



MÁRCIO FELIPE PINHEIRO NERI NUNES

**EFEITO DO ENXOFRE NA ABSORÇÃO DE SELÊNIO EM
FEIJOEIRO COMUM**

LAVRAS – MG

2019

MÁRCIO FELIPE PINHEIRO NERI NUNES

EFEITO DO ENXOFRE NA ABSORÇÃO DE SELÊNIO EM FEJJOEIRO COMUM

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.

Profa. Dra. MARIA LIGIA DE SOUZA SILVA

Orientadora

Prof. Dr. VALDEMAR FAQUIN

Coorientador

LAVRAS – MG

2019

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

Nunes, Márcio Felipe Pinheiro Neri.

Efeito do enxofre na absorção de selênio em feijoeiro comum /
Márcio Felipe Pinheiro Neri Nunes. - 2019.

54 p. : il.

Orientador(a): Maria Lígia de Souza Silva.

Coorientador(a): Valdemar Faquin.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de
Lavras, 2019.

Bibliografia.

1. *Phaseolus vulgaris* L. 2. Interação iônica. 3. Nutrição de
plantas. I. Silva, Maria Lígia de Souza. II. Faquin, Valdemar. III.
Título.

MÁRCIO FELIPE PINHEIRO NERI NUNES

EFEITO DO ENXOFRE NA ABSORÇÃO DE SELÊNIO EM FEJJOEIRO COMUM

EFFECT OF SULFUR ON SELENIUM ABSORPTION IN COMMON BEAN

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 22 de fevereiro de 2019.

Dr. Guilherme Lopes

UFLA

Dr. Milton Ferreira de Moraes

UFMT

Profª. Dra. MARIA LIGIA DE SOUZA SILVA

Orientadora

LAVRAS – MG

2019

A Deus por estar presente em minha vida em todos os momentos.

As minhas duas avós Maria Neri (In memorian) e Marinita Pinheiro (In memorian), minhas primeiras professoras.

Ao meu avô Vicente Gracindo (In memorian), pelo incentivo através do cultivo da terra.

Aos meus pais Márcio Neri e Jeovânia Pinheiro, pelo exemplo de vida e incentivo ao estudo desde a infância.

Aos meus irmãos Luiz Gustavo e Carmem Lúcia, pelo amor fraternal e companheirismo.

A minha namorada Nara Velloso, pelo carinho e compreensão.

A todos os professores e orientadores que me acompanharam até este momento.

A toda minha família e amigos.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus. A minha família, que sempre foi meu esteio em todos os momentos, a minhas avós Maria Neri Leite Nunes (*In memoriam*) e Marinita Pinheiro Gracindo (*In memoriam*), a meu avô Vicente Gracindo Filho (*In memoriam*), a minha mãe Maria Jeovánia Pinheiro Gracindo, a meu pai Marcio Neri Nunes, ao meu irmão Luiz Gustavo Pinheiro Neri Nunes, a minha irmã Carmem Lúcia Pinheiro Neri Nunes e a minha namorada Nara Silveira Velloso por serem meus maiores incentivadores e minha maior motivação em todos os momentos desta caminhada.

A todos os familiares não citados diretamente, peço que considerem-se como tal, pois são parte integrante de todo este processo.

A Universidade Federal de Lavras (UFLA), especialmente ao Departamento de Ciência do Solo (DCS), pela oportunidade de formação como Mestre em Ciência do Solo.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) – Processo (423037/2016-1).

A CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG), pelos recursos destinados a execução deste projeto.

A minha orientadora Profa. Dra. Maria Ligia de Souza Silva por toda a confiança em mim depositada, compreensão, conhecimento e estímulo, bem como todo apoio que me foi dado em todos os momentos desta caminhada.

A todos os professores do DCS/UFLA que contribuíram para a esta formação, em especial ao meu coorientador Prof. Dr. Valdemar Faquin, pelos ensinamentos, conselhos e contribuições.

A todos os técnicos e funcionários do DCS/UFLA, ao Laboratório de Nutrição Mineral de Plantas da UFLA, em especial, as técnicas Aline Marques Mesquita e Livia Botelho de Abreu e ao técnico Alexandre Boari de Lima por toda paciência e dedicação no acompanhamento e realização das análises desta dissertação.

A todos os alunos do DCS/UFLA, de modo especial aos companheiros de sala, Arnon, Franklin e Lorena, pelo saudável e harmonioso convívio no ambiente de trabalho e estudo.

A todos os amigos que compõe o Núcleo de Estudos em Ciência do Solo (NECS), pelo apoio, aprendizado e amizade, serei eternamente parte desta família.

E a todos que de alguma forma deram sua contribuição para materialização deste sonho de longa data, não poderia me sentir de outra forma se não eternamente grato.

RESUMO

O Selênio (Se) é um elemento deficiente nos solos brasileiros e na alimentação humana, e devido a sua essencialidade a humanos e animais, a aplicação de Se no solo é uma das principais alternativas para aumentar a biodisponibilidade de Se nos alimentos. A semelhança química entre o enxofre (S) e Se, especialmente no que diz respeito a suas formas e compostos, os leva a competir um com o outro nos processos de absorção, translocação e assimilação na planta influenciando assim os níveis de esses elementos nos tecidos vegetais. Desta forma, objetivou-se com este trabalho avaliar o efeito da combinação de doses de S e Se na absorção destes elementos e no desenvolvimento do feijoeiro comum (*Phaseolus vulgaris* L.). O experimento foi conduzido em casa de vegetação, em vasos de 5 dm³ preenchidos com solo e instalado em delineamento experimental inteiramente casualizados em esquema fatorial 3 x 5, sendo três doses de S (0, 45 and 90 mg dm⁻³) e cinco doses de Se (0, 0,5; 1,0; 2,0 and 4,0 mg dm⁻³), com quatro repetições. As plantas foram conduzidas até a maturação e após a colheita, a parte aérea e os grãos foram separados, pesados e analisados quanto ao teor de Se, S e N. Testes de adsorção e dessorção de Se também foram realizados em amostras do solo incubadas com S nas mesmas doses adicionadas aos vasos na proporção solo:solução de 1:10. Os resultados mostraram que o Se e o S interagem entre si no solo e na planta afetando a concentração um do outro no tecido vegetal. A aplicação de Se até a dose 2,0 mg dm⁻³ proporcionou maior crescimento vegetal, teor e acúmulo de S na massa seca de parte aérea. O aumento das doses de Se reduziram a produção de grãos, com exceção aos tratamentos com 90 mg dm⁻³ de S até a dose 1,63 mg dm⁻³ de Se. Existe uma relação sinérgica entre o Se e o S que estimula a absorção e o acúmulo de Se nos órgãos da planta. A adição de S aos tratamentos reduziu a relação Se/S e N/S, enquanto que a aplicação de Se aos tratamentos aumentou a relação Se/S no interior da planta, reduzindo a produção de grãos. Os resultados dos testes de adsorção e dessorção indicaram que há incremento das quantidades de Se adsorvido e dessorvido com o aumento das concentrações de Se adicionadas em solução. Os tratamentos sem adição de S apresentaram maior adsorção de Se em relação aos tratamentos com S. A maior adsorção de Se influencia diretamente na redução do teor e acúmulo de Se no feijoeiro.

Palavras-chave: *Phaseolus vulgaris* L. Interação iônica. Nutrição de plantas. Adsorção.

ABSTRACT

Selenium (Se) is a deficient element in Brazilian soils and in human nutrition, and because of its essentiality to humans and animals, the application of Se in soil is one of the main alternatives to increase the bioavailability of Se in crops. The chemical similarity between sulfur (S) and Se especially concerning their forms and compounds, leads them to compete with each other in the processes of absorption, translocation, and assimilation in the plant. The aim of this study was to evaluate the effect of combination of doses of Se and S in the absorption of these elements and in the development of common bean (*Phaseolus vulgaris* L.). The experiment was conducted under greenhouse conditions in pots of 5 dm³ filled with soil. The plants were arranged in a completely randomized design installed in a factorial design 3 x 5, with three doses of S (0, 45 and 90 mg dm⁻³) and five doses of Se (0, 0.5, 1.0, 2.0 and 4.0 mg dm⁻³) with four replicates. The plants were conducted until maturation and after harvest, shoot and grain were separated, weighed and analyzed for Se, S and N content. Adsorption and desorption tests was carried out in samples of the incubated with S at the same doses added to the pots (1:10 soil/solution). The results indicate that Se and S can interact within the plant and affect concentration of each other in bean plant tissues. The Se supply up to the dose of 2.0 mg dm⁻³ stimulates the vegetative growth, concentration and accumulation of S in the shoot dry matter. The increase of the doses of Se reduces the grain production, except in the treatments with 90 mg dm⁻³ of S up to the dose of 1.63 mg dm⁻³ of Se. A synergistic relationship between Se and S stimulate the absorption and accumulation of Se in the organs of the plant. The addition of S to the treatments reduced the Se/S and N/S ratios, while the application of Se to the treatments increased the Se/S ratio within the plant, reducing the grain production. The results of the adsorption and desorption tests indicated that there is an increase in the Se adsorbed and desorbed amounts upon enhancing Se concentrations added in solution. The treatments without S present higher Se adsorption than the treatments with S. The higher Se adsorption directly influences the reduction of Se content and accumulation in common bean.

Keywords: *Phaseolus vulgaris* L. Ionic interaction. Plant nutrition. Adsorption.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	9
2. REFERENCIAL TEÓRICO	10
2.1 Enxofre no solo e nas plantas.....	10
2.2 Selênio no solo e sua importância para as plantas	12
2.3 Interação entre Se e S.....	15
2.4 Selênio na nutrição humana e biofortificação de alimentos	17
2.5 Adsorção de selênio no solo.....	18
2.6 Cultura do feijoeiro	20
3. MATERIAL E MÉTODOS	21
3.1 Condições de cultivo.....	21
3.2 Delineamento experimental	22
3.3 Condução do experimento	22
3.4 Testes de adsorção e dessorção de Se.....	23
3.5 Colheita do experimento	26
3.6 Determinação e análise de Se, S e N na planta	26
3.7 Análise estatística	27
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
4.1 Adsorção e dessorção de Se.....	27
4.2 Massa seca de parte aérea e grãos	31
4.3 Teor e acúmulo de Se na MSPA e MSG	33
4.4 Teor e acúmulo de S na MSPA e MSG.....	36
4.5 Relação Se/S na MSPA e MSG	39
4.6 Relação N/S na MSPA e MSG	41
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	44
6. CONCLUSÃO.....	45
REFERÊNCIAS	46

1. INTRODUÇÃO

O Selênio (Se) é essencial para humanos e animais, e a sua ingestão está associada à redução do risco de várias doenças, como o câncer, infertilidade e doenças do sistema imunológico (HATFIELD et al., 2014). Embora o Se não tenha sido comprovado como essencial para as plantas, a aplicação de baixas doses de Se tem efeitos benéficos nas culturas, aumentando a atividade antioxidante e, conseqüentemente, a produtividade, porém em concentrações elevadas compromete o desenvolvimento vegetal, devido à oxidação das células e toxidez (WANG et al., 2013).

As principais formas de Se absorvidas pelas plantas são o selenato (SeO_4^{2-}) e o selenito (SeO_3^{2-}), porém a capacidade em absorver e acumular o Se pela planta varia entre espécies, estágio de crescimento, forma do elemento disponível na solução do solo e a presença de ânions competidores. O selenato é transportado através da membrana plasmática das células da raiz por transportadores de sulfato (SO_4^{2-}) e utiliza das mesmas vias de assimilação que o sulfato, substituindo o enxofre (S) na síntese de proteínas como a cistina e a metionina (GUPTA & GUPTA, 2017).

Na agricultura de solos tropicais, o uso de fertilizantes sulfatados e corretivos contendo S são essenciais para obtenção de altas produtividades das culturas. Portanto, os compostos contendo S aplicados no solo, presentes na rizosfera podem inibir a absorção de Se pelas plantas (WHITE et al., 2004; LIU et al., 2017), enquanto que o Se pode estimular a absorção de S (BOLDRIN et al., 2016), influenciando assim os níveis de esses elementos nos tecidos vegetais.

No solo, o principal mecanismo de adsorção do selenato é a formação de complexos de esfera externa ou adsorção eletrostática e a quantidade de ânions selenato livre para adsorção é diretamente influenciada pelas reações de superfície do sulfato com as partículas do solo, por competirem pelos mesmos sítios de adsorção (MCBRIDE, 1997; GOLDBERG et al., 2001; SNYDER et al., 2014). Desta forma, quanto maior a quantidade de sulfato adicionada ao solo, maior será a disponibilidade do Se para absorção pelas plantas.

O Se apresenta distribuição irregular na crosta terrestre, sendo considerado escasso, e seu teor no solo depende do material de origem (DHILLON & DHILLON, 2003). Em muitas regiões do Brasil, os produtos agrícolas têm baixos teores de Se e isso se deve às baixas

concentrações do elemento no solo. Em consequência disto, grande parte da população mundial é deficiente nesse elemento e uma das estratégias para contornar essa deficiência é aumentar o teor de Se em alimentos através da biofortificação.

A biofortificação agrônômica através do uso de fertilizantes concentrados é uma das principais alternativas para aumentar a disponibilidade de Se nos alimentos (GUPTA & GUPTA, 2017). Nesse contexto, o feijoeiro comum figura como uma cultura agrícola com elevado potencial para a introdução do Se na alimentação humana, devido ao seu grande consumo por parte da população mundial e pela sua elevada capacidade de acumular Se: Brassicaceae> Fabaceae> cereais (LIU et al., 2011).

Embora muitos estudos envolvendo a aplicação de Se em plantas na última década tenham sido desenvolvidos pelo mundo, no Brasil, não há estudos que explorem a interação existente entre o Se e o S no solo e no metabolismo das plantas com a finalidade de elucidar quais as consequências dessa relação sobre o acúmulo de Se e o crescimento do feijoeiro comum. Deste modo, o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da combinação de doses de Se e S na absorção destes elementos e no desenvolvimento do feijoeiro comum.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Enxofre no solo e nas plantas

Na natureza, o enxofre (S) encontra-se na forma orgânica ou inorgânica, contudo o S predominante na fração orgânica representa mais de 90% do total de S presente no solo. Assim, sua disponibilidade para as plantas está estreitamente condicionada ao teor de matéria orgânica gradualmente mineralizada a sulfato.

A entrada de S no solo pode ocorrer por diversas formas, dentre as quais podemos destacar: o intemperismo de minerais sulfurados, águas pluviais e irrigação, deposição atmosférica, adição de pesticidas, fertilizantes minerais e orgânicos (ALVAREZ et al., 2007). Por outro lado, o S do solo pode diminuir através do cultivo intensivo em solos com baixo teor de matéria orgânica, exportação de nutrientes pela cultura sem que haja reposição,

lixiviação, erosão e emissão de gases sulfurados, causando deficiência e conseqüentemente uma redução na produção dos cultivos subsequentes.

A adsorção do S está relacionada a constituintes mineralógicos do solo que exercem influência sobre a sua mobilidade e disponibilidade no perfil do solo. A energia de ligação do sulfato ao solo é fraca, portanto, sua percolação no perfil poderá ter como conseqüência a lixiviação de bases trocáveis. O sulfato comporta-se como o ânion acompanhante responsável pelo movimento vertical de cátions no solo, tendo como agravante a diminuição da disponibilidade de S as plantas, caso suas raízes não cresçam em profundidade (CASTRO et al., 2013).

O sulfato é a principal fonte de S para as plantas e representa a forma mais estável do elemento no solo, pois, encontra-se em equilíbrio dinâmico entre a fração sólida e a solução do solo. Nas plantas, a entrada do elemento ocorre pelo contato do ânion SO_4^{2-} da solução do solo com a membrana plasmática das raízes. Nas raízes, o S é absorvido por transportadores de sulfato e transportado para a parte aérea via xilema, onde é assimilado a formas orgânicas, desempenhando funções estruturais, catalíticas e regulatórias. O S atua também como principal atenuador do estresse oxidativo, aumentando a atividade da glutathiona peroxidase (GSH) e diminuindo a peroxidação lipídica (TAMAOKI, et al., 2008).

Antes da assimilação a compostos orgânicos, o S, através da ação da enzima ATP sulfúrilase é convertido em 5'-adenililsulfato ou adenosina-5'-fosfosulfato (APS). A APS, por sua vez, é reduzida pela APS redutase ou adenilil-sulfato redutase (APR) a sulfito (a APR transfere dois elétrons da GSH para produzir o sulfito). Na sequência a sulfito redutase transfere elétrons da ferredoxina (Fd_{red}) para produzir sulfeto (S^{2-}) e este por sua vez reage com O-acetilserina (OAS) para formar os compostos orgânicos cisteína e acetato (KOPRIVA, 2006).

O S é essencial para as plantas e possui uma infinidade de funções. O S é componente de aminoácidos importantes (metionina, cisteína e cistina) a serem incorporados em enzimas e proteínas. Também é encontrado em vitaminas (biotina e tiamina), cofatores (CoA e S-adenosil-L-metionina), na GSH (importante antioxidante da planta), na coenzima A (atuante no metabolismo de carboidratos e lipídeos), em óleos glicosídeos e compostos voláteis (LEUSTEK, 2002; SAITO, 2004).

O teor de S na folha varia de 1 a 5 g kg⁻¹ (VITTI et al., 2006) enquanto que nos grãos, o S é o terceiro nutriente mais exportado com cerca de 5,4 a 6,0 g kg⁻¹, o que representa cerca de 20-25% da quantidade absorvida (CUSCIOL et al., 2006). A deficiência de S ocorre pela falta do elemento no solo ou na adubação, solos pobres em matéria orgânica e/ou ácidos. Em plantas com deficiência de S, há perda da força de crescimento da planta; elas se tornam fracas com caules finos e folhas com uma cor verde amarelada, levando a uma redução na formação de galhos e no número de flores e vagens, resultando em baixo rendimento de grãos (CUSCIOL et al., 2006).

Nascente et al. (2017), estudando a influencia da adubação com S em feijoeiro comum em condições de campo, observaram aumento de 19,34% na produção de grãos nas parcelas onde foram aplicadas 15 mg dm⁻³ de S em relação as parcelas sem S. Quando este elemento é aplicado na forma de sulfato de cálcio no solo, alguns benefícios são observados, como: o aumento nos teores de Ca²⁺, redistribuição do Mg²⁺ pelas camadas e diminuição da toxidez por Al³⁺, aumentando a produtividade das culturas (LOPES & GUILHERME, 2016).

2.2 Selênio no solo e sua importância para as plantas

O Se é um elemento do mesmo grupo que o oxigênio na tabela periódica, com propriedades químicas similares as do S e telúrio (Te). Apresenta característica metaloide e ocorre em diversos estágios de oxidação como seleneto (Se²⁻), selênio elementar (Se⁰), selenito (Se⁴⁺) e selenato (Se⁶⁺) (FELLOWES et al., 2013), dos quais o selenato (SeO₄²⁻) e o selenito (SeO₃²⁻) são as formas de Se mais predominantes em solos cultivados. Geralmente, o selenato é mais solúvel e disponível em solos alcalinos e bem oxidados, enquanto o selenito é menos disