se adsorvidas previamente, adotando assim a adsorção efetiva como parâmetro para a determinação da capacidade de retenção do Se (VI) pelos solos, conforme pode-se notar nas figuras 6 e 7.

Desta forma, avaliando os resultados de dessorção com base nos teores adsorvidos de cada solo, pode-se observar relação direta entre estes fatores, de modo que os solos com maior capacidade de adsorção também foram os que apresentaram maior dessorção. Nesse contexto, os solos mais arenosos apresentaram baixas quantidades de Se dessorvidas (alguns valores inclusive abaixo do limite de detecção da técnica analítica empregada), o que pode ser explicado devido ao fato destes solos terem adsorvido pouco. Estudos avaliando solos do bioma Cerrado encontraram correlações negativas entre a dessorção e a argila (ABREU, 2010).

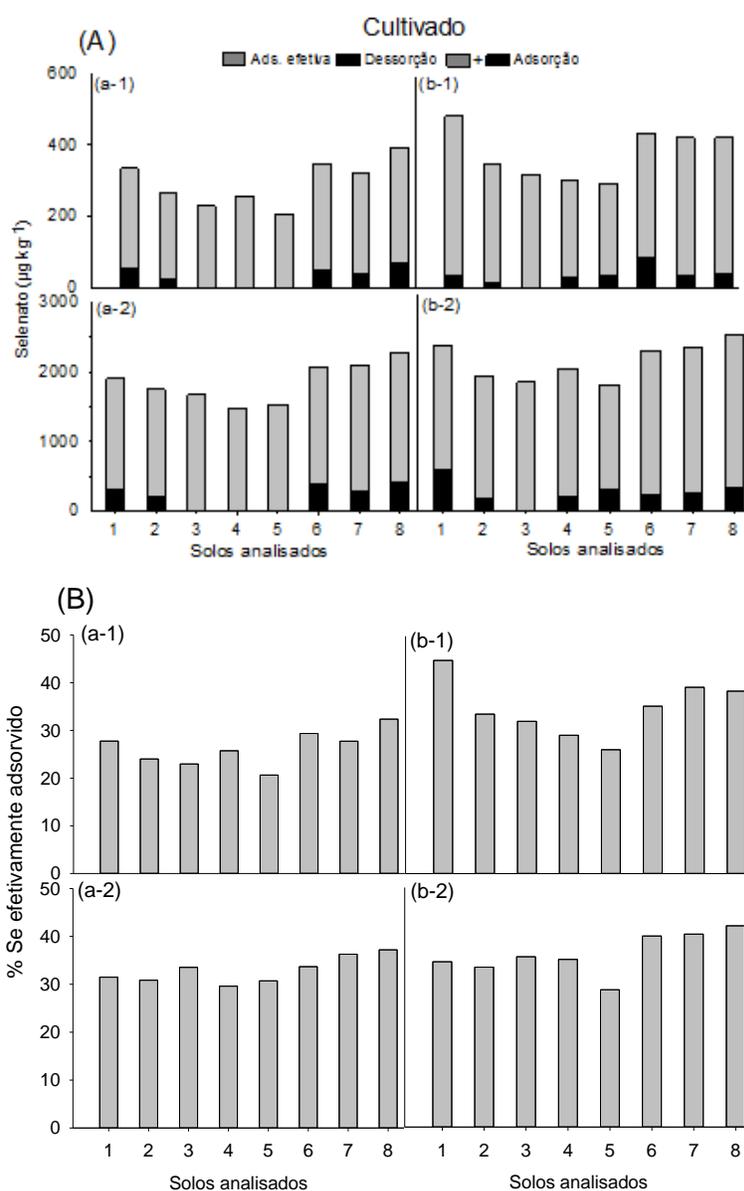


Figura 6 (A) Selenato desorvido ($\mu\text{g kg}^{-1}$) nos solos cultivados em relação às concentrações do elemento adsorvidas. (B) Porcentagem de selenato efetivamente adsorvido nos solos cultivados. Em ambos os gráficos, as letras (a) e (b) representam, respectivamente, as FI de 15 e de 150 mmol L^{-1} , do mesmo modo que os números 1 e 2 representam as doses de Se 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ adicionadas no experimento de adsorção. Ads. efetiva: Adsorção efetiva

