



JOSIMAR HENRIQUE DE LIMA LESSA

**ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE SELÊNIO EM
SOLOS CULTIVADOS E NÃO CULTIVADOS
SOB CERRADO**

LAVRAS – MG

2015

JOSIMAR HENRIQUE DE LIMA LESSA

**ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE SELÊNIO EM SOLOS CULTIVADOS
E NÃO CULTIVADOS SOB CERRADO**

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.

Orientador

Dr. Guilherme Lopes

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).

Lessa, Josimar Henrique de Lima.

Adsorção e dessorção de selênio em solos cultivados e não cultivados sob Cerrado / Josimar Henrique de Lima Lessa. – Lavras: UFLA, 2015.

66 p. : il.

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

Orientador(a): Guilherme Lopes.

Bibliografia.

1. sorção de Se. 2. ânions competitivos. 3. argila. 4. manejo do solo. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

JOSIMAR HENRIQUE DE LIMA LESSA

**ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE SELÊNIO EM SOLOS CULTIVADOS
E NÃO CULTIVADOS SOB CERRADO**

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 09 de setembro de 2015.

Dr. Leônidas Carrijo Azevedo Melo

UFLA

Dr. Milton Ferreira de Moraes

UFMT

Dr. Guilherme Lopes

Orientador

LAVRAS – MG

2015

A Deus.

Aos meus pais Francisco Lessa e Cleusa de Lima.

À minha amada esposa Aline.

Ao meu filho Guilherme.

À minha adorável irmã Josilene.

Aos meus sogros Sebastião e Maria das Graças.

À minha querida sobrinha Alice.

À minha avó Juvercina.

A toda minha família e amigos.

Dedico

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, por ter iluminado o meu caminho, dando força e coragem para vencer cada obstáculo que encontrei nessa longa caminhada até aqui.

À minha esposa Aline, pelo amor, carinho, compreensão e cumplicidade.

Aos meus pais Francisco e Cleusa, pela boa educação e incentivo aos estudos, e à minha irmã Josilene, pela amizade e carinho.

À Universidade Federal de Lavras (UFLA) e ao Departamento de Ciência do Solo (DCS), pela oportunidade de cursar o mestrado, e ao Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) de Campinas, pelas análises prestadas.

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

Ao meu orientador, professor Guilherme Lopes, pelos ensinamentos, confiança, dedicação, paciência, amizade e profissionalismo.

A todos os professores do DCS que contribuíram com seus ensinamentos para minha formação profissional e pessoal.

Aos professores Leônidas Carrijo Azevedo Melo e Milton Ferreira de Moraes, por participarem da banca de defesa.

Aos estagiários Pedro, Camila, Gabrielly, Letícia, Bruna, Liniker e a todos os estagiários do DCS que participaram deste trabalho.

Aos meus colegas: Anderson, André, Ediu, Giovana, Mateus e Raul, pela ajuda com os experimentos e com as disciplinas do curso, pelo companheirismo e a todos os meus colegas do curso, pela boa convivência.

Aos funcionários do DCS: João, Carlos, Roberto, Jean, Lívia, Geila, Dirce, Dulce, Betânia, Pezão e a todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

MUITO OBRIGADO!

RESUMO

O selênio (Se) é um não-metal que se encontra presente em materiais orgânicos e inorgânicos na natureza, sendo considerado essencial à vida humana e animal. O teor de Se no organismo humano depende de fatores como a quantidade e a mobilidade desse elemento no solo. Com o objetivo de avaliar a capacidade de adsorção e dessorção de selênio em solos cultivados e não cultivados sob Cerrado, realizou-se um experimento em cinco solos com diferentes classes texturais e tempos sob cultivo. O experimento de adsorção foi realizado, adicionando-se concentrações de selenato de sódio, ao solo. As doses de Se variaram de 0 a 2000 $\mu\text{g L}^{-1}$, as quais foram preparadas em solução eletrolítica de cloreto de sódio 0,015 mol L^{-1} . O pH das soluções contendo as diferentes concentrações de Se foi ajustado para 5,5 e o tempo de reação com o solo foi de 72 h, alternando 12 h de repouso e 12 h de agitação. Na dessorção, adicionou-se apenas a solução de cloreto de sódio para dessorver o Se previamente adsorvido. Os dados foram ajustados às isotermas de Langmuir e de Freundlich, sendo o modelo de Freundlich aquele que apresentou melhor ajuste aos dados de adsorção de Se para todos os solos. Por meio do modelo de Langmuir, estimou-se a capacidade máxima de adsorção (CMA) de Se dos solos estudados. O manejo do solo, bem como o teor de argila, teor de fósforo disponível, pH e o tempo de cultivo influenciaram no comportamento sortivo dos solos. Os solos não cultivados adsorveram mais Se que os solos cultivados, em decorrência da presença de outros ânions já ocupando parte dos sítios de adsorção nos solos cultivados. A dessorção de Se aumentou linearmente com o aumento das concentrações do elemento adicionadas. Através do coeficiente de distribuição (K_d), verificou-se, ainda, a afinidade entre o Se e os solos, a qual mostrou ser maior para solos não cultivados.

Palavras-Chave: Sorção de selênio. Ânions competitivos. Argila. Manejo do solo.

ABSTRACT

Selenium (Se) is a non-metal element occurring associated with organic and inorganic materials, being considered essential to human and animal life. The Se content in human depends on the factors, such as the quantity and mobility of this element in the soil. Aiming to assess selenium (Se) adsorption and desorption in cultivated and uncultivated soils under Cerrado, it was performed an experiment using 5 soils with different textures and cultivation time. The adsorption test was conducted adding Se from 0 to 2000 $\mu\text{g L}^{-1}$, as sodium selenate, and using 0,015 mol L^{-1} of sodium chloride as electrolyte solution. The solution pH was adjusted to 5.5 and the reaction time for the adsorption was 72 h, alternating 12 h of shaking and 12 h of resting. In desorption, it was added only the NaCl solution to release the Se previously adsorbed. The data were fitted to Langmuir and Freundlich isotherms, being all soils well fitted to the Freundlich than Langmuir. Through the Langmuir model, it was estimated the maximum Se adsorption capacity (MAC) for all soils evaluated. The soil management, clay, and phosphorus contents, pH as well as the cultivation time had effect on the sorptive behavior of the soils. The native soils adsorbed more Se than the cultivated ones, which were attributed to the presence of other anions on part of the adsorption sites in the cultivated soils. The desorption of Se increased upon increasing the amount of this element added. Using the distribution coefficient (K_d), it was evaluated the Se-soils affinities, which have demonstrated to be higher for the native soils.

Keywords: Selenium sorption, Competitive anions, Clay, Soil management.

1	INTRODUÇÃO.....	10
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	12
2.1	O selênio.....	12
2.2	Importância do selênio para a nutrição humana e animal.....	13
2.3	O selênio e as plantas.....	16
2.4	Teor de selênio no solo.....	18
2.5	Isotermas de Langmuir e de Freundlich.....	20
2.6	Adsorção de selênio em solos.....	21
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	24
3.1	Locais de amostragem e caracterização dos solos.....	24
3.1.1	Caracterização química: análises de fertilidade, textural, óxidos totais e ferro e alumínio pedogênicos.....	26
3.1.2	Caracterização mineralógica dos solos.....	28
3.2	Experimento de adsorção e dessorção de selênio.....	29
3.3	Coefficiente de distribuição.....	32
3.4	Cálculo do limite de detecção do aparelho.....	33
3.5	Análises estatísticas dos dados experimentais.....	33
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
4.1	Caracterizações dos solos.....	34
4.1.1	Análise de fertilidade.....	34
4.1.2	Óxidos totais.....	36
4.1.3	Ferro e alumínio pedogênicos.....	37
4.1.4	Mineralogia dos solos.....	39
4.2	Adsorção e dessorção de selênio.....	40
4.3	Coefficiente de distribuição de selênio nos solos estudados.....	52
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	55
6	CONCLUSÕES.....	56
	REFERÊNCIAS.....	56

1 INTRODUÇÃO

A agricultura brasileira é reconhecida mundialmente pela sua grande capacidade de produzir alimentos. Grande parte dessa produção agrícola é proveniente da região do Cerrado. Isso é possível, devido ao emprego de alta tecnologia, com uso de maquinários modernos associados à aplicação de corretivos e fertilizantes químicos, bem como ao clima e a aptidão de suas terras para a produção de diversas culturas.

No entanto, a produção intensiva de alimentos não é suficiente para garantir as necessidades nutricionais da população humana e animal, uma vez que os solos brasileiros, na sua maioria, são pobres em alguns elementos como o selênio (CARVALHO, 2011; GABOS; ALLEONI; ABREU, 2014).

A preocupação com o teor de Se nos alimentos se deve ao fato desse elemento ser essencial à manutenção da vida animal (BROWN; ARTHUR, 2007; BROADLEY; WHITE; BRYSON, 2006; LISK, 1972; VOLP et al., 2010), atuando, principalmente, na eliminação de radicais livres, substâncias capazes de causar vários tipos diferentes de câncer (FAIRWEATHER-TAIT et al., 2011). Sendo assim, o Se deve ser ingerido através de alimentos de origem vegetal, animal ou pelo uso de suplementos alimentares (LISK, 1972).

A exemplo do que acontece na Finlândia, desde 1984, a inclusão de selênio nos fertilizantes brasileiros pode ser uma alternativa para que esse elemento atinja a cadeia alimentar e minimize os potenciais riscos de deficiência em Se, na população, pelo consumo de alimentos biofortificados.

No entanto, o entendimento a respeito do comportamento do selênio no solo, assim como a sua passagem para as plantas deve ser entendido com rigor, já que esse elemento pode ser tóxico para animais, inclusive para o ser humano, caso a sua concentração no solo atinja valores superiores àqueles preconizados pelos

órgãos de proteção ambiental (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2009).

Sendo assim, a compreensão sobre o comportamento químico do selênio no solo deve levar em consideração a sua relação com outros elementos químicos, naturalmente presentes no solo ou em relação àqueles introduzidos por meio da fertilização química e, ainda, com as características texturais, mineralógicas, pH, entre outras particularidades de cada solo/local. Para isso, experimentos avaliando o comportamento sortivo do selênio no solo se tornam ferramentas indispensáveis para o sucesso dessa tarefa.

À exceção de alguns estudos avaliando a adsorção e dessorção de Se, em solos do bioma cerrado, como os de Abreu et al. (2011), no Brasil, há poucas informações sobre o comportamento sortivo de Se em solos, dificultando, assim, o entendimento da sua dinâmica nos agroecossistemas. Ressalta-se, ainda, a necessidade de estudos de adsorção e dessorção de Se, empregando baixas concentrações, de forma a representar situações mais realistas do ponto de vista de manejo do solo em áreas agrícolas brasileiras.

Nesse sentido, o emprego de modelos matemáticos como o de Langmuir e o de Freundlich possibilitam obter informações úteis a respeito do comportamento sortivo do Se no solo, o que, futuramente, ajudará na compreensão da transferência do Se do solo para a planta. Diante disso, objetivou-se, com este trabalho, estudar a adsorção e dessorção de Se, na forma de selenato de sódio, em solos cultivados e não cultivados sob Cerrado, oriundos do Estado de Mato Grosso, Brasil.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 O selênio

O selênio (Se) é um elemento não-metal, possui número atômico 34, massa atômica $78,96 \text{ g mol}^{-1}$ e está localizado no quarto período, grupo 16 ou família dos calcogênios, juntamente com o enxofre (S) e o oxigênio (O) na tabela periódica. Seu número de oxidação varia de -2 até +6.

O Se pode ser encontrado em uma gama de constituintes do ambiente, sendo, na maioria das vezes, encontrado em quantidades-traço. Na crosta terrestre, os teores médios de Se variam entre $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$ e $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). O Se pode estar associado a rochas máficas, matéria orgânica ou à fração argila no caso de rochas sedimentares. Teores mais altos de Se podem ser encontrados em material sedimentado, formado durante o período Cretácio, por meio da deposição de poeira vulcânica contendo esse elemento. Minerais de Se são pouco estáveis e raramente são encontrados na natureza. Todavia, o Se forma compostos com metais e ocorre em cerca de 50 minerais, sendo os mais comuns: a clockmanita (CuSe); ferroselita (FeSe); clausalita (PbSe); galena (PbS); naumanita (Ag_2Se), comumente encontrados em minas de Cu (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

O selênio tem características semelhantes às do enxofre e, portanto, é rotineiramente encontrado em associação com minerais de enxofre como a pirita e a esfalerita. Em decorrência dos vários estados de oxidação que o Se apresenta, ele pode inclusive formar compostos voláteis na natureza. Às formas orgânicas encontram-se, preferencialmente, Se^{2-} associado, enquanto que as formas inorgânicas Se^{4+} e Se^{6+} são mais comuns (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007). Esses autores reuniram em uma tabela os teores de Se encontrados nos principais compartimentos do ambiente, os quais podem ser vistos na tabela 1.

Tabela 1 Teores de selênio nos diversos compartimentos do ambiente

Compartimento	Teor (mg kg ⁻¹)	Compartimento	Teor (mg kg ⁻¹)
Crosta terrestre			
Rochas ígneas		Solos	0,33*
Ultramáficas e máficas	0,01 – 0,12	Textura arenosa	0,25
Ácidas	0,01 – 0,05	Textura média	0,35
		Textura argilosa	0,40
		Calcários	0,20 – 0,22
		Orgânico	0,30 – 1,00
	Teor (mg kg ⁻¹)		Teor (µg L ⁻¹)
Rochas sedimentares		Águas	0,07*
Argilosas	0,30 – 0,60	Chuvas	0,03 – 1,75
Arenito	0,01 – 0,08	Mar	0,2
Calcárias	0,03 – 0,10	Rio	0,06 – 22
	Teor (mg kg ⁻¹)		Teor (ng m ⁻³)
Matérias primas brutas		Ar	0,20*
Carvão	0,21 – 10,7	Urbano/industrial	0,03 – 30
Cinzas	1,5	Ilha Shetland	0,50
Óleo cru	0,01 – 1,4	Pólo Sul	0,06
Petróleo	0,001		

*Teores médios encontrados nos seus respectivos ambientes

Fonte: Traduzido e adaptado de Kabata-Pendias e Mukherjee (2007)

O Se pode ser empregado para os mais diversos usos como: pigmento na fabricação de vidros e cerâmicas, fabricação de latão, artigos de impressão, na formulação de reagentes químicos, indústrias de plásticos, lubrificantes, cosméticos e de fármacos, pequenas quantidades em vitaminas e suplementos, em rações animais e em agroquímicos, em geral (DHILLON; DHILLON, 1999; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

2.2 Importância do selênio para a nutrição humana e animal

O selênio é um elemento essencial para seres humanos e animais. Esse elemento químico faz parte da enzima glutatona peroxidase nos homens e nos

animais (ROTRUCK et al., 1973). Essa enzima protege o organismo contra danos oxidativos pela redução de lipoperóxidos e peróxido de hidrogênio (AN TAN et al., 2002). Esse elemento tem outras funções no organismo animal, como o efeito protetor contra o câncer, doenças cardiovasculares, diabetes e atua na integridade da fertilidade masculina (BROWN; ARTHUR, 2007; VOLP et al., 2010).

A faixa da quantidade de Se que deve ser ingerida diariamente por seres humanos é muito estreita, podendo ser insuficiente ou tóxica, caso ultrapasse os limites recomendados. Com isso, a Academia Nacional de Ciência dos Estados Unidos (*National Academy of Science of the United States*) recomenda a ingestão de 55 µg de Se, por dia, para adultos (BOYD, 2011). Por outro lado, a quantidade máxima de Se que deve ser ingerida diariamente não deve ultrapassar 400 µg (FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ; CHARLET, 2009).

Estima-se que a deficiência em Se, na população humana, atinja cerca de 0,5 a 1 milhão de pessoas (COMBS, 2001). As deficiências em selênio, zinco, ferro, iodo e vitamina A são aquelas que mais causam preocupação para a população mundial, principalmente nos países em desenvolvimento (MORAES, et al., 2009; MORAES et al., 2012).

Em algumas regiões da Ásia, verifica-se doenças causadas pela deficiência em Se com frequência. As principais doenças relacionadas à deficiência de Se naquela região são conhecidas como Keshan e Kashin-Beck. Keshan está relacionada com problemas cardíacos. Pessoas com essa doença sofrem degeneração do miocárdio, necrose e formação de cicatriz levando a sintomas de insuficiência cardíaca aguda e crônica, aumento do coração e batimentos acelerados. A doença de Kashin-Beck é caracterizada por alterações patológicas das articulações e músculos em todo o corpo dos pacientes. Suas principais manifestações clínicas são espessamento e deformação das articulações, dificultando o dobramento e a movimentação. Os músculos tornam-

se atrofiados e os dedos se tornam mais curtos, levando a deformação do corpo (AN TAN et al., 2002).

Na China, An Tan et al. (2002) estudaram as relações entre o teor de Se no solo e as doenças Keshan e Kashin-Beck. Esses autores verificaram que existe uma forte relação entre os baixos teores de Se no solo e a ocorrência dessas doenças em seres humanos em algumas províncias da China. A maior incidência dessas doenças foi atribuída a solos de regiões onde o teor de Se é menor que $0,175 \text{ mg kg}^{-1}$.

Visando a minimizar os problemas causados pela deficiência de Se na população, a Finlândia, em 1984, desenvolveu um programa visando a aumentar os teores de Se na cadeia alimentar, por meio da adição de Se nos fertilizantes usados na agricultura. O teor médio de Se nos solos finlandeses era baixo, o que impossibilitava a sua absorção pelas plantas em quantidades satisfatórias. Em 1998, após 14 anos da adoção do programa, constatou-se que os níveis de selênio disponíveis no solo haviam aumentado significativamente, sem contudo, oferecer riscos ao meio ambiente. Com isso, observaram grande redução de patologias relacionadas às deficiências de Se na população daquele país (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

No Brasil, ainda são poucos os estudos com selênio no campo agrícola. No entanto, atualmente, com a preocupação de uma possível deficiência de Se na população, alguns estudos têm sido realizados (BOLDRIN et al., 2012; BODRIN et al., 2013; FERREIRA; GOMES; ROBERTO, 2002; GABOS; ALLEONI; ABREU, 2014; GABOS; GOLDBERG; ALLEONI, 2014; MARTINEZ et al., 2009; RAMOS et al., 2011; RAMOS et al., 2012).

Uma pesquisa realizada com crianças pré-escolares do Estado de São Paulo mostrou que a ingestão de Se estava de acordo com a exigência nutricional para a faixa de idade das crianças submetidas ao estudo (SILVA; PEREIRA; IYASAKA, 2010). Entretanto, Ferreira, Gomes e Roberto (2002) alertaram para

os baixos teores de Se nos alimentos comumente consumidos no Brasil. Segundo esses autores, para se atingir a dose diária de Se, seria necessário o consumo de quantidades desses alimentos incompatíveis com a capacidade gástrica de um indivíduo adulto. Segundo esses mesmo autores, os teores de Se são mais elevados nos produtos de origem animal, principalmente nos pescados, do que nos produtos de origem vegetal. Dessa forma, é importante o consumo de pescados e produtos de origem animal para que a dieta contenha os valores recomendados de Se.

2.3 O selênio e as plantas

O selênio não é considerado elemento essencial para a nutrição vegetal, pois, a planta consegue completar seu ciclo sem a sua presença (PILON-SMITS; QUINN, 2010). No entanto, ele é considerado elemento benéfico, pois, em pequenas quantidades, uma planta nutrida com selênio, mesmo em baixas concentrações, pode aumentar seu crescimento (BOLDRIN et al., 2012).

Contudo, há certa discordância sobre a essencialidade de selênio no metabolismo das plantas (ZHU et al., 2009; SMITH; WATKINSON, 1984). Há informações afirmando que o Se atua no metabolismo das plantas de brássicas, aumentando em até 43% a produção de sementes. Esse aumento na produção de sementes é atribuído ao aumento da respiração de folhas e flores (LYONS et al., 2009). De acordo com Hou et al. (1994) e Xue et al. (1993), o selênio também está presente na glutathione peroxidase em espécies de plantas superiores, tais como trigo, milho, uvas, soja e alho desempenhando papel de antioxidação, semelhante ao que ocorre em humanos e animais. E, ainda, o selênio pode estimular o crescimento das mudas dessas plantas.

A castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa*) é uma árvore de grande porte, pertencente à família Lecythidaceae, espécie nativa da região norte do Brasil, cujos frutos podem apresentar altos teores de selênio. Em estudo realizado com

amostras de castanhas das regiões do Acre, Rondônia, Belém e Manaus, Chang et al. (1995) verificaram teores de selênio variando de 0,03 a 512 mg kg⁻¹ na massa fresca. Essa espécie vegetal está entre aquelas que acumulam a maior quantidade de Se em seus frutos.

No Brasil, apesar de existirem grandes centros de pesquisas voltados para a área de fisiologia e nutrição de plantas, ainda são poucos os estudos que fornecem dados sobre a interação planta e Se (BOLDRIN et al., 2012; BOLDRIN et al., 2013; RAMOS et al., 2011; RAMOS et al., 2012). Esses estudos são pioneiros e alertam para a importância de se conhecer os teores e o comportamento de Se no solo e na planta, visando, com isso, a aumentar os teores desse elemento nos alimentos e forrageiras, reduzindo, assim, os riscos de deficiência por esse elemento no organismo humano e animal.

Em razão da capacidade que a planta tem de absorver Se e armazenar em sua biomassa, a biofortificação agrônômica de plantas com esse elemento possui grande potencial. Essa técnica consiste na aplicação do melhoramento genético visando a aumentar o teor de nutrientes e vitaminas nas partes comestíveis das plantas, ou ainda, da aplicação de Se ao solo cultivado (LYONS et al., 2005; MORAIS et al., 2012; RAMOS et al., 2011).

Em estudos com cultivares de alface, a aplicação de selenato se mostrou eficiente para a biofortificação dessa planta com Se e aumentou o teor de enxofre na parte aérea, enquanto que a aplicação de selenito mostrou ser mais tóxico do que selenato à planta e contribuiu para a redução de fósforo na parte aérea. Observou-se também que, tanto selenato quanto selenito, reduziram os teores de micronutrientes na parte aérea da planta de alface. Quanto à produção de matéria seca, pequena variação foi observada para a aplicação de ambas as formas para as cultivares testadas (RAMOS et al., 2011).

Os teores de Se nos produtos agrícolas (e.g., alimentos) dependem dos seus teores no solo, da biodisponibilidade e também do genótipo do vegetal

influenciando na capacidade de absorção desse elemento (LYONS et al., 2005). Por outro lado, deve-se tomar o devido cuidado ao se cultivar solos com teores elevados de Se ou mesmo da sua adição de forma indiscriminada ao solo. Sabe-se que o limite entre a deficiência e a toxidez desse elemento a seres humanos e animais é bastante estreito (FORDYCE, 2007).

A fitodisponibilidade de Se em solos depende, principalmente, de dois fatores: do pH e da umidade do solo, aos quais afetam o potencial redox. Em condições de pH próximos da neutralidade, prevalece, preferencialmente SeO_4^{2-} (ânion selenato), sendo essa espécie muito móvel no solo. Em solos ácidos, prevalecem o ânion selenito (SeO_3^{2-}), o qual tem pouca mobilidade no solo em função da sua forte interação com os colóides do solo, principalmente com os óxidos. Quanto à umidade, o elemento é mais disponível para as plantas sob condições de baixa precipitação em função da alta mobilidade do ânion selenato nas condições de pH de solos cultivados (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). A presença de ânions competidores, como fosfato, também pode interferir na mobilidade e disponibilidade de Se no solo (NAKAMARU; SEKINE, 2008; NAKAMARU; TAGAMI; UCHIDA, 2006). Com isso, pode-se inferir que a disponibilidade de Se no solo e a sua transferência para a planta pode ser afetada pelo manejo do solo, por meio das práticas de irrigação, aração, calagem, adubação, entre outras.

2.4 Teor de selênio no solo

Nos solos de todo o mundo são estimados teores médios de Se variando entre 0,05 a 1,5 mg kg⁻¹ (KABATTA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). Esse teor varia muito de acordo com o tipo de solo e também com a riqueza em Se do material que lhe deu origem. No entanto, nos solos de clima tropical, onde o intemperismo é mais intenso e solo de origem de rochas sedimentares, os teores

de selênio são muito baixos (COMBS, 2001; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

No Brasil, ainda são poucos os estudos de teor e comportamento de selênio em solos (ABREU et al., 2011; CARVALHO, 2011; GABOS; ALLEONI; ABREU, 2014; GABOS; GOLDBERG; ABREU, 2014; MOUTA et al., 2008). Dentre esses estudos, Gabos, Alleoni e Abreu (2014) estudando solos nativos do Estado de São Paulo, formados por diferentes materiais de origem, encontraram teores totais de Se variando de $< 0,089$ a $1,612 \text{ mg kg}^{-1}$ (média = $0,191 \text{ mg kg}^{-1}$). Esses autores verificaram ainda que, em 50 % das amostras de solos, não foi possível determinar o teor de Se, em razão de estar abaixo do limite de detecção do aparelho analítico empregado ($0,089 \text{ mg kg}^{-1}$). Das amostras analisadas, 75 % tiveram teores inferiores a $0,223 \text{ mg kg}^{-1}$. Em outro estudo brasileiro, avaliando o teor de Se em solos do Cerrado brasileiro, Carvalho (2011) encontrou valores variando de < 21 a $81 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$. De acordo com o exposto, constata-se que os teores de Se nos solos brasileiros são baixos, possuindo baixa disponibilidade desse elemento para as plantas.

Em 21 tipos diferentes de solos chineses, An Tan et al. (2002) encontraram teores médios de selênio para 156 solos nativos igual a $0,206 \text{ mg kg}^{-1}$ e $0,269 \text{ mg kg}^{-1}$ para 198 amostras de solos cultivados. O teor médio de Se encontrado por esses autores para todos os solos avaliados foi de $0,239 \text{ mg kg}^{-1}$. Ainda no trabalho de An Tan et al. (2002) foi verificado também o teor de Se solúvel em água, o qual foi da ordem de $6,4 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$. Neste trabalho, os autores não abordaram a diferença entre os teores de Se nos solos cultivados em relação aos seus teores em solos nativos. O teor de Se mais elevado em solos cultivados pode estar relacionado com a aplicação de fertilizantes. Os fertilizantes fosfatados podem conter quantidades variáveis de selênio, dependendo da rocha matriz, podendo chegar a apresentar até 300 mg kg^{-1} (FORDYCE, 2007).

Uma medida que poderia ser tomada no Brasil, visando ao aumento do teor de Se no solo, seria a criação de uma norma estabelecendo as quantidades de Se que poderiam ser adicionadas aos principais fertilizantes comercializados no país. Essas quantidades poderiam ser estabelecidas de acordo com estudos de adsorção de selênio no solo, taxa de transferência para a planta e nos valores orientadores de qualidade do solo e da água definidos pelo (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2009). Também, para definir possíveis valores de Se para serem futuramente adicionados aos fertilizantes, precisa-se estar atento quanto às concentrações que poderiam ser tóxicas para os seres humanos, já que o limite entre a deficiência e a toxidez para o Se é muito estreito.

2.5 Isotermas de Langmuir e de Freundlich

Uma isoterma de adsorção é uma equação matemática usada para descrever a relação entre a concentração (ou atividade) de equilíbrio de um determinado elemento e a quantidade adsorvida desse elemento na superfície, a uma temperatura constante (SPARKS, 2003).

A adsorção pode ser descrita por quatro tipos de isotermas (S, L, H, e C). A isoterma do tipo S (S = Sigmoidal), inicialmente, apresenta baixa inclinação, a qual aumenta com o incremento da concentração de equilíbrio e, após isso, diminui e tende a um patamar de adsorção constante nos maiores valores de concentração de equilíbrio (quando os sítios adsorventes livres são preenchidos). Esse tipo de isoterma indica que, em baixas concentrações, a superfície tem uma baixa afinidade adsorptiva, aumentando com a elevação da concentração. A isoterma tipo L (L = Langmuir) é caracterizada por uma alta afinidade do adsorvato pelo adsorvente que decresce, à medida que os sítios de adsorção vão sendo preenchidos, também, tendendo a atingir um patamar constante. O tipo H (H = High = alta) apresenta uma declividade muito acentuada no início da

isoterma, demonstrando uma alta afinidade entre o adsorvente e o adsorvato e, finalmente, o tipo C. Essa isoterma se caracteriza pela sua forma linear, ou seja, a relação entre a quantidade adsorvida do soluto e a quantidade remanescente na solução após o equilíbrio é constante para qualquer concentração (CASAGRANDE; SOARES, 2009; MEURER, 2012; SPARKS, 2003).

O modelo de Langmuir foi desenvolvido em 1918, para descrever a adsorção de gases em superfícies planas. Esse modelo é muito utilizado para descrever a adsorção específica de ânions em solos, especialmente o fósforo (MEURER, 2012). Em decorrência da equação do modelo de Langmuir ter sido desenvolvida teoricamente para estudar a adsorção de moléculas de gases em superfícies sólidas, suas preposições não são integralmente aplicáveis ao sistema solo. De acordo com Sparks (2003), o modelo de Langmuir se baseia em seis princípios: a) os íons são adsorvidos em camada única na superfície, ocorrendo adsorção máxima, assim que a superfície é preenchida; b) a adsorção ocorre em posições específicas, só existindo uma molécula por posição ou sítio; c) todas as posições ou sítios são idênticos e a superfície é homogênea; d) a energia de adsorção é constante em toda a superfície e independente da superfície coberta; e) as espécies adsorvidas não interagem; e f) o equilíbrio é atingido.

À semelhança do modelo de Langmuir, o modelo de Freundlich foi desenvolvido empiricamente para estudar a adsorção de gases em superfícies sólidas (SPARKS, 2003). Atualmente, esse modelo tem sido também amplamente utilizado para descrever a adsorção de íons e moléculas em superfícies diversas, como os solos (DICK et al., 2010; LI et al., 2015).

2.6 Adsorção de selênio em solos

Adsorção é definida como o acúmulo de uma substância ou de material numa interface entre a superfície sólida e a solução (SPARKS, 2003). A adsorção

pode incluir a remoção de moléculas do soluto (uma substância dissolvida em um solvente), a partir da solução e do solvente (fase contínua de uma solução, onde o soluto está dissolvido) a partir de superfície sólida, e a ligação da molécula de soluto à superfície. A adsorção não inclui precipitação ou polimerização. Adsorção, precipitação e a polimerização são todos exemplos de sorção, um termo geral utilizado quando o mecanismo de retenção numa superfície não é conhecido (SPARKS, 2003). Existem vários mecanismos de sorção que envolvem processos físicos e químicos que poderiam ocorrer em superfícies minerais do solo (SPARKS, 2003).

Há relatos, na literatura, da existência de uma grande quantidade de estudos de sorção de Se realizados com solos, em diversos países como China, Japão, Índia e Singapura (DILLON; DILLON, 1999; GOH; LIM, 2004; LI et al., 2015; NAKAMARU; SEKINE, 2008; NAKAMARU; TAGAMI; UCHIDA, 2006; NAKAMARU; TAGAMI; UCHIDA, 2005). No entanto, os estudos sobre o comportamento sortivo de Se em solos brasileiros são raros (ABREU et al., 2011; GABOS; GOLDBERG; ALLEONI, 2014; MOUTA et al., 2008). Sendo que, a maioria desses trabalhos foca na remediação de áreas contaminadas (MOUTA et al., 2008).

Apesar de todos os trabalhos com selênio acima citados abordarem a dinâmica/comportamento desse elemento no solo, notam-se grandes diferenças nas metodologias empregadas em cada estudo. Nesse sentido, a comparação entre esses trabalhos se torna complexa, muitas vezes inapropriada. Contudo, algumas informações podem ser usadas para exemplificar algumas situações pontuais.

Goh e Lim (2004), estudando a adsorção de selênio e arsênio em um solo tropical de Singapura, verificaram que as reações de adsorção entraram em equilíbrio após um tempo de 24 h. As quantidades de Se adsorvidas atingiram 75 % para a espécie selenito (Se IV) e 25 % para o selenato (Se VI). Em relação ao pH, esses autores verificaram que as quantidades de Se adsorvidas ao solo

diminuíram consideravelmente com o aumento do pH para as duas espécies de Se avaliadas. Em pH 3, as quantidades de Se adsorvidas foram de 83 % para Se IV e 46 % para Se VI, enquanto que, em pH 7 foram de 59 % para Se IV e 15 % para Se VI. De acordo com os autores deste trabalho, a variação da percentagem de Se adsorvida em relação ao aumento do pH foi atribuída à geração de cargas negativas nos colóides do solo, o que causou a repulsão dos ânions selenato e selenito, reduzindo, assim, a adsorção dessas duas espécies. Observou-se, ainda, no trabalho de Goh e Lim (2004) que a adsorção de Se (IV e VI) foi bastante afetada pela competição com fosfato. Em relação à presença do ânion sulfato, apenas a forma de Se (VI) teve sua adsorção reduzida.

As isotermas de Langmuir e Freundlich vêm sendo bastante usadas para modelar o comportamento adsorptivo de Se em solos (ABREU et al., 2011; GOH; LIM, 2004; LI et al., 2015; MOUTA et al., 2008). Vale ressaltar que tem sido verificado melhor ajuste para a equação de Freundlich nos estudos de adsorção de selênio empregando selenato, enquanto que, para selenito, a equação de Langmuir tem se mostrado mais adequada (ABREU et al., 2011; GOH; LIM, 2004; MOUTA et al., 2008).

O coeficiente de distribuição (K_d), que é calculado pela relação entre a concentração de um determinado elemento retida no solo em relação ao teor desse elemento na solução, é uma importante ferramenta usada para estimar a afinidade dos elementos químicos com os solos. Nakamaru, Takami e Uchida (2005) verificaram que o K_d variou de 12 a 1060 L kg⁻¹ para 58 amostras de solos japoneses para a adsorção de selenito, o que infere sobre a variabilidade dos solos quanto à capacidade de retenção do elemento. No Brasil, Abreu et al. (2011) encontraram valores médios de K_d variando de 2,2 a 20,8 L kg⁻¹ para solos da camada de 0 a 20 cm do Bioma Cerrado para a adsorção de selenato. Ainda neste estudo, os autores verificaram uma maior capacidade de adsorção de Se para Latossolo vermelho, Latossolo amarelo e Latossolo vermelho-amarelo. Esse

resultado foi atribuído aos maiores teores de argilas silicatadas e de óxidos de alumínio presentes nesses solos. Outro parâmetro que influenciou a adsorção de Se, nesses solos, foi o teor de matéria orgânica do solo (MOS). Menor adsorção de Se foi verificado para a superfície dos solos (0 a 20 cm), onde o teor de MOS foi maior do que em subsuperfície (80 a 100 cm). Tal fato foi atribuído à capacidade da MOS neutralizar parte das cargas positivas em solos oxídicos, diminuindo, assim, a interação entre os óxidos e o Se.

Por fim, em solos do Estado de São Paulo, Mouta et al. (2008) verificaram, dentre vários solos avaliados, que o Latossolo Vermelho-amarelo e o Latossolo vermelho-acriférico possuem grande potencial de adsorção de Se.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Locais de amostragem e caracterização dos solos

As amostras de solos utilizadas para a realização deste trabalho foram coletadas em áreas cultivadas e matas nativas da fazenda Água Limpa, localizada no município de Nova Ubiratã, região do Cerrado brasileiro, Estado do Mato Grosso (Figura 1).

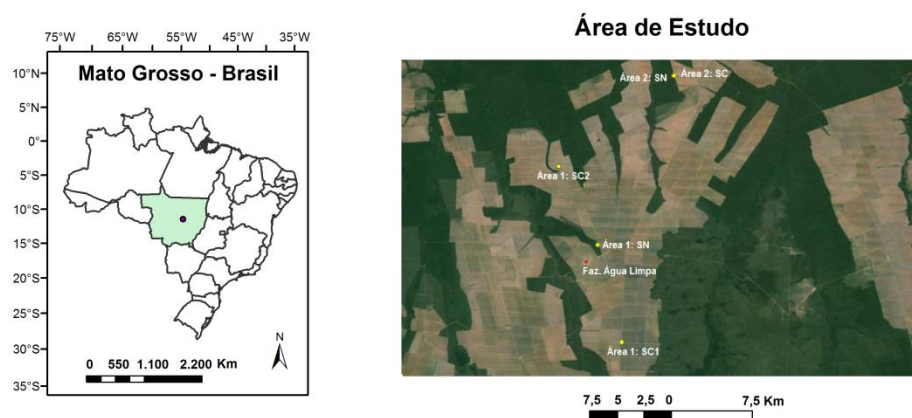


Figura 1 Locais de coleta dos solos na Fazenda Água Limpa, localizada no município de Nova Ubiratã, Mato Grosso, Brasil

Coletaram-se, na camada de 0 a 20 cm de profundidade, três solos agrícolas em duas áreas distintas (áreas 1 e 2) que vêm sendo cultivadas com diferentes culturas há alguns anos. Visando a avaliar o efeito do cultivo sobre a adsorção e dessorção de selênio, próximo a cada solo cultivado, foi coletada também uma amostra de um solo não cultivado, o qual foi amostrado sob vegetação nativa típica e foi usado, neste trabalho, como referência. Assim, neste estudo, avaliaram-se um total de cinco solos, sendo três solos cultivados e dois não cultivados e usados como referência visando a avaliar o efeito do manejo/cultivo do solo sobre a capacidade de adsorção e dessorção de Se. As coordenadas, bem como o histórico de uso dos solos avaliados encontram-se na tabela 2.

Todas as amostras foram conduzidas para o Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras, Lavras, Minas Gerais. Em seguida, as amostras foram destorroadas, peneiradas e secas em condições ambiente para a obtenção da Terra Fina Seca ao Ar (TFSA), as quais foram empregadas nos estudos deste trabalho.

Tabela 2 Informações das áreas onde foram coletados os solos utilizados no trabalho

Identificação	Coordenadas geográficas		Histórico de uso
Área 1 SC 1	13°28'41.0"S	54°43'55.7"O	Solo cultivado há 15 anos
Área 1 SC 2	13°20'21.2"S	54°45'52.6"O	Solo cultivado há 10 anos
Área 2 SC	13°14'41.7"S	54°39'01.5"O	Solo cultivado há 3 anos
Área 1 SN	13°23'32.2"S	54°44'39.8"O	Solos não cultivados
Área 2 SN	13°14'43.3"S	54°39'06.2"O	

3.1.1 Caracterização química: análises de fertilidade, textural, óxidos totais e ferro e alumínio pedogênicos

As análises físicas e de fertilidade dos solos foram feitas conforme as recomendações da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, 1997) e estão apresentadas na tabela 3.

Todas as análises foram feitas empregando-se terra fina seca ao ar (TFSA), exceto os teores de ferro e alumínio pedogênicos, determinados na fração argila. A textura dos solos foi determinada, usando-se NaOH como agente dispersante. As frações argila e silte foram determinadas pelo método do hidrômetro e a fração areia, por peneiramento. Foram determinados o pH em água com uma relação solo:água de 1:2,5. A matéria orgânica (MO) foi determinada pela oxidação com $K_2Cr_2O_7$ seguida da titulação com sulfato ferroso amoniacal. Os cátions trocáveis (Ca^{2+} , Mg^{2+} e Al^{3+}) foram extraídos com solução KCl 1,0 mol L^{-1} . O Al^{3+} foi medido pela titulação com NaOH, e Ca^{2+} e Mg^{2+} por espectrometria de absorção atômica. O fósforo (P), potássio (K) e os micronutrientes (Zn, Fe, Mn e Cu) disponíveis foram extraídos com solução Mehlich I. O P e o K foram determinados por colorimetria e fotometria de chama, respectivamente. Zinco, ferro, manganês e cobre foram determinados por espectrometria de absorção

atômica. O enxofre (S) foi determinado por turbidimetria. A determinação do boro foi feita colorimetricamente pelo método da curcumina. A acidez potencial (H + Al) foi estimada, indiretamente, através do pH SMP.

Com os resultados obtidos nas análises do complexo sortivo, foram calculadas a soma de bases trocáveis (SB), a capacidade de troca catiônica a pH 7 (T), a capacidade de troca catiônica efetiva (t) e as saturações por base (V) e por Al (m).

Além das caracterizações de fertilidade e granulométrica, os solos foram submetidos à análise de ataque sulfúrico, onde realizaram-se determinações de Si, Fe, Ti, Al e P totais, após tratamento da TFSA com H_2SO_4 na relação 1:1 (v/v) (VETTORI, 1969). Calculou-se também as relações moleculares de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$, Ki (Si/Al) e Kr (Si/(Al + Fe)).

Os teores de ferro e alumínio pedogênicos foram determinados na fração argila. Para isso, quantidade suficiente de TFSA foi agitada com solução de NaOH $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ como agente dispersante. A fração areia foi separada por peneiramento e as frações silte e argila foram separadas por sedimentação com base na lei de Stokes (GEE; BAUDER, 1986). Durante o período de coleta da argila, usou-se solução de carbonato de sódio (Na_2CO_3) com pH igual a 10 como agente dispersante para completar o volume da proveta. A floculação da argila foi realizada com o abaixamento do pH da suspensão para 4,0 utilizando solução de HCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida, após eliminação do excesso de água, o material foi seco em estufa de ventilação forçada a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ até peso constante (JACKSON, 1979).

A determinação de formas cristalinas de alumínio e ferro na fração argila foi realizada conforme Melo et al. (2001). Para isso, pesaram-se 2,5 g de argila, os quais foram colocados em tubo de centrifuga de vidro com capacidade de 100 mL, adicionaram-se 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. A mistura

foi mantida em banho-maria por 30 minutos a 70 °C em agitação contínua, sendo que, após os 15 minutos iniciais, adicionou-se outra porção de 1,0 g de ditionito. O procedimento foi repetido por quatro vezes. Logo após, centrifugou-se a suspensão sendo acondicionada em balão volumétrico de 250 mL, completando o seu volume ao final com água deionizada.

Para a determinação de formas amorfas de alumínio e ferro na fração argila (MCKEAGUE, 1978), pesou-se 0,4 g de argila, colocou-se em tubo de centrífuga de vidro com capacidade de 15 mL e adicionaram-se 10 mL de solução de oxalato de amônio 0,2 mol L⁻¹ com o pH ajustado em 3,0, com solução 0,2 mol L⁻¹ de HCl. As amostras foram agitadas em agitador horizontal por 2 horas. Em seguida, centrifugou-se a suspensão e recolheu-se o sobrenadante em frascos para determinar os teores de alumínio e ferro. Todo o procedimento foi realizado ao abrigo da luz, para evitar a fotodegradação do reagente.

Os teores de alumínio e ferro, tanto amorfos quanto cristalinos, foram determinados por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente acoplado (ICP-OES).

3.1.2 Caracterização mineralógica dos solos

A identificação dos principais minerais presentes nas amostras de solo usadas neste estudo foi realizada com o auxílio da análise de difração de raios-X (DRX) na linha de luz XRD1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), localizado na cidade de Campinas, São Paulo, Brasil. Para isso, amostras de solo natural (TFSA) foram maceradas, peneiradas (< 50 µm) e colocadas em capilares de vidro, os quais foram expostos à radiação, usando os seguintes parâmetros: intervalo de varredura variando de 5 a 45 °2θ com energia de 12 keV (λ = 1,033 Å). Para a identificação dos minerais, calculou-se o espaçamento d usando a lei

de Bragg, os quais foram comparados a dados mineralógicos disponíveis em: <http://webmineral.com>. Utilizou-se também o manual de Resende et al. (2005).

3.2 Experimento de adsorção e dessorção de selênio

O experimento de adsorção de selênio (Se) foi realizado em batelada (tipo batch de laboratório), empregando-se TFSA, numa relação solo :solução de 1:10. Para isso, pesaram-se 2,0 g de solo, os quais foram colocados em tubos de centrífuga de 50 mL. Nesses tubos, adicionaram-se 20 mL de solução eletrolítica-suporte $0,015 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto de sódio (NaCl), contendo as seguintes concentrações de Se, na forma de selenato de sódio (Na_2SeO_4): 0; 25; 50; 100; 200; 400; 800; 1200; 1600; e $2000 \mu\text{g L}^{-1}$. O pH das soluções contendo o Se foi ajustado para 5,5 com a adição de ácido clorídrico (HCl) ou hidróxido de sódio (NaOH), ambos a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Após a adição das soluções com Se, as amostras reagiram por 72 h, intercalando 12 h de agitação com 12 h de repouso. Ressalta-se que o tempo de 72 h é suficiente para que a reação entre o adsorvato e o adsorvente entre em equilíbrio conforme estudo de Abreu et al. (2011). As agitações foram realizadas a 120 rpm em agitador horizontal em temperatura ambiente. Após as 72 h de reação, as amostras foram centrifugadas a 3.500 rpm por 20 min, para a obtenção do sobrenadante límpido, no qual foi realizada a leitura de Se.

A dessorção do Se foi obtida por adição de 20 mL de solução de NaCl $0,015 \text{ mol L}^{-1}$ ao solo remanescente do experimento de adsorção, agitando-se os frascos da mesma forma e tempo descritos na etapa da adsorção. Lembrando-se que o pH da solução eletrolítica foi previamente ajustado para 5,5 com solução de HCl ou NaOH, ambos a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Ao final do período de agitação, as amostras foram centrifugadas a 3500 rpm por 20 min e coletado o sobrenadante límpido para a realização da determinação de Se.

A quantidade de selênio adsorvida (mg kg^{-1}) no solo foi calculada de acordo com a equação 1, como segue:

$$Se_{\text{ads}} = \frac{(C_i - C_e) * V}{M_s} \quad (1)$$

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

Os dados de adsorção de Se foram ajustados às equações de Langmuir e Freundlich. O modelo de Langmuir permite estimar a capacidade máxima de adsorção (CMA) de um determinado elemento ou substância no solo. Esse modelo é comumente empregado em estudos de adsorção de fósforo (OLSEN; WATANABE, 1957), arsênio (ALTUNDOGAN et al., 2002; CAMPOS et al., 2007) e tem sido empregado também para selênio (ABREU et al., 2011; LI et al., 2015; MOUTA et al., 2008). A equação de Langmuir para a adsorção (Equação 2) e sua forma linearizada (Equação 3) são apresentadas a seguir:

$$q = \frac{K_L * C_e * b_{\text{máx}}}{1 + (K_L * C_e)} \quad (2)$$

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{K_L * b_{\text{máx}}} + \frac{C_e}{b_{\text{máx}}} \quad (3)$$

em que: q expressa a quantidade de Se adsorvida no solo (mg kg^{-1}); K_L , constante relacionada à força de ligação (L kg^{-1}); C_e , concentração de equilíbrio após 72 h de reação (mg L^{-1}) e $b_{\text{máx}}$, a CMA estimada pelo modelo (mg kg^{-1}).

Para se ajustar os dados de adsorção de selênio ao modelo de Langmuir, plotou-se a relação C_e/q em função da C_e e ajustou-se modelos lineares entre essas duas variáveis. Por meio da equação linear gerada, calcularam-se os parâmetros $b_{\text{máx}}$ e K_L . Em seguida, aplicou-se esses parâmetros na equação 2, calculando-se assim, a quantidade de selênio adsorvida fornecida pelo modelo.

Com os dados de adsorção de selênio fornecidos pelo modelo de Langmuir para cada ponto de C_e , construiu-se as isotermas, plotando-se a quantidade de Se adsorvida (mg kg^{-1}) no eixo das ordenadas e a concentração de equilíbrio (mg L^{-1}) no eixo das abscissas. Plotou-se, ainda, da mesma maneira, os dados de adsorção de Se obtidos experimentalmente no mesmo gráfico onde se plotaram as isotermas.

O ajuste dos dados experimentais ao modelo de Freundlich foi feito de forma semelhante ao descrito anteriormente para o modelo de Langmuir. Assim como acontece para o modelo de Langmuir, o modelo de Freundlich é amplamente empregado em estudos de adsorção de selênio (ABREU et al., 2011; MOUTA et al., 2008), selênio e arsênio (GOH; LIM, 2004) e fósforo (TOLNER; FÜLEKY, 1995) em solos. A equação de Freundlich bem como a sua forma linearizada são descritas abaixo (Equações 4 e 5):

$$q = K_f * C_e^{1/n} \quad (4)$$

$$\log q = \log K_f + (1/n) * \log C_e \quad (5)$$

em que: q expressa a quantidade de Se adsorvida no solo (mg kg^{-1}); C_e , a concentração de equilíbrio após 72 h de reação (mg L^{-1}); e, K_f e n são constantes de ajustes do modelo de Freundlich.

A quantidade de Se desorvido do solo (mg kg^{-1}), bem como a quantidade de Se efetivamente adsorvida no solo (mg kg^{-1}) foram calculadas. Essas duas variáveis fornecem informações importantes a respeito da afinidade entre o adsorvente e o adsorvato. A determinação analítica do Se foi feita, empregando-se um espectrofotômetro de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite (*AAAnalyst 800 Perkin Elmer*) e lâmpada EDL de Se.

3.3 Coeficiente de distribuição

Para medir a afinidade entre o Se e o solo, calculou-se, ainda, o coeficiente de distribuição (K_d) para cada concentração inicial empregada no estudo (Equação 6) (LI et al., 2015), e também, o K_d individual para cada solo, o qual foi obtido conforme descrito por Soares (2004). Os valores de K_d obtidos por meio desse método são empíricos, levando-se em consideração o trecho inicial e linear da isoterma de Freundlich. Assim, o K_d é o valor da tangente do ângulo formado entre a reta tangente ao trecho linear à isoterma de Freundlich e o eixo das abscissas.

Através do coeficiente de distribuição, pode-se inferir a respeito da capacidade de adsorção de um elemento no solo, bem como a sua mobilidade. A equação empregada para a obtenção do K_d para cada concentração de Se empregada no estudo é escrita da seguinte maneira (Equação 6):

$$K_d = \frac{S_{e_{\text{ads}}}}{C_e} \quad (6)$$

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

3.4 Cálculo do limite de detecção do aparelho

O limite de detecção (LD) de leitura de selênio para o aparelho foi calculado com base no desvio-padrão e na média de sete leituras da amostra em branco, considerando-se o valor t de Student para $n = 7$ (Equação 7) conforme proposto pela Associação Americana de Saúde Pública (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1998 apud CARVALHO, 2011):

$$LD = X + (t \times S) \quad (7)$$

em que: X é o teor médio de selênio em sete amostras branco; t, o valor de Student a 0,01 de probabilidade e n-1 graus de liberdade (para $n = 7$ e $\alpha = 0,01$, $t = 3,14$); e S, o desvio padrão das sete amostras em branco. Nessas condições, o valor do limite de detecção foi de $9,88\ \mu g\ L^{-1}$.

3.5 Análises estatísticas dos dados experimentais

Os dados obtidos foram analisados estatisticamente, usando o programa SISVAR (FERREIRA, 2011).

Para os teores de ferro e alumínio pedogênicos, realizou-se a ANOVA para as médias desses elementos para os cinco solos, as quais foram comparadas entre si pelo teste Scott Knott a 5 % de probabilidade ($p < 0,05$).

Empregou-se a análise de regressão linear para modelar a quantidade de Se desorvida e também a quantidade de Se efetivamente adsorvida em nível de 5 % de probabilidade.

Para o estudo do coeficiente de distribuição, realizou-se análise de variância (ANOVA) em esquema fatorial com 9 concentrações adicionadas empregadas na adsorção *versus* 5 solos, constituindo-se 45 tratamentos. O teste de médias Scott Knott foi empregado em nível de 5% de probabilidade.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterizações dos solos

4.1.1 Análise de fertilidade

A análise de fertilidade do solo é uma importante ferramenta para o manejo agrícola. Os parâmetros fornecidos pela análise de fertilidade possibilitam inferir sobre o manejo de uma determinada área, uma vez que, o manejo do solo, por meio do uso de insumos agrícolas, como a aplicação de corretivos de acidez, condicionadores químicos e fertilizantes alteram as características químicas do solo (CANTARUTTI et al., 2007).

As diferenças encontradas entre os solos cultivados e não cultivados, quanto aos parâmetros de fertilidade são bastante evidentes, conforme pode ser observado na tabela 3. Essas diferenças ficam ainda mais claras quando se observam os teores de fósforo disponível (P) dos solos cultivados, os quais são notadamente superiores aos valores apresentados pelos solos não cultivados.

Tabela 3 Atributos de fertilidade e textura dos solos estudados

Identificação	pH	K	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al	SB	T	V	m	MO
		----- cmol _c dm ⁻³ -----							----- % -----		
Solos cultivados											
Área 1 SC 1	5,4	0,2	2,9	0,5	0,2	4,3	3,6	7,8	45	5,4	2,9
Área 1 SC 2	5,7	0,2	2,9	0,6	0,2	4,6	3,6	8,2	44	4,1	3,1
Área 2 SC	5,6	0,1	2,3	0,6	0,1	2,9	2,9	5,8	50	3,4	2,6
Solos não cultivados											
Área 1 SN	5,4	0,1	0,3	0,2	0,9	5,6	0,6	6,2	9,1	61	2,9
Área 2 SN	4,7	0,1	0,3	0,1	1,0	4,0	0,5	4,5	10	69	2,1
	P	P-rem	S	Zn	Fe	Mn	Cu	B	Argila	Silte	Areia
		----- mg dm ⁻³ -----							----- % -----		
Solos cultivados											
Área 1 SC 1	32	18	18	3,7	58,2	12	1,0	0,5	38	2,0	60
Área 1 SC 2	17	16	5,1	1,0	137	12	0,6	0,1	44	1,0	55
Área 2 SC	18	34	2,9	0,7	150	8,3	0,2	0,1	13	2,0	85
Solos não cultivados											
Área 1 SN	2,0	13	4,0	0,5	76,6	1,8	0,1	0,4	45	10	45
Área 2 SN	2,3	27	5,5	0,4	277	2,1	0,1	0,1	16	3,0	81

4.1.2 Óxidos totais

A análise dos teores de óxidos obtidos pelo ataque sulfúrico apontou que os solos cultivados, em geral, apresentaram teores mais elevados dos óxidos SiO_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 e TiO_2 em relação aos seus respectivos solos não cultivados. Na interpretação dos valores Kr, verifica-se que os cinco solos apresentaram índices maiores do que 0,75, sugerindo que são solos caulíníticos (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, 2013) (Tabela 4).

Tabela 4 Atributos químicos dos solos obtidos com o ataque sulfúrico

Identificação	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	P_2O_5	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$	Ki	Kr
	----- % -----				mg kg ⁻¹			
Solos cultivados								
Área 1 SC 1	10	14	5,2	0,8	140	4,3	1,2	0,9
Área 1 SC 2	13	15	4,6	0,9	110	5,1	1,5	1,2
Área 2 SC	4,5	5,4	1,5	0,4	30	5,6	1,4	1,2
Solos não cultivados								
Área 1 SN	7,8	10	3,9	0,6	60	4,0	1,3	1,1
Área 2 SN	1,4	1,4	0,6	0,1	20	3,6	1,6	1,2

Os valores de Al_2O_3 assim como os de SiO_2 (Tabela 4) evidenciam o processo de dessilicação avançada nesses solos (BREEMEN; BUURMAN, 2002; RODRIGUES; KLAMT, 1978).

Observa-se que os teores de P_2O_5 são bastante baixos. Sendo que, para solos com textura argilosa e/ou com maior histórico de cultivo, os teores de P_2O_5 são ligeiramente superiores (Tabelas 2 e 3). Naturalmente, solos com maiores teores de argila possuem maior capacidade de adsorção de fósforo, em decorrência da grande afinidade existente entre esse elemento e os colóides do solo (BAHIA FILHO et al., 1983).

Os óxidos de Ti, apesar de serem encontrados em pequenas quantidades em solos do Cerrado, são importantes no solo, uma vez que podem adsorver e

reter ânions como o fosfato e arsenato (CABRERA; MADRID; ARAMBARRI, 1977; FORDHAM; NORRISH, 1983) e tendem a concentrar nos solos em pequenas quantidades como minerais pesados, além de serem herdados de rochas metamórficas e ígneas (KAMPF; CURI; MARQUES, 2009).

O principal óxido de alumínio em Latossolos é o mineral gibbsita, e, sua presença, está relacionada com o intenso intemperismo, favorecido pelas altas temperaturas e movimentação de água no solo, permitindo a remoção de sílica e bases do sistema (GHIDIN et al., 2006). Segundo Pedrotti et al. (2003), os óxidos de alumínio exercem maior influência nos atributos químicos do solo do que os óxidos de ferro. Os óxidos de alumínio formam espécies de baixa cristalinidade em solos, apresentando elevada área superficial específica, alto ponto de carga zero e carga superficial variável, o que confere a esses minerais uma capacidade altíssima para sorver metais e ânions orgânicos e inorgânicos no solo (KÄMPF; CURI; MARQUES, 2009). Os óxidos de ferro também apresentam notável influência nas propriedades físicas e químicas dos solos, devido aos seus variados graus de cristalinidade e por apresentarem cargas variáveis dependentes do pH do solo. Nos Latossolos, os óxidos de ferro estão presentes, principalmente nas formas dos minerais goethita e hematita (GHIDIN et al., 2006).

4.1.3 Ferro e alumínio pedogênicos

Os teores médios de ferro e alumínio extraídos por ditionito-citrato-bicarbonato (Al_{DCB} e Fe_{DCB}) e ferro e alumínio amorfos extraídos por oxalato de amônio (Al_{OA} e Fe_{OA}) diferiram estatisticamente para os cinco solos avaliados (Tabela 5). Os teores de Al_{OA} , Fe_{OA} e Fe_{DCB} estão de acordo com aqueles encontrados por Mouta et al. (2008) para Latossolos do Estado de São Paulo. O solo não cultivado da área 1 foi aquele que apresentou os menores teores de Al_{OA} , Fe_{OA} e Al_{DCB} . Possivelmente, os menores teores de ferro e alumínio amorfos,

nesse solo, se deva a menor influência de substâncias húmicas, interferindo na sua cristalização (ALLEONI et al., 2009).

Tabela 5 Teores de alumínio e ferro pedogênicos obtidos da fração argila dos solos pela extração com oxalato de amônio (OA) ou ditionito-citrato-bicarbonato (DCB)

Identificação	OA		DCB	
	Al	Fe	Al	Fe
----- g kg ⁻¹ -----				
Solos cultivados				
Área 1 SC 1	2,87 c	2,26 d	8,49 a	23,49 a
Área 1 SC 2	3,17 a	3,23 b	7,64 b	19,95 b
Área 2 SC	3,04 b	3,35 a	7,59 b	22,54 a
Solos não cultivados				
Área 1 SN	2,19 d	1,68 e	4,81 c	25,41 a
Área 2 SN	3,27 a	2,40 c	9,14 a	19,41 b

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

Vale ressaltar que formas de ferro e alumínio amorfas são aquelas encontradas na fração argila dos solos oriundos de minerais em formação, ou seja, ainda não atingiram maior grau de cristalinidade em razão do tempo insuficiente (KÄMPF; CURI; MARQUES, 2009).

De acordo com Inda Júnior e Kämpf (2003), o ferro extraído pela dissolução seletiva dos óxidos de ferro pedogênicos inclui óxidos cristalinos, óxidos de baixa cristalinidade e os não-cristalinos (e.g.: hematita, goethita, maghemita, lepidocrocita e ferrihidrita). Dessa forma, os valores de ferro e alumínio extraídos com DCB são superiores àqueles extraídos com oxalato de amônio. A extração dos óxidos de ferro pedogênicos possibilita estimar ainda, o teor de alumínio originado de substituições de ferro na estrutura do mineral (CURI, 1983). No caso do alumínio, essa interpretação pode ser afetada pela dissolução parcial de aluminossilicatos e óxidos de alumínio de baixa cristalinidade durante as extrações com DCB (CURI, 1983).

4.1.4 Mineralogia dos solos

Por meio da análise de DRX, constatou-se a presença de minerais silicatados e oxídicos para os solos não cultivados das duas áreas. Os principais minerais encontrados foram: caulinita, quartzo, gibbsita, goethita e hematita (Figura 2).

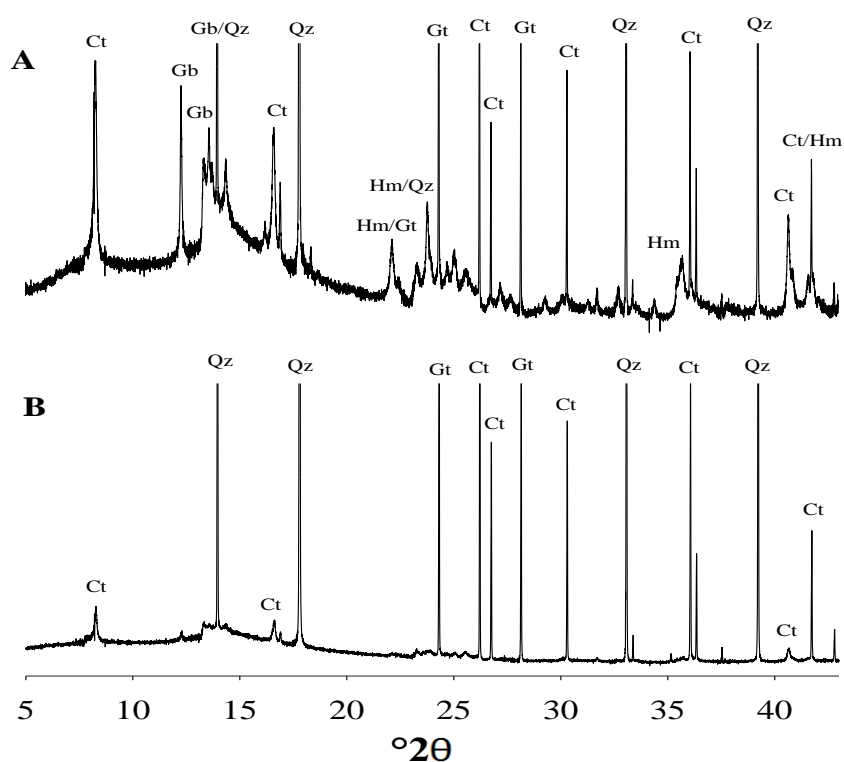


Figura 2 Difratomogramas de raios-X realizados na TFSA para os solos não cultivados das áreas 1 (A) e 2 (B). Ct = caulinita; Gt = goethita; Gb = gibbsita; Hm = hematita; Qz = quartzo

Os minerais identificados nos solos estudados, conforme análises de DRX, estão de acordo com o ambiente de formação deles. Vários autores relatam a presença de caulinita, gibbsita, goethita e hematita em solos com avançado grau

de intemperismo, que ocupam as partes altas de uma topossequência (CURI; FRANZMEIER, 1983; RESENDE, 1976). Além disso, o quartzo, por ser um mineral altamente resistente ao intemperismo e de baixa mobilidade, permanece no solo funcionando como diluente à atuação dos minerais mais ativos (KAMPF; CURI; MARQUES, 2009).

4.2 Adsorção e dessorção de selênio

Os ajustes dos dados de adsorção de selênio às equações linearizadas dos modelos de Langmuir e Freundlich encontram-se nas figuras 3 e 4, respectivamente. Comparando-se os valores do coeficiente de determinação (R^2) encontrados para os ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich, verifica-se que os valores obtidos para o modelo de Langmuir foram menores quando comparados aos coeficientes referentes ao ajuste dos dados ao modelo de Freundlich.

Ambos os modelos, Freundlich e Langmuir, foram inicialmente desenvolvidos para estudar a adsorção de gases em sólidos e, posteriormente, foram adaptadas para estudos de adsorção de espécies químicas em solos (TAN, 1998; SPARKS, 2003). Segundo Tan (1998), o modelo de Langmuir é mais adequado para a adsorção em monocamada, que é, geralmente, o caso de quimissorção, adsorção a partir da solução e de gases.

Melhores ajustes da equação de Freundlich em estudos de adsorção de selênio (Se), na forma aniônica selenato, têm sido relatados na literatura (ABREU, et al., 2011; GOH; LIM, 2004; LI et al., 2015), o que corrobora com os resultados encontrados no presente trabalho. Por outro lado, o modelo de Langmuir tem se ajustado melhor aos dados de adsorção de Se, quando este se encontra na forma de selenito (GOH; LIM, 2004; LI et al., 2015; MOUTA et al., 2008). No entanto, a comparação entre trabalhos deve ser feita com cautela, uma vez que os modelos

foram propostos para situações particulares, ou seja, para uma condição específica de temperatura, pH, entre outros fatores (SPOSITO, 1982).

Li et al. (2015), estudando a adsorção de selênio em solos da China, empregando baixas concentrações de selênio na forma de selenito (0,15; 0,38; 0,82; 1,58; 1,82 e 3,14 mg kg⁻¹), observaram que os dados se ajustaram bem ao modelo de Langmuir, quando descartaram a maior concentração usada em seu experimento (3,14 mg kg⁻¹). Nesse mesmo trabalho, os autores verificaram um bom ajuste do modelo de Freundlich aos mesmos dados experimentais. Apesar das concentrações de Se se assemelharem às daquelas deste estudo, ambos os experimentos foram realizados empregando diferentes metodologias, o que dificulta a comparação dos resultados obtidos.

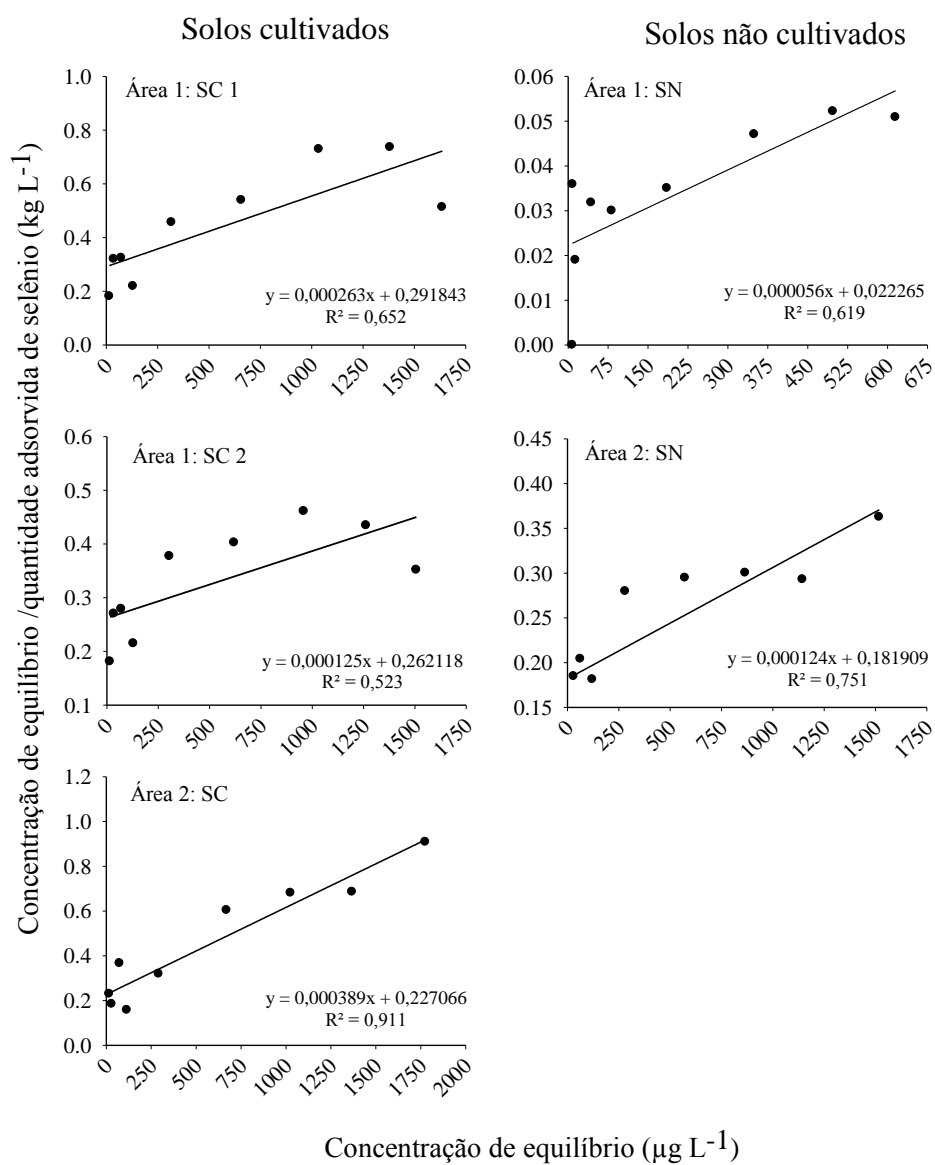


Figura 3 Linearizações da equação de Langmuir plotadas de acordo com os resultados de adsorção de selênio para os solos das áreas estudadas

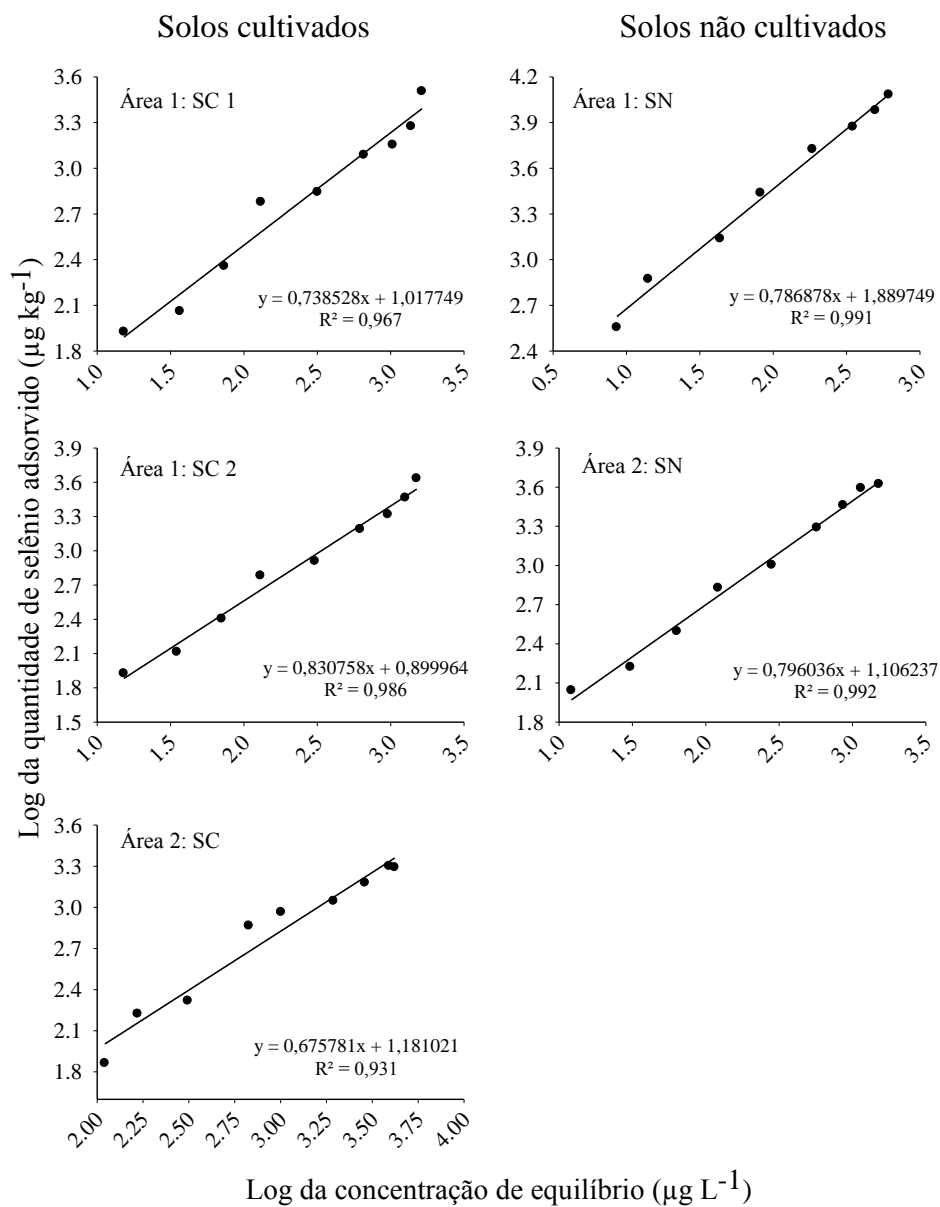


Figura 4 Linearizações da equação de Freundlich plotadas a partir dos resultados de adsorção de selênio para os solos das áreas estudadas

Dentre os solos estudados, a capacidade máxima de adsorção (CMA) de Se, estimada pela equação de Langmuir, variou de 2,571 a 17,857 mg kg⁻¹. Os solos não cultivados apresentaram os maiores valores de CMA de Se (17,857 mg kg⁻¹ e 8,065 mg kg⁻¹ para as áreas 1 e 2, respectivamente) em relação aos solos cultivados (Tabela 6).

A maior CMA de Se verificada para os solos não cultivados em relação aos solos cultivados pode decorrer da maior disponibilidade de sítios sortivos livres para adsorver Se nesses solos. Ressalta-se que o manejo dos solos cultivados, por meio das fertilizações, pode ter contribuído para a saturação parcial dos sítios de cargas positivas, sendo estas ocupadas, especialmente, com fosfatos e sulfatos, fazendo com que esses solos atingissem uma menor CMA de Se. Os teores de fósforo disponíveis mais elevados nos solos cultivados (Tabela 3) reforça essa teoria. O fosfato tem preferência de adsorção aos sítios com cargas positivas (NAKAMARU; SEKINE, 2008). O efeito de preenchimento de sítios de adsorção também foi observado em solos japoneses por Nakamaru, Tagami e Uchida (2006). À semelhança do fósforo e do sulfato, o selênio se apresenta na forma aniônica na solução do solo. Portanto, é válida a premissa de que essas espécies se interagem, competindo por sítios de cargas positivas no solo, interferindo no comportamento sortivo desses elementos.

A CMA de Se se relacionou com a elevação do teor de argila para todos os solos estudados (Tabela 3 e 5), exceto para o solo não cultivado da área 2. Esse solo apresenta baixo teor de argila (16 %), porém, elevada capacidade de adsorver Se. No caso específico do solo não cultivado da área 2, apesar dele apresentar baixo teor de argila, esse solo possui grande potencial de adsorção, uma vez que esse solo não recebeu fertilização, o que faz com que a maioria dos seus sítios sortivos estejam livres.

O solo não cultivado da área 2 é aquele com o menor valor de pH (Tabela 3). O menor valor de pH desse solo também pode ter contribuído para uma maior

CMA de Se, uma vez que o pH interfere no balanço de cargas elétricas. Desse modo, pH abaixo do ponto de carga zero predomina carga líquida positiva, as quais atraem ânions como o selenato, aumentando a capacidade sortiva desse solo.

Estudando solos da região do Cerrado, Abreu et al. (2011) também verificaram que a adsorção de Se aumentou com o teor de argila dos solos. A fração argila (granulometria < 0,002 mm) apresenta elevada área superficial específica quando comparada a outras frações do solo, devido a presença de diferentes espécies com diferentes graus de cristalinização. Quanto maior a área superficial, maior é a reatividade química, pois a área de contato também é maior (ALVES, 2002). Novais e Smyth (1999) afirmaram que o tipo e teor de argila, entre os vários atributos do solo, estão entre os principais fatores que podem influenciar a adsorção de fósforo.

Goh e Lim (2004) verificaram que o aumento do pH proporciona menor adsorção de Se em solos tropicais japoneses. Esse fato foi atribuído à geração de carga líquida negativa, em razão do fastamento do ponto de carga zero, quando se elevou gradativamente o pH dos solos estudados. O aumento de cargas líquidas repelem os ânions selenito e selenato, dificultando o processo de adsorção.

Tabela 6 Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para a adsorção de selênio nos solos

Identificação	Langmuir			Freundlich		
	$b_{\text{máx}}$ (mg kg ⁻¹)	K_L (L kg ⁻¹)	R^2	n	K_F (L kg ⁻¹)	R^2
Solos cultivados						
Área 1: SC 1	3,8	0,0009	0,652	1,35	10	0,967
Área 1: SC 2	8,0	0,0005	0,523	1,20	7,9	0,986
Área 2: SC	2,6	0,0017	0,911	1,48	15	0,931
Solos não cultivados						
Área 1: SN	18	0,0025	0,619	1,27	78	0,991
Área 2: SN	8,1	0,0007	0,751	1,26	13	0,992

Observando-se apenas os solos cultivados da área 1 com texturas semelhantes (SC 1 e SC 2, com 38 e 44 % de argila, respectivamente), nota-se que o SC 1 apresenta a menor CMA de Se. Isso pode ser atribuído ao maior tempo de manejo/cultivo desse solo (aproximadamente 15 anos) em relação ao SC 2 (aproximadamente 10 anos), segundo informações conseguidas pelo responsável pela fazenda (Tabela 2). A adição de corretivos, condicionadores de solo e adubos ao longo do tempo, principalmente os sulfatados e fosfatados, pode ter levado à saturação progressiva dos sítios de adsorção, principalmente daqueles oriundos de cargas positivas, geradas por oxi-hidróxidos de ferro e alumínio.

Após a adição do fertilizante ao solo, o mesmo pode seguir diversos caminhos, desde a perda por erosão, lixiviação, absorção e exportação pelas culturas ou ser adsorvido ao solo. Portanto, a saturação dos sítios de adsorção pode estar relacionada com o tempo e as quantidades de fertilizantes adicionadas ao solo. Todos esses fatores regidos pelo equilíbrio químico dinâmico entre a fase sólida e a solução do solo (LINDSAY, 1979).

Em relação aos teores de óxidos totais, comparativamente, os solos não cultivados apresentaram os menores teores de óxidos de SiO_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 e TiO_2 do que os seus respectivos solos cultivados (Tabela 4). Solos intemperizados, característicos da região do Cerrado, possuem maiores quantidades de óxidos, os quais são conhecidos pela sua grande capacidade de adsorver ânions (KER, 1997).

Quanto aos óxidos pedogênicos de ferro e alumínio, não foi possível estabelecer uma relação lógica entre esses óxidos e a CMA de Se. Estudando adsorção de Se em Latossolos, Mouta et al. (2008) também verificaram que a CMA de Se não se relacionou com os teores de óxidos pedogênicos.

As isotermas de adsorção evidenciaram incrementos decrescentes para a adsorção em todos os solos, à medida que se aumentaram as concentrações de Se adicionadas (Figura 5). Com a adição de baixas concentrações iniciais, obteve uma inclinação acentuada das isotermas e, à medida que se aumentou a

concentração inicial de Se, houve uma redução na inclinação das curvas, tendendo a um patamar máximo. Desse modo, as características das isotermas para os três solos podem ser caracterizadas como do tipo L (Figura 5). Esse tipo de isoterma se caracteriza por uma alta afinidade do adsorvato pelo adsorvente no início, decrescendo, à medida que os sítios de adsorção vão sendo ocupados (MEURER, 2012; SPARKS, 2003; SPOSITO, 1989).

Mouta et al. (2008) sugerem que a elevada inclinação inicial da isoterma está relacionada com a maior atividade de sítios de superfície, e, à medida que esses sítios são preenchidos, mecanismos não preferenciais podem agir no processo de adsorção. Esses mesmos autores, estudando a adsorção de Se na forma de selenito em Latossolos do Estado de São Paulo, verificaram que as isotermas tinham a forma do tipo L para oito diferentes Latossolos e do tipo C para dois Latossolos Vermelho-Amarelos. Vale ressaltar que as concentrações de Se empregadas por esses autores foram maiores do que as empregadas no presente trabalho, o que possibilitou visualizar, com maior clareza, a inclinação das isotermas.

Quando se compara a quantidade de Se adsorvido, em mg kg^{-1} (Figura 5), é notável a diferença dos solos não cultivados em relação aos cultivados, sendo que os não cultivados adsorveram maiores quantidades de Se, evidenciando uma grande capacidade desses solos em adsorver este elemento. A quantidade de selênio adsorvida pelo solo não cultivado da área 1 aproxima-se de 12 mg kg^{-1} . Esse valor é aproximadamente 2,7 vezes maior do que aquela alcançada pelo solo cultivado (Solo cultivado da área 2) que mais adsorveu Se na maior concentração adicionada (Figura 5).

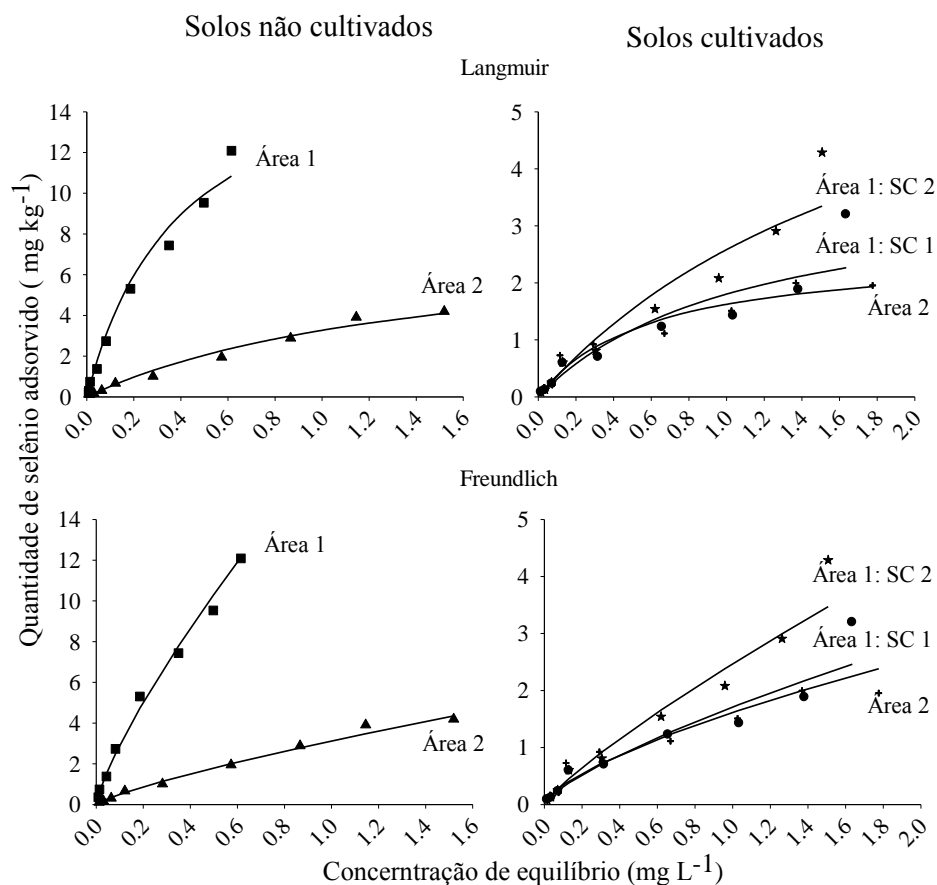


Figura 5 Relação entre as quantidades de selênio adsorvidas (mg kg^{-1}) para os solos não cultivados e cultivados em função de diferentes concentrações de equilíbrio do elemento (mg L^{-1}). Os pontos indicam dados obtidos experimentalmente, e as linhas, fornecidas pelos modelos de Langmuir e Freundlich

Para as menores quantidades de selênio adicionadas aos solos (0 ; 25 e $50 \mu\text{g L}^{-1}$) e, para todas as concentrações de selênio adicionadas ao solo cultivado da área 2, não foi possível detectar as quantidades de Se desorvidas em função da sua não detecção no aparelho (teores $< \text{LD}$). Em razão do baixo teor de argila, o solo cultivado da área 2 teve baixa capacidade de adsorção, o que implicou em

quantidade dessorvida ainda menor, inviabilizando a sua quantificação no aparelho utilizado para sua determinação.

Por meio do ajuste de regressão linear, percebe-se que a quantidade de Se dessorvida (mg kg^{-1}) acomplanhou linearmente o aumento da quantidade de Se adicionada (mg L^{-1}). As equações ajustadas apresentam coeficientes de determinação variando de 0,926 a 0,986 (Figura 6). O solo não cultivado da área 1 foi o solo que apresentou a maior quantidade de Se dessorvida entre os quatro solos avaliados.

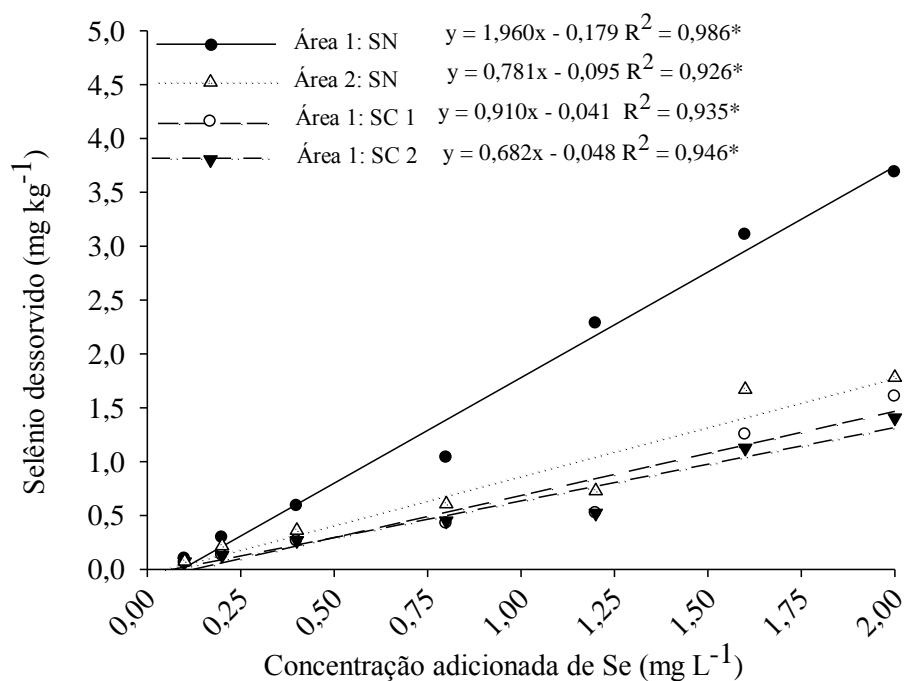


Figura 6 Selênio dessorvido em relação às concentrações do elemento adicionadas para a adsorção. *Significativo a 5 % de probabilidade pelo ajuste do modelo de regressão linear

Ressalta-se que a quantidade de Se dessorvida (mg kg^{-1}) para cada solo deve ser interpretada, levando-se em consideração as quantidades de Se adsorvidas (mg kg^{-1}). Desse modo, a quantidade de Se dessorvida não se torna um bom parâmetro para avaliar a atração entre o solo e o Se. Nesse contexto, a quantidade de Se efetivamente adsorvida (mg kg^{-1}) determinada após descontar a quantidade de Se dessorvida possibilita inferir sobre a capacidade de cada solo em manter o Se ligado aos sítios sortivos.

A análise de regressão linear permitiu equacionar a quantidade de Se efetivamente adsorvida com a concentração adicionada ao solo (Figura 7). As equações geradas para todos os solos estimaram, com boa precisão, a quantidade de Se adsorvido com coeficientes de determinação (R^2), variando de 0,725 a 0,987.

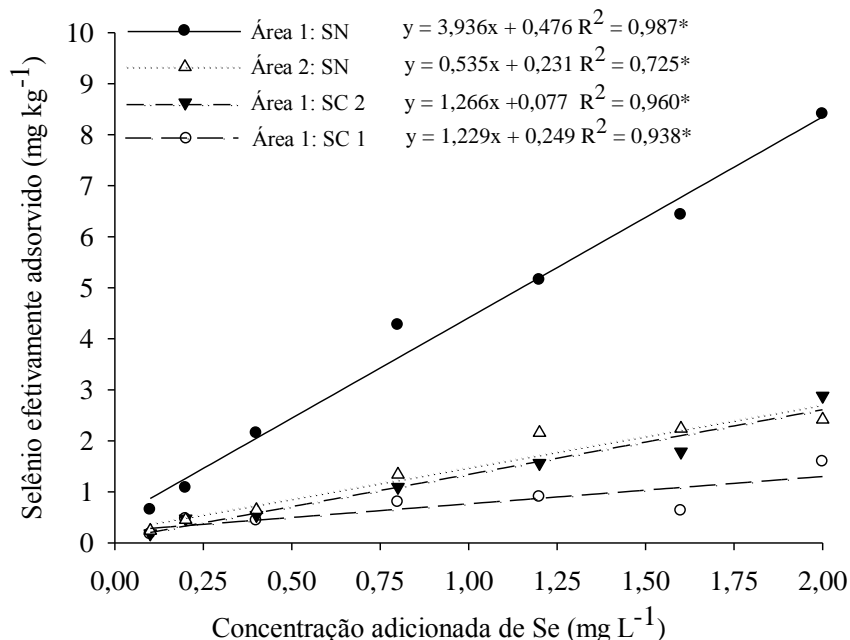


Figura 7 Quantidade de selênio efetivamente adsorvida em função da quantidade do elemento adicionada ao solo. *Significativo a 5 % de probabilidade pelo ajuste do modelo de regressão linear

De modo geral, houve incremento positivo na quantidade de Se efetivamente adsorvida com o aumento da quantidade do elemento adicionada aos solos (Figura 7). O solo não cultivado da área 1 foi o que apresentou a maior quantidade de Se efetivamente adsorvida. Constata-se assim, que esse solo adsorveu maior quantidade de Se ao passo que desorveu pouco, ficando grande parte desse elemento retida no solo. Por outro lado, o solo com a menor quantidade de Se efetivamente adsorvida foi o solo da área 1 SC 1.

A enorme discrepância na capacidade de adsorção efetiva de Se do solo não cultivado da área 1 diante dos outros solos (Figura 7) deve-se ao fato desse solo apresentar maior teor de argila (45 % de argila), menor P-remanescente (13,33 mg dm⁻³) e menor teor de fósforo disponível (2 mg dm⁻³) (Tabela 2). Vale

ressaltar que esse solo se encontra sob mata nativa, com menor interferência antrópica. Desse modo, esse solo não recebe fertilizações minerais, comumente empregadas em solos agrícolas. Com isso, esse solo possui maior número de sítios sortivos livres para adsorver o Se.

Existem normas brasileiras que estipulam teores de vários elementos químicos, presentes nos solos, que podem ser considerados normais ou danosos, ou seja, com potenciais riscos ambientais no solo (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2014; CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2009). A legislação brasileira estabelece que o valor de prevenção para o teor total de Se no solo é de 5 mg kg^{-1} (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2009). Assim, observando as concentrações (mg kg^{-1}) do Se efetivamente retido no solo (Figura 7), nota-se que apenas no solo não cultivado da área 1, as concentrações adicionadas nesse experimento poderiam acarretar um aporte final que ultrapasse o valor de prevenção para Se, de 5 mg kg^{-1} . Isso também apenas com as últimas concentrações adicionadas.

4.3 Coeficiente de distribuição de selênio nos solos estudados

O coeficiente de distribuição (K_d) decresceu com o aumento da concentração de selênio adicionada (C_i) para todos os solos. Os valores de K_d , deste estudo, variaram de 1,10 a $52,8 \text{ kg L}^{-1}$, sendo que, no geral, os valores de K_d diminuiriam, à medida que aumentaram as concentrações iniciais adicionadas de Se, para todos os solos estudados (Tabela 7).

Os maiores valores de K_d encontrados para as menores C_i podem ser explicados, em razão da maior afinidade entre o Se e a fase sólida do solo e também em decorrência do grande número de sítios de adsorção livres para ocorrência do fenômeno de sorção. Vale lembrar que, quanto maior a concentração do adsorvato na concentração de equilíbrio (C_e), menor é o valor de

K_d para uma mesma C_i , uma vez que, são inversamente proporcionais. Por outro lado, com o aumento gradativo da C_i , ocorre a saturação parcial dos sítios de adsorção, diminuindo, assim, o valor da quantidade adsorvida, fazendo com que a quantidade de Se seja maior na C_e , contribuindo, dessa forma, para um menor valor de K_d .

No geral, os valores de K_d foram maiores para os solos não cultivados quando comparados com os solos cultivados, inclusive observando-se apenas o K_d geral do solo, o qual foi calculado conforme Soares (2004). Destaque com relação ao K_d é dado ao solo não cultivado da área 1, o qual apresentou os maiores valores de K_d de todos os solos analisados (Tabela 7).

Segundo Fontes e Alleoni (2006), o K_d está relacionado com a afinidade entre os elementos químicos e a fase sólida do solo. Sabendo-se disso, o maior valor de K_d encontrado para o solo não cultivado da área 1 pode ser explicado pela grande afinidade do Se pelos constituintes da fase sólida desse solo, pelo fato de ele apresentar, além de teores consideráveis de argila (45 %), o menor teor de P disponível (2 mg dm^{-3}) (Tabela 2). De acordo com autores japoneses (NAKAMARU; SEKINE, 2008), o fósforo compete pelos sítios de adsorção com o Se, fazendo com que menores quantidades de Se sejam adsorvidas, permanecendo esse elemento em solução.

Tabela 7 Coeficiente de distribuição (K_d) em litros por quilogramas ($L\ kg^{-1}$) em função da concentração inicial ($\mu g\ L^{-1}$) empregada no estudo de adsorção de selênio

Identificação	Concentração inicial ($\mu g\ L^{-1}$)									K_d do solo*
	25	50	100	200	400	800	1200	1600	2000	
Solos cultivados										
Área 1 SC 1	5,53 cA	3,13 cB	3,09 cB	4,58 bA	2,19 bB	1,86 bB	1,37 bB	1,36 cB	1,95 bB	1,81
Área 1 SC 2	5,54 cA	3,71 cB	3,59 cB	4,66 bA	2,65 bB	2,49 bB	2,17 bB	2,30 cB	2,84 bB	2,74
Área 2 SC	4,43 cA	5,44 bA	2,75 cB	6,37 bA	3,17 bB	1,66 bC	1,47 bC	1,46 cC	1,10 bC	2,01
Solos não cultivados										
Área 1 SN	43,9 aB	41,9 aC	52,8 aA	31,5 aE	33,3 aD	28,6 aF	21,3 aG	19,2 aG	19,7 aG	25,2
Área 2 SN	9,10 bA	5,42 bB	4,91 bB	5,52 bB	3,58 bC	3,40 bC	3,33 bC	3,42 bC	2,76 bC	3,73

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

* Valor único de K_d do solo, calculado pela porção linear da isoterma de Freundlich, conforme Soares (2004)

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Devido à insubstituível presença do Se na manutenção da sanidade humana e animal, esse elemento está sendo amplamente estudado em várias partes do mundo. No Brasil, os estudos com o Se vêm ganhando destaque nas últimas décadas, visto o crescente número de trabalhos nessa linha de pesquisa. No entanto, ainda existem poucos estudos com esse importante elemento em relação ao seu comportamento sortivo em solos brasileiros. Vale ressaltar que, estudos dessa natureza em agroecossistemas brasileiros são relevantes visando a estimar o potencial de transferência de Se do solo para as plantas/alimentos.

O comportamento sortivo de Se diferenciado entre os solos não cultivados e cultivados evidencia que, visando a um programa de biofortificação, no futuro, o manejo quanto à adição de Se deverá ser feito de forma diferente, de acordo com o histórico do solo. Nesse contexto e supondo-se o cultivo de plantas nos solos cultivados e não cultivados, avaliados neste trabalho, ressalta-se que pode -se atingir um nível adequado de Se, nas plantas, nos solos já cultivados/manejados há alguns anos, aplicando-se uma dose menor de Se. Isso se deve ao fato da transferência desse elemento do solo para a planta (disponibilidade) ser mais facilitada (menor capacidade de retenção), quando comparados com o cultivo de solos recentemente incorporados ao processo produtivo.

Diante da carência de conhecimentos sobre o comportamento sortivo de Se em agroecossistemas brasileiros, esse trabalho, o qual foi desenvolvido com alguns solos cultivados e não cultivados sob Cerrado, contribuirá com mais informações sobre o potencial de adsorção e dessorção de Se e poderá ser tomado como base para estudos posteriores nesse campo do conhecimento.

6 CONCLUSÕES

A isoterma de Freundlich é a mais indicada para modelar os dados de adsorção de Se para os solos estudados, uma vez que obtiveram-se os maiores coeficientes de determinação (R^2) na linearização desse modelo, em comparação ao modelo de Langmuir.

Os solos não cultivados adsorvem mais selênio que os solos cultivados. Isso se deve ao fato de os solos cultivados receberem o manejo, ao longo dos anos, com a aplicação de fertilizantes, o que aumenta a ocupação dos sítios de adsorção com outros elementos, como o enxofre e o fósforo.

Os valores do coeficiente de distribuição (K_d) ou afinidade do Se pelos solos foram maiores para os solos não cultivados e decresceram com o aumento da quantidade de selênio adicionada para todos os solos.

REFERÊNCIAS

- ABREU, L. B. et al. Sorção de selênio em solos do bioma cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do solo**, Viçosa, v. 35, n. 6, p. 1995–2003, Nov./Dez. 2011.
- AN TAN, J. et al. Selenium in soil and endemic diseases in China. **The Science of the Total Environmental**, Bejin, v. 284, p. 227–235, Aug. 2002.
- ALLEONI, L. R. F. et al. Química dos solos altamente intemperizados. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. **Química e mineralogia do solo**: volume 2. Viçosa: Editora UFV, 2009. p. 381-447.
- ALTUNDOGAN, H. S. et al. Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud. **Waste Management**, Amsterdam, v. 22, n. 3, p. 357–363, Jun., 2002.

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.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. Baltimore: United Book, 1998. 1368 p.

BAHIA FILHO, A. F. C. et al. Relação entre adsorção de fósforo e componentes mineralógicos da fração argila de Latossolos do Planalto Central. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 7, p. 221-226, Jul. 1983.

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

BOLDRIN, P. F. et al. Soil and foliar application of selenium in rice biofortification. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 31, n. 2, p. 238-244, Sep. 2013.

BOYD, R. Selenium stories. **Nature Chemistry**, London, v. 3, n. 7, p. 570, Jul. 2011.

BREEMEN, N. V.; BUURMAN, P. **Soil formation**. 2 ed. Dordrecht: Kluwer Academic, 2002. 404 p.

BROADLEY, M. R.; WHITE, P. J.; BRYSON, R. J. Biofortification of UK food crops with selenium. **Proceedings of the Nutrition Society**, London, v. 65, n. 2. p. 169-181, May 2006.

BROWN, K.; ARTHUR, J. Selenium, selenoproteins and human health: a review. **Public Health Nutrition**, Washington, v. 4, n. 2B, p. 593-599, Apr. 2007.

CABRERA, P.; MADRID, L.; ARAMBARRI, P. Adsorption of phosphate by various oxides: theoretical treatment of the adsorption envelope. **Journal Soil Science**, Madison, v. 28, n. 2, p. 306-313, Jul. 1977.

CAMPOS, M. L. et al. Teor e capacidade máxima de adsorção de arsênio em latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 31, n. 6, p. 1311-1318, Nov./Dez. 2007.

CANTARUTTI, R. B. et al. Avaliação da fertilidade do solo e recomendação de fertilizantes. In: NOVAIS, R. F. et al. **Fertilidade do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 769-845.

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.

CASAGRANDE, J. C.; SOARES, M. R. Modelos químicos de adsorção. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. **Química e mineralogia do solo**: volume 2. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 131-161.

CHANG, J. C. et al. Selenium content of Brazil nuts from two geographic locations in Brazil. **Chemosphere**, Oxford, v. 30, n. 4, p. 801 – 802, Feb. 1995.

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

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Disponível em: <<http://cetesb.sp.gov.br/solo/wp-content/uploads/sites/34/2013/12/VO-2014.pdf>>. Acesso: 23 Ago. 2015.

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 União**, Brasília, DF, 30 dez. 2009. p. 81-84. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acesso em: 22 ago. 2015.

CURI, N. **Lithosequence and topo sequence of Oxisols from Goiás and Minas Gerais State, Brazil**. 1983. 158 p. Thesis (Doctorate in Soil Science) - Purdue University, West Lafayette, 1983.

CURI, N.; FRANZMEIER, D. E. Topo sequence 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.; DHILLON, S. Adsorption-desorption reactions of selenium in some soils of India. **Geoderma**, Amsterdam, v. 93, n. 1-2, p. 19-31, Nov. 1999.

DICK, D. P. et al. Matéria orgânica em quatro tipos de solos brasileiros: composição química e sorção de atrazina. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 1, p. 14-19, May 2010.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 3. ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2013. 353 p.

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 & Redox Signaling**, Oxford, v. 14, n. 7, p. 37-83, Apr. 2011.

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

FERREIRA, K. S.; GOMES, J. C.; ROBERTO, C. 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. Eletrochemical 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. Selenium geochemistry and health. **AMBIO**, 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.

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

GHIDIN, A. A. et al. Topossequências de Latossolos originados de rochas basálticas no Paraná. I - mineralogia da fração argila. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 30, n. 2, p. 292-306, Mar./Abr. 2006.

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.

HOU, S. F. et al. Glutathione peroxidase and its physiological function in highest plant. **China Science Bulletin**, China, v. 39, p. 1744-1749, Jan. 1994.

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

JACKSON, M. L. **Soil chemical analysis: advanced course**. Madison: Prentice-Hall, 1979. 895p.

KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A. B. **Trace elements from soil to human**. New York: Springer, 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. F.; ALLEONI, L. R. F. (Ed.). **Química e mineralogia do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 573-610.

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

LI, Z. et al. Selenite adsorption and desorption in main Chinese soils with their characteristics and physicochemical properties. **Journal of Soils and Sediments**, Oxford, v. 15, n. 5, p. 1150–1158, Feb. 2015.

LINDSAY, W. L. **Chemical equilibria in soils**. Caldwell: Blackburn Press, 1979. 449 p.

LISK, D. J. Trace metals in soils, plants and animals. **Advances in Agronomy**, Ithaca, v. 24, p. 267-311, Mar. 1972.

LYONS, G. H. et al. Selenium concentration in wheat grain: Is there sufficient genotypic variation to use in breeding? **Plant and Soil**, Washington, v. 269, n. 1, p. 369–380, Feb. 2005.

LYONS, G. H. et al. Selenium increases seed production in Brassica. **Plant and Soil**, Washington, v. 318, n. 1-2, p.73–80, Feb. 2009.

MARTINEZ, R. A. S. et al. *Doses and forms of selenium application on the culture of soybean*. **Ciencia e Agrotecnologia**, Lavras, v. 33, n. 3, p. 698-704, Mai/Jun. 2009.

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, v. 25, n. 1, p. 19-32, Out. 2001.

MEURER, E. J. **Fundamentos de química do solo**. 5. ed. Porto Alegre: Evangraf, 2012. 280 p.

MINERALOGY database. Disponível em: <<http://webmineral.com/>>. Acesso em: 31 ago. 2015.

MORAES, M. F. et al. Evidences of selenium deficiency in Brazil: from soil to human nutrition. In: PROCEEDINGS OF THE FIRST INTERNATIONAL CONFERENCE ON SELENIUM IN THE ENVIRONMENT AND HUMAN HEALTH, 2009, Suzhou. **Proceedings...** Suzhou: Hefei, 2009. p. 73–74.

MORAIS, M. F. et al. Biofortificação: alternativa à segurança nutricional. **Informações Agronômicas**, Belo Horizonte, n. 140, p. 9–15, Dez. 2012.

MOUTA, E. R. et al. Adsorção de selênio em latossolos. **Revista Brasileira de Ciência do solo**, Viçosa, v. 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. 1347–54, 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.

NOVAIS, R. F.; SMYTH, T. J. **Fósforo em solo e planta em condições tropicais**. Viçosa: Editora UFV, 1999. 399 p.

OLSEN, E. R.; WATANABE, F. S.A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soil as measured by the Langmuir isotherm. **Soil Science Society of America Journal**, Washington, v. 21, n. 2, p. 144-149, Apr. 1957.

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, v. 27, n. 1, p. 1-9, Jan./Fev. 2003.

PILON-SMITS, E.; QUINN, C. Selenium metabolism in plants. In: HELL, R.; MENDEL, R. R. (Ed.). **Cell biology of metal and nutrients**. Berlin: Springer, 2010. p. 225–241.

RAMOS, S. J. et al. Response of brachiaria grass to selenium forms applied in a tropical soil. **Plant, Soil and Environment**, Elmsford, v. 58, n. 11, p. 521–527, Mar. 2012.

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

RAMOS, S. J. et al. Selenium biofortification and antioxidant activity in lettuce plants fed with selenate and selenite. **Plant, Soil and Environment**, Elmsford, v. 56, n. 12, p. 584–888, Mar. 2010.

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.

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

RODRIGUES, T. E.; KLAMT, E. Mineralogia e gênese de uma sequência de solos do Distrito Federal. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 2, n. 2, p. 132-139, Ago. 1978.

ROTRUCK, J. T. et al. Selenium: geochemical role as a component of glutathione peroxidase. **Science**, New York, v. 179, n. 4073, p. 588-590, Feb. 1973.

SILVA, C. R.; PEREIRA, A. C.; IYASAKA, C. K. Concentrações de selênio na dieta e nas unhas de pré-escolares de um centro de educação infantil de São Paulo-SP. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 21, n. 4, p. 573-577, Out./Dez. 2010.

SMITH, G. S.; WATKINSON, J. H. Selenium toxicity in perennial ryegrass and white clover. **New Phytologist**, Yokohama, v. 97, n. 4, p. 557-564, 1984.

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.

SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. London: Academic Press, 2003. 351 p.

SPOSITO, G. On the use of the Langmuir equation in the interpretation of "adsorption" phenomena: II. The "two-surface" Langmuir equation. **Soil Science Society of America Journal**, Washington, v. 46, n. 6, p. 1144-1152, Jan. 1982.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1989. 277 p.

TAN, K. H. **Principles of soils chemistry**. 3. ed. New York: CRC Press, 1998. 560 p.

TENUDA FILHO, A., MACEDO, L. F. L.; FAVARO, D. I. T. Concentração e retenção do selênio em peixes marinhos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 30, n. 1, p. 210-214, Mai. 2010. Suplemento.

TOLNER, L.; FÜLEKY, G. Determination of the originally adsorbed soil phosphorus by modified Freundlich isotherm. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, London, v.26, n. 7-8, p. 1213-1231, Nov. 1995.

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

VOLP, A. C. P. et al. Efeitos antioxidantes do selênio e seu elo com a inflamação e síndrome metabólica. **Revista Nutrição**, Campinas, v. 23, n. 4, p. 581-590, Jul./Ago. 2010.

XUE, T. L. et al. Antioxidation of selenium in the highest plant. **China Science Bulletin**, China, v. 38, p. 274-277, Jan. 1993.

ZHU, Y. G. et al. Selenium in higher plants: understanding mechanisms for biofortification and phytoremediation. **Trends in Plant Science**, Oxford, v. 14, n. 8, p. 436-442, Mar. 2009.