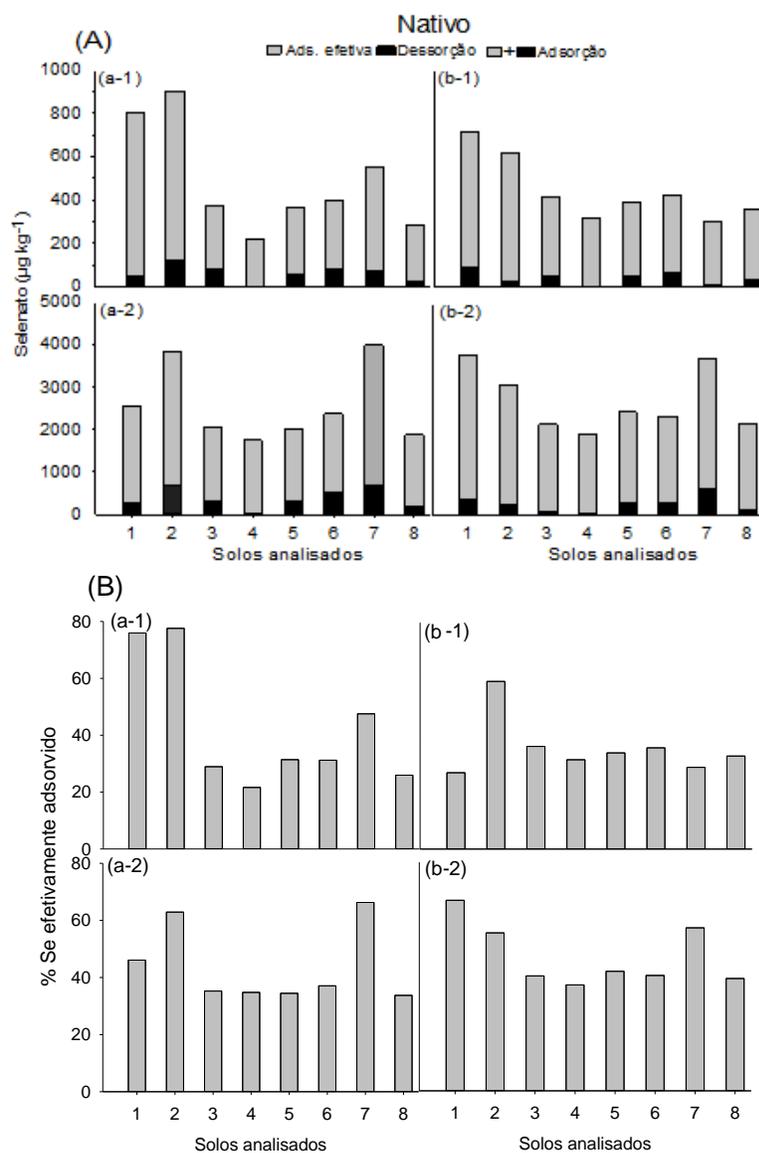


Figura 7 (A) Selenato desorvido ($\mu\text{g kg}^{-1}$) nos solos nativos em relação às concentrações do elemento adsorvidas. (B) Porcentagem de selenado efetivamente adsorvido nos solos nativos. Em ambos os gráficos, as letras (a) e (b) representam, respectivamente, as FI de 15 e de 150 mmol L^{-1} , do mesmo modo que os números 1 e 2 representam as doses de Se 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ adicionadas no experimento de adsorção. Ads. efetiva: Adsorção efetiva

A dessorção de Se nos solos cultivados, além de apresentar relação com a capacidade sortiva dos solos, também demonstrou que este parâmetro foi influenciado em alguns solos pela alteração da FI.

A dessorção nos solos nativos manteve a mesma tendência observada nos solos cultivados. No entanto, nota-se que os valores dessorvidos foram, no geral, maiores em relação aos solos cultivados, fato este devido a maior adsorção dos solos nativos proporcionado por fatores já mencionados na discussão dos resultados de adsorção.

Enfim, observa-se que, em ambos os solos (cultivado e nativo), a adsorção efetiva, de modo geral, manteve a mesma tendência da adsorção líquida. Dessa forma, os solos mais argilosos, apesar de adsorverem mais, também apresentam maiores quantidades dessorvidas.

4.3 Coeficiente de distribuição de selênio nos solos estudados

O coeficiente de distribuição (K_d) apresentou variação de 2,61 a 95,40 $L\ kg^{-1}$ entre os solos estudados, sendo no geral os valores de K_d menores nos solos cultivados em relação aos solos nativos (Tabela 10).

Os menores valores de K_d encontrados para os solos cultivados em relação aos solos nativos, demonstram que nos solos cultivados o Se tende a permanecer mais na solução do solo, estando assim mais disponível para às plantas e biota do solo, tal como para reações químicas. Isto pode ser explicado devido uma redução do potencial de adsorção dos solos quando cultivados, provocado pela saturação dos sítios de adsorção por ânions competidores. Segundo Nakamaru e Sekine (2008) a adição de ânions competidores, citando o fosfato, diminui os valores de K_d de Se, uma vez que estes ânions inibem a adsorção, fazendo com que o Se permaneça mais na solução no solo.

A maior concentração de Se na solução do solo, apontada pelos menores K_d , para os solos cultivados apresenta uma importante informação para o manejo de aplicação de Se (VI) em solo, uma vez que aplicações deste elemento em propriedades que empregam altas concentrações de fertilizantes, contendo íons competidores, poderão, com base em análises de fertilidade, realizarem aplicações de doses menores do Se, já que neste caso o Se permanecerá mais na solução do solo, que em áreas de lavouras que recebem concentrações menores de fertilizantes com ânions competidores, contribuindo assim para uma maior disponibilidade deste para as plantas. No entanto ressalta-se que este tipo de inferência só é válida, quando observada outros parâmetros como, textura, fertilidade e mineralogia do solo, tal como o tempo de cultivo da área. Segundo Anderson e Christensen (1988), baixos valores de K_d indicam uma maior permanência do adsorvato em solução e, portanto, disponível para o transporte ou para outros processos químicos ou para absorção pelas raízes das plantas.

Outro ponto relevante a destacar é que os baixos valores de K_d para os solos cultivados devem ser observados para manejo deste elemento no solo, caso esta prática venha a ocorrer futuramente, a fim de assim evitar que o Se venha a se tornar um problema ambiental, pela sua alta disponibilidade e movimentação no solo. De acordo com Fontes e Alleoni (2006), os valores de K_d são muito importantes do ponto de vista ambiental. Sendo que quanto maior a quantidade do componente adsorvido na fase sólida, maior o K_d e menos provável a movimentação deste no solo, tal como seu potencial risco ambiental.

Tabela 10 Coeficiente de distribuição (K_d) em litros por quilogramas ($L\ kg^{-1}$) em função da concentração inicial de Se ($\mu g\ L^{-1}$) adicionada para os solos estudados

Solos estudados	100 $\mu g\ L^{-1}$ de Se		500 $\mu g\ L^{-1}$ de Se	
	F.I 15 ⁽¹⁾	F.I 150 ⁽¹⁾	F.I 15 ⁽¹⁾	F.I 150 ⁽¹⁾
-----L kg^{-1} -----				
Cultivados				
1	5,05 c	8,25 c	6,06 d	8,48 c
2	3,66 c	6,00 c	5,35 d	5,99 d
3	2,99 c	5,08 c	5,01d	5,55 d
4	3,50 c	4,44 c	4,19 d	6,51 d
5	2,61 c	4,28 c	4,43 d	5,34 d
6	5,33 c	8,00 c	7,08 d	7,94 c
7	4,78 c	6,64 c	7,25 d	8,28 c
8	6,52 c	7,52 c	8,38 c	9,41 c
Nativos				
1	44,86 b	28,98 a	10,88 c	27,71 a
2	95,40 a	16,51 b	30,92 b	14,88 b
3	5,93 c	7,22 c	7,07 d	7,12 c
4	2,77 c	4,70 c	5,32 d	5,93 d
5	5,87 c	6,44 c	6,89 d	7,58 c
6	6,62 c	7,43 c	8,97 c	8,35 c
7	13,60 c	4,54 c	40,74 a	26,19 a
8	4,04 c	5,69 c	6,01 d	7,23 c

⁽¹⁾: FI: Força iônica em $mmol\ L^{-1}$. Médias seguidas da mesma letra, nas colunas, não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5 %.

Valores de K_d próximos ao encontrado também foram relatados por Abreu et al. (2011), que encontraram valores de K_d variando de 2 a 20,8 $L\ kg^{-1}$ em estudo de adsorção de Se em solos do Bioma Cerrado. Valores semelhantes foram também verificados por Lessa (2015) que apresentou K_d para Se em solos do Mato Grosso, variando de 1,10 a 52,8 $L\ kg^{-1}$.

Os valores mais altos de K_d encontrados para os solos 1, 2 e 7 nativos podem ser explicados considerando que o Se apresentou alta afinidade com os constituintes dos solos, sendo esta afinidade contribuída pelos altos teores de argila e baixos valores de ânions competidores (S e P), apresentados por estes

solos. Tendência semelhante foi observada por Abreu et al. (2011) que relataram, que em solos mais argilosos, o Se tendeu a ficar mais retido no solo e menos em solução. De acordo, Gil-García et al. (2009) relataram que o K_d para solos argilosos é significativamente maior do que em solos arenosos, sendo estimados em 230 L kg^{-1} e 55 L kg^{-1} , respectivamente.

5 CONCLUSÕES

A adsorção de selenato variou entre os solos do bioma Cerrado estudados em função de suas características, como mineralogia, textura e teores de óxidos totais de Fe e Al, e aumentou à medida que se aumenta a concentração de Se na solução de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ para $500 \mu\text{g L}^{-1}$, fato este esperado uma vez que se trabalhou com baixas concentrações de Se. Dentre as características dos solos, o teor de argila esteve intimamente relacionado com a adsorção de Se, sendo que a adsorção evolui à medida que o teor de argila aumenta, provocando assim uma menor disponibilidade de Se as plantas. Além dos teores de argila, a quantidade adsorvida de selenato em solos pode ser regulada pela interação de vários outros fatores, como matéria orgânica do solo, composição mineralógica, presença de íons competidores, entre outros fatores intrínsecos a este meio.

No geral, a adsorção de Se foi inferior nos solos cultivados em comparação com os nativos, confirmando o efeito do cultivo do solo, possivelmente proporcionado pelos altos teores de ânions competidores, sobre a sorção e disponibilidade de Se no solo.

Com relação à força iônica, a maioria dos solos adsorveram mais Se, na forma de selenato, na maior força iônica, com algumas exceções. Concluiu-se assim, que de forma geral, o mecanismo por complexo de esfera externa ou adsorção não específica contribui muito para a adsorção de selenato em solos tropicais.

A dessorção de Se variou em função da quantidade de Se adsorvida de cada solo, sendo maior nos solos que apresentaram características que contribuíram para uma maior adsorção, destacando o teor de argila.

Os valores do coeficiente de distribuição (K_d) de Se, foram, de modo geral, menores nos solos cultivados em relação aos solos nativos, demonstrando assim que o Se tende a permanecer mais na solução nestes solos, proporcionando uma maior disponibilidade de Se para às plantas.

REFERÊNCIAS

ABREU, L. B. et al. Sorção de selênio em solos do bioma cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 35, n. 6, p. 1995-2003, nov./dez. 2011.

ABREU, L. B. **Sorção de selênio em solos do bioma cerrado**. 2010. 109 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010.

ADAME, E. M. et al. Deficient selenium status of a healthy adult Spanish population. **Nutrición hospitalaria**, Granada, v. 27, n. 2, p. 524-528, Nov. 2012.

ALFTHAN, G. et al. Nationwide supplementation of sodium selenate to commercial fertilizers: history and 25-year results from the finish selenium monitoring programme. In: THOMPSON, B.; AMBROSO, L. (Ed.). **Combating micronutrient deficiencies: food-based approaches**. Cambridge: CABI, 2011. chap. 17, p. 312-338.

ALISSA, E. M.; BAHJRI, S. M.; FERNS, G. A. The controversy surrounding selenium and cardiovascular disease: a review of the evidence. **Medical Science Monitor**, New York, v. 9, n. 1, p. 9-18, Jan. 2003.

ALLEONI, L. R. F.; MELLO, J. W. V. de; ROCHA, W. S. D. da. Eletroquímica, adsorção e troca iônica no solo. In: MELO, V. de F.; ALLEONI, L. R. F. **Química e mineralogia do solo**. Viçosa, MG: SBCS, 2009. v. 2, cap. 12, p. 69-130.

ALVES, M. E. **Atributos mineralógicos e eletroquímicos, adsorção e dessorção de sulfato em solos paulistas**. 2002. 144 p. Tese (Doutorado em Agronomia, Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

ALVES, M. R. et al. Selenium intake and nutritional status of children with phenylketonuria in Minas Gerais, Brazil. **Jornal de Pediatria**, Rio de Janeiro, v. 88, n. 5, p. 396-400, Oct. 2012.

ANDERSON, P. R.; CHRISTENSEN, T. H. Distribution coefficients of Cd, Co, Ni and Zn in soils. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 39, n. 1, p. 15-22, Mar. 1988.

BAÑUELOS, G. S. et al. Selenium biofortification of broccoli and carrots grown in soil amended with Se-enriched hyperaccumulator *Stanleya pinnata*. **Food Chemistry**, London, v. 166, p. 603-608, Jan. 2015.

BOLDRIN, P. F. et al. Selenato e selenito na produção e biofortificação agrônômica com selênio em arroz. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 47, n. 6, p. 831-837, jun. 2012.

BRASIL. Ministério Nacional do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução N° 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto a presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, 30 dez. 2009. p. 81-84. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acesso em: 15 out. 2015.

BROWN, K. M.; ARTHUR, J. R. Selenium, selenoproteins and human health: a review. **Public Health Nutrition**, Washington, v. 4, n. 2b, p. 593-599, Apr. 2001.

CAMARGO, O. A. et al. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agrônomo de Campinas**. Campinas: Instituto Agrônomo de Campinas, 2009. 77 p. (Boletim técnico, 106).

CAMPOS, M. L. et al. Teor de arsênio e adsorção competitiva arsênio/fosfato e arsênio/sulfato em solos de Minas Gerais, Brasil. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 43, n. 6, p. 985-991, jun. 2013.

CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT.
Canadian soil quality guidelines: selenium environmental and human health effects. Winnipeg, 2009. 138 p.

CARVALHO, G. S. **Selênio e mercúrio em solos sob cerrado**. 2011. 93 p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

CHAN, Y. H. et al. Adverse systemic arterial function in patients with selenium deficiency. **The Journal of Nutrition, Health and Aging**, Maryland, v. 16, n. 1, p. 85-88, Jan. 2012.

COMBS, G. F. Selenium in global food systems. **British Journal of Nutrition**, Cambridge, v. 85, n. 5, p. 517-547, May 2001.

COMINETTI, C.; COZZOLINO, S. M. F. **Funções plenamente reconhecidas de nutrientes**: selênio. São Paulo: ILSI, 2009. 24 p.

COVELO, E. F.; VEGA, F. A.; ANDRADE, M. L. Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 140, n. 1, p. 308-315, Feb. 2007.

COZZOLINO, S. M. F. Deficiências de minerais. **Estudos Avançados**, São Paulo, v. 21, n. 60, p. 119-126, maio/ago. 2007.

CUBADDA, F. et al. Changes in selenium speciation associated with increasing tissue concentrations of selenium in wheat grain. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, New York, v. 58, n. 4, p. 2295-2301, Jan. 2010.

CURI, N.; FRANZMEIER, D. E. Toposequence of oxisols from the central plateau of Brazil. **Soil Science Society of America Journal**, Amsterdam, v. 48, n. 2, p. 341-346, May 1983.

DHILLON, K. S.; DHILLON, S. K. Distribution and management of seleniferous soils. **Advances in Agronomy**, Washington, v. 79, p. 119-184, Nov. 2003.

DHILLON, S. K.; DHILLON, K. S. Selenium adsorption in soils as influenced by different anions. **Journal Plant Nutrition and Soil Science**, Weinheim, v. 163, n. 6, p. 577-582, Dec. 2000.

DJANAGUIRAMAN, M. et al. Selenium: an antioxidative protectant in soybean during senescence. **Plant and Soil**, Washington, v. 272, n. 1, p. 77-86, May 2005.

DUC, M. et al. Sorption of selenium anionic species on apatites and iron oxides from aqueous solutions. **Journal of Environmental Radioactivity**, Oxford, v. 70, n. 1, p. 61-72, June 2003.

EICH-GREATOREX, S. et al. Effect of phosphorus status of the soil on selenium availability. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, Weinheim, v. 173, n. 3, p. 337-344, Feb. 2010.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA.
Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado do Espírito Santo.
Rio de Janeiro, 1978. 461 p. (Boletim técnico, 45)

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de métodos de análise de solo.** 2. ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1997. 212 p.

FAIRWEATHER-TAIT, S. J. et al. Selenium in human health and disease. **Antioxidants and Redox Signaling**, Oxford, v. 14, n. 7, p. 37-83, Apr. 2011.

FARIA, L. de A. **Levantamento sobre selênio em solos e plantas do Estado de São Paulo e sua aplicação em plantas forrageiras**. 2009. 75 p. Dissertação (Mestrado em Zootecnia) - Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2009.

FARMER, V. C.; RUSSEL, J. D.; SMITH, B. F. L. Extraction of inorganic forms of translocated Al, Fe and Si from a podzol Bs horizon. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 34, n. 3, p. 571-576, Sept. 1983.

FELISBERTO, C. B. **Rendimento e cor de selênio e seus compostos na coloração de vidros sodo-cálcicos**. 2006. 90 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

FERNANDES, J. D. et al. Ponto de efeito salino nulo e cargas elétricas de solos do estado da Paraíba. **Revista Caatinga**, Mossoró, v. 21, n. 2, p. 147-145, maio/jun. 2008.

FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ, A.; CHARLET, L. Selenium environmental cycling and bioavailability: a structural chemist point of view. **Environmental Science and Biotechnology**, Ashford, v. 8, n. 1, p. 81-110, Mar. 2009.

FERREIRA, B. A. et al. Óxidos de ferro das frações areia e silte de um nitossolo desenvolvido de basalto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 27, n. 3, p. 405-413, maio/jun. 2003.

FERREIRA, D. F. Sisvar: a computer statistical analysis system. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 35, n. 6, p. 1039-1042, Nov./Dec. 2011.

FERREIRA, E. R. N. C. F. **Química e mineralogia de solos desenvolvidos de rochas alcalinas e ultrabásicas do domo de Lages, SC**. 2013. 164 p. Tese (Doutorado em Manejo do Solo) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, 2013.

FERREIRA, K. S. et al. Concentrações de selênio em alimentos consumidos no Brasil. **Revista Panamericana de Salud Pública**, Washington, v. 11, n. 3, p. 172-177, Mar. 2002.

FONTES, M. P. F.; ALLEONI, L. R. F. Electrochemical attributes and availability of nutrients, toxic elements, and heavy metals in tropical soils. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 63, n. 6, p. 589-608, Nov./Dec. 2006.

FORDHAM, A. W.; NORRISH, K. The nature of soil particles particularly those reacting with arsenate in series of chemically treated samples. **Australian Journal Soil Research**, Sidney, v. 21, n. 4, p. 455-477, 1983.

FORDYCE, F. M. Selenium deficiency and toxicity in the environment. In: SELENIUS, O. (Ed.). **Essentials of medical geology**. New York: Springer Science, 2013. chap. 16, p. 375-416.

FORDYCE, F. M. Selenium geochemistry and health. **AMBIO: A Journal of the Human Environment**, Stockholm, v. 36, n. 1, p. 94-97, Feb. 2007.

GABOS, M. B.; ALLEONI, L. R. F.; ABREU, C. A. Background levels of selenium in some selected Brazilian tropical soils. **Journal of Geochemical Exploration**, Amsterdam, v. 145, p. 35-39, Oct. 2014.

GABOS, M. B.; GOLDBERG, S.; ALLEONI, L. R. F. Modeling selenium (IV and VI) adsorption envelopes in selected tropical soils using the constant capacitance model. **Environmental Toxicology and Chemistry**, Essex, v. 33, n. 10, p. 2197-2207, Oct. 2014.

GALLEZ, A.; HERBILLON, A. J. Surface and charge characteristics of selected soils in the tropics. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 40, n. 4, p. 601-608, Nov. 1976.

GEE, G. W.; BAUDER, J. W. Particle-size analysis. In: KLUTE, A. (Ed.). **Methods of soil analysis**. 2nd ed. Madison: American Society of Agronomy, 1986. p. 383-412.

GEERING, H. R. et al. Solubility and redoxcriteria for the possible forms of selenium in soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 32, n. 1, p. 36-40, Feb. 1968.

GIL-GARCÍA, C. et al. New best estimates for radionuclide solid-liquid distribution coefficients in soils: part 3: miscellany of radionuclides (Cd, Co, Ni, Zn, I, Se, Sb, Pu, Am, and others). **Journal of Environmental Radioactivity**, Oxford, v. 100, p. 704-715, Sept. 2009.

GOH, K. H.; LIM, T. T. Geochemistry of inorganic arsenic and selenium in a tropical soil: effect of reaction time, pH and competitive anions on arsenic and selenium adsorption. **Chemosphere**, Oxford, v. 55, n. 6, p. 849-859, May 2004.

GOLDBERG, S.; JOHNSTON, C. T. Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 234, n. 1, p. 204-216, Feb. 2001.

GOMES, J. B. V. et al. Análise de componentes principais de atributos físicos, químicos e mineralógicos de solos do bioma cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 28, n. 1, p. 137-153, jan./fev. 2004.

GONÇALVES, G. K. et al. Relação entre óxidos de ferro e de manganês e a sorção de fósforo em solos no Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 35, n. 5, p. 1633-1639, set./out. 2011.

HAMILTON, S. J. Review of selenium toxicity in the aquatic food chain. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 326, n. 1, p. 1-31, June 2004.

HAWKESFORD, M. J.; ZHAO, F. J. Strategies for increasing the selenium content of wheat. **Journal of Cereal Science**, Cambridge, v. 46, n. 3, p. 282-292, Nov. 2007.

HAWRYLAK-NOWAK, B. Comparative effects of selenite and selenate on growth and selenium accumulation in lettuce plants under hydroponic conditions. **Plant Growth Regulation**, New York, v. 70, n. 2, p. 149-157, June 2013.

HAYES, K. F.; PAPELIS, C.; LECKIE, J. O. Modeling ionic strength effects on anion adsorption at hydrous oxide/solution interfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, Orlando, v. 125, n. 2, p. 717-726, Oct. 1988.

HIEMSTRA, T.; VAN RIEMSDIJK, W. H. Surface structural ion adsorption modeling of competitive binding of oxyanions by metal (hydr) oxides. **Journal of Colloid and Interface Science**, Orlando, v. 210, n. 1, p. 182-193, Feb. 1999.

HUANG, Q. et al. Uptake kinetics and translocation of selenite and selenate as affected by iron plaque on root surfaces of rice seedlings. **Planta**, Berlin, v. 241, n. 4, p. 1-10, Dec. 2014.

HURST, R. et al. Soil-type influences human selenium status and underlies widespread selenium deficiency risks in Malawi. **Scientific Reports**, London, v. 3, n. 1425, p. 1-6, Mar. 2013.

INDA JÚNIOR, A. V.; KÄMPF, N. Avaliação de procedimentos de extração dos óxidos de ferro pedogênicos com ditionitocitrato-bicarbonato de sódio. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 27, n. 6, p. 1139-1147, out. 2003.

JEŽEK, P. et al. Selenium-an important antioxidant in crops biofortification. In: EL-MISSIRY, M. A. (Ed.). **Antioxidant enzyme**, Rijeka: INTECH, 2012. chap. 13, p. 343-369.

JOHNSON, C. C.; FORDYCE, F. M.; RAYMAN, M. P. Symposium on geographical and geological influences on nutrition': factors controlling the distribution of Selenium in the environment and their impact on health and nutrition. **Proceedings of the Nutrition Society**, Cambridge, v. 69, n. 1, p. 119-132, Feb. 2010.

JORDAN, N. et al. Sorption of selenium (VI) onto anatase: Macroscopic and microscopic characterization. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, New York, 75, n. 6, p. 1519-1530, Mar. 2011.

KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A. B. **Trace elements from soil to human**. New York: Springer Science, 2007. 550 p.

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

KÄMPF, N.; CURTI, N.; MARQUES, J. J. Óxidos de alumínio, silício, manganês e titânio. In: MELO, V. de F.; ALLEONI, L. R. F. **Química e mineralogia do solo**. Viçosa, MG: SBCS, 2009. v. 1, cap. 9, p. 573-610.

KÄMPF, N.; SCHEINOST, A. C.; SCHULZE, D. G. Oxide minerals. In: SUMNER, M. E. (Ed.). **Handbook of soil science**. Boca Raton: CRC Press, 2000. chap. 3, p. 125-168.

KENG, J. C. W.; UEHARA, G. Chemistry, mineralogy, and taxonomy of oxisols and ultisols. **Proceedings of Soil and Crop Sciences Society**, Florida, v. 33, n. 1, p. 119-126, 1974.

KER, J. C. Latossolos do Brasil: uma revisão. **Geonomos**, Belo Horizonte, v. 5, n. 1, p. 17-40, fev. 1997.

KIM, S. S. et al. Effects of pH and anions on the sorption of selenium ions onto magnetite. **Journal of Environmental Radioactivity**, Oxford, v. 104, p. 1-6, Feb. 2012.

KIPP, A. P. et al. Revised reference values for selenium intake. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, Stuttgart, v. 32, p. 195-199, Oct. 2015.

KOPSELL, D. A.; KOPSELL, D. E. Selenium. In: BARKER, A. W.; PILBEAM, D. J. **Handbook of plant nutrition**. New York: CRC Press, 2007, chap. 19, p. 515-549.

KVÍČALA, J. Zvýšení příjmu mikronutrientu selenu-utopie, fikce, prožitelnosti či nutnost. **Interní medicína pro Praxi**, Konice, v. 7, n. 6, p. 355-359, 2003.

LENZ, M. et al. Online preconcentration-IC-ICP-MS for selenium quantification and speciation at ultratraces. **Environmental Science e Technology**, Washington, v. 46, n. 21, p. 11988-11994, Nov. 2012.

LENZ, M.; LENS, P. N. L. The essential toxin: the changing perception of selenium in environmental sciences. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 12, n. 12, p. 3620-3633, June 2009.

LESSA, J. H. L. **Adsorção e dessorção de selênio em solos cultivados e não cultivados sob cerrado**. 2015. 66 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2015.

LI, H. F.; MCGRATH, S. P.; ZHAO, F. J. Selenium uptake, translocation and speciation in wheat supplied with selenate or selenite. **New Phytologist**, London, v. 145, n. 1, p. 831-842, Jan. 2008.

MAIHARA, V. A. et al. Daily dietary selenium intake of selected Brazilian population groups. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Lausanne, v. 259, n. 3, p. 465-468, Mar. 2004.

MARTINEZ, M. et al. Sorption of selenium (IV) and selenium (VI) onto magnetite. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 252, n. 10, p. 3767-3773, Mar. 2006.

MCBRIDE, M. B. A. Critique of diffuse double layer models applied to colloid and surface chemistry. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 45, n. 4, p. 598-608, Aug. 1997.

MCKEAGUE, J. A. **Manual on soil sampling and methods of analysis**. Ottawa: Canadian Society of Soil Science, 1978. 212 p.

MELO, V. F. et al. Características dos óxidos de ferro e de alumínio de diferentes classes de solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 25, n. 1, p. 19-32, out. 2001.

MELO, V. F. et al. Mineralogia das frações areia, silte e argila de sedimentos do grupo barreiras no município de Aracruz, estado do Espírito Santo. **Revista brasileira de ciência do solo**, Viçosa, MG, v. 26, n. 1, p. 29-41, jan./mar. 2002.

MINERALOGY DATABASE. **Minerals arranged by X-Ray powder diffraction**. Disponível em:
<<http://webmineral.com/MySQL/xray.php#.VriAAI-cFM>>. Acesso em: 17 set. 2015.

MITCHELL, K. et al. Selenium sorption and isotope fractionation: iron (III) oxides versus iron (II) sulfides. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 342, p. 21-28, Mar. 2013.

MOREL, J. P. et al. Thermodynamics of selenium sorption on alumina and montmorillonite. **Cogent Chemistry**, United Kingdom, v. 1, n. 1, p. 1070943, Aug. 2015.

MOUTA, E. R. et al. Adsorção de selênio em latossolos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, 32, n. 3, p. 1033-1041, out. 2008.

NAKAMARU, Y. M.; SEKINE, K. Sorption behavior of selenium and antimony in soils as a function of phosphate ion concentration. **Soil Science and Plant Nutrition**, Tokyo, v. 54, n. 3, p. 332-341, May 2008.

NAKAMARU, Y.; TAGAMI, K.; UCHIDA, S. Distribution coefficient of selenium in Japanese agricultural soils. **Chemosphere**, Oxford, v. 58, n. 10, p. 1347-1354, Mar. 2005.

NAKAMARU, Y.; TAGAMI, K.; UCHIDA, S. Effect of phosphate addition on the sorption-desorption reaction of selenium in Japanese agricultural soils. **Chemosphere**, Oxford, v. 63, n. 1, p. 109-115, Mar. 2006.

NAVARRO-ALARCON, M.; CABRERA-VIQUE, C. Selenium in food and the human body: a review. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 400, n. 1, p. 115-141, Aug. 2008.

NEAL, R. H. Selenium. In: ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. 2nd ed. New York: Wiley, 1995. chap. 12, p. 260-283.

OLDFIELD, J. E. **Selenium world atlas**. Corvallis: Selenium-Tellurium Development Association, 2002. 159 p.

OLIVER, M. A.; GREGORY, P. J. Soil, food security and human health: a review. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 66, n. 2, p. 257-276, Mar. 2015.

PANZIERA, F. B. et al. Avaliação da ingestão de minerais antioxidantes em idosos. **Revista Brasileira de Geriatria e Gerontologia**, Rio de Janeiro, v. 14, n. 1, p. 49-58, jan./mar. 2011.

PEAK, D. Adsorption mechanisms of selenium oxyanions at the aluminum oxide/water interface. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 303, n. 2, p. 337-345, Nov. 2006.

PEAK, D.; SPARKS, D. L. Mechanisms of selenate adsorption on iron oxides and hydroxides. **Environmental Science and Technology**, Washington, v. 36, n. 7, p. 1460-1466, Jan./Feb. 2002.

PEDROTTI, A. et al. Relações entre atributos físicos, mineralogia da fração argila e formas de alumínio no solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 27, n. 1, p. 1-9, jan./fev. 2003.

PINTO, F. A. et al. Sorption and desorption in savanna Brazilian soils as a support for phosphorus fertilizer management. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 37, n. 6, p. 521-530, Nov./Dec. 2013.

POBLACIONES, M. J. et al. Agronomic selenium biofortification in triticum durum under Mediterranean conditions: from grain to cooked pasta. **Food Chemistry**, London, v. 146, p. 378-384, Mar. 2014.

RAIJ, B. V. Determinação do ponto de carga zero em solos. **Bragantia**, Campinas, v. 31, n. 18, p. 337-347, jul. 1973.

RAIJ, B. V.; PEECH, M. Electrochemical properties of some Oxisols and Alfisols of the tropics. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v. 36, n. 4, p. 587-593, July/Aug. 1972.

RAMOS, S. J. et al. Selenato e selenito na produção, nutrição mineral e biofortificação com selênio em cultivares de alface. **Revista Brasileira Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 35, n. 4, p. 1347-1355, out. 2011.

RAYMAN, M. P. The argument for increasing selenium intake. **Proceedings of the Nutrition Society**, London, v. 61, n. 2, p. 203-215, May 2002.

RAYMAN, M. P. The importance of selenium to human health. **The Lancet**, New York, v. 356, n. 9225, p. 233-241, July 2000.

REIS, A. R. et al. Biofortificação agrônômica com selênio no Brasil como estratégia para aumentar a qualidade dos produtos agrícolas. **Brazilian Journal of Biosystems Engineering**, São Paulo, v. 8, n. 2, p. 128-138, abr. 2014.

RESENDE, M. et al. **Mineralogia de solos brasileiros**: interpretação e aplicações. Lavras: UFLA, 2005. 187 p.

RESENDE, M. **Mineralogy, chemistry, morphology and geomorphology of some soils of the central plateau of Brazil**. 1976. 327 p. Thesis (Doctorate in Soil Science) - Purdue University, West Lafayette, 1976.

RIETRA, R. P. J. J.; HIEMSTRA, T.; VAN RIEMSDIJK, W. H. Comparison of selenate and sulfate adsorption on goethite. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 240, n. 2, p. 384-390, Aug. 2001.

RIOS, J. J. et al. Response of nitrogen metabolism in lettuce plants subjected to different doses and forms of selenium. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 90, n. 11, p. 1914-1919, June 2010.

SÃO PAULO (Estado). Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo, 2014. Disponível em: <<http://cetesb.sp.gov.br/solo/wp-content/uploads/sites/34/2013/12/VO-2014.pdf>>. Acesso em: 30 out. 2015.

SHI, K. et al. Se (IV) sorption on TiO₂: sorption kinetics and surface complexation modeling. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 349, n. 1, p. 90-95, Oct. 2009.

SILVA, M. L. N. et al. Ponto de efeito salino nulo e suas relações com propriedades mineralógicas e químicas de latossolos brasileiros. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 31, n. 9, p. 663-671, set. 1996.

SIQUEIRA, C. et al. Eletroquímica de solos tropicais de carga variável: I. influência da matéria orgânica no tempo de equilíbrio para determinação das curvas de titulação potenciométrica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 14, n. 1, p. 7-11, 1990.

SNYDER, M. M.V.; UM, W. Adsorption mechanisms and transport behavior between selenate and selenite on different sorbents. **International Journal of Waste Resources**, Semarang, v. 4, n. 2, p. 1-8, Mar. 2014.

SOARES, M. R. **Coefficiente de distribuição (K_d) de metais pesados em solos do estado de São Paulo**. 2004. 202 p. Tese (Doutorado em Agronomia) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

SOUZA, M. P. et al. Rate-limiting steps in selenium assimilation and volatilization by Indian mustard. **Plant Physiology**, Tokville, v. 117, n. 4, p. 1487-1494, Aug. 1998.

SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. 2nd ed. Amsterdam: Academic Press, 2003. 352 p.

STEINER, F.; LANA, M. do C. Effect of pH on boron adsorption in some soils of Paraná, Brazil. **Chilean Journal of Agricultural Research**, Chillán, v. 73, n. 2, p. 181-186, June 2013.

STRANDBERG, J.; FORTKAMP, U. **Investigations on methods for site specific determination of the partition coefficient – K_d , for contaminants in soil.** Stockholm: Swedish Environmental Research Institute, 2005. 59 p. (Report B, 1619).

SU, C.; SUAREZ, D. L. Selenate and selenite sorption on iron oxides an infrared and electrophoretic study. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 64, n. 1, p. 101-111, Jan./Feb. 2000.

TAN, J. A. et al. "Selenium in soil and endemic diseases in China." **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 284, n. 1/4, p. 227-235, Feb. 2002.

UNDERWOOD, E. J.; SUTTLE, N. F. **The mineral nutrition of livestock.** 3rd ed. Cambridge: CABI Publisher, 2004. 614 p.

VENDRAME, P. R. S. et al. Formas de ferro e alumínio e suas relações com textura, mineralogia e carbono orgânico em latossolos do cerrado. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 32, n. 4, p. 1657-1666, set. 2011.

VETTORI, L. **Métodos de análise de solo.** Rio de Janeiro: Escritório de Pedologia e Fertilidade de Solos, 1969. 34 p.

VIDAL, A. M. et al. A ingestão de alimentos funcionais e sua contribuição para a diminuição da incidência de doenças. **Caderno de Graduação-Ciências Biológicas e da Saúde-UNIT**, Aracaju, v. 1, n. 1, p. 43-52, out. 2012.

WANG, M. C.; CHEN, H. M. Forms and distribution of selenium at different depths and among particle size fractions of three Taiwan soils. **Chemosphere**, Oxford, v. 52, n. 3, p. 585-593, July 2003.

WARREN, S. G. Can human populations be stabilized. **Earth's Future**, Hoboken, v. 3, n. 2, p. 82-94, Feb. 2015.

WHITE, P. J. et al. Interactions between selenium and sulphur nutrition in *Arabidopsis thaliana*. **Journal of Experimental Botany**, Oxford, v. 55, n. 404, p. 1927-1937, July 2004.

WINKEL, L. H. et al. Selenium cycling across soil-plant-atmosphere interfaces: a critical review. **Nutrients**, Basel, v. 7, n. 6, p. 4199-4239, May 2015.

WU, C. H.; LO, S. L. Modeling competitive adsorption of molybdate, sulfate, and selenate on γ -Al₂O₃ by the triple-layer model. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 233, n. 2, p. 259-264, Jan. 2001.

XIONG, Y. M. et al. Association study between polymorphisms in selenoprotein genes and susceptibility to Kashin-Beck disease. **Osteoarthritis and Cartilage**, London, v. 18, n. 6, p. 817-824, June 2010.

XU, R. K. Interaction between heavy metals and variable charge surfaces. In: XU, L.; SPARKS, D. L. (Ed.). **Molecular environmental soil science**. Nanjing: Springer Science, 2013. chap. 8, p. 193-228.

YADAV, S. K. et al. Selenium status in soils of northern districts of India. **Journal of Environmental Management**, London, v. 75, n. 2, p. 129-132, Apr. 2005.

YASIN, M. et al. Microbial-enhanced selenium and iron biofortification of wheat (*triticum aestivum* L.) applications in phytoremediation and biofortification. **International Journal of Phytoremediation**, Boca Raton, v. 17, n. 4, p. 341-347, Jan./Feb. 2015.

YOU, Y.; VANCE, G. F.; ZHAO, H. Selenium adsorption on Mg–Al and Zn–Al layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 20, n. 1, p. 13-25, Sept. 2001.

ZELAZNY, L. W.; HE, L.; VANWORMHOUDT, A. Charge analysis of soils and anion exchange. In: SPARKS, D. L. et al. (Ed.). **Methods of soil analysis: chemical methods**. Madison: Soil Science Society of America/American Society of Agronomy, 1996. chap. 3, p. 1231-1253.

ZHANG, L. N.; YANG, L.; LIN, Q. Sorption behavior of nano-TiO₂ for the removal of selenium ions from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 170, n. 2, p. 1197-1203, Oct. 2009.

ZHANG, N.; LIN, L. S.; GANG, D. Adsorptive selenite removal from water using iron-coated GAC adsorbents. **Water Research**, Oxford, v. 42, n. 14, p. 3809-3816, Aug. 2008.

ZHOU, D. H. et al. Some problems relating to characterizing specific adsorption of heavy-metal ions on surface of oxide: effect of accompanying anions. **Chinese Science Bulletin Chinese**, Beijing, v. 47, n. 17, p. 1483-1487, Mar. 1996.

ZWOLAK, I.; ZAPOROWSKA, H. Selenium interactions and toxicity: a review. **Cell biology and toxicology**, Princeton, v. 28, n. 1, p. 31-46, Feb. 2012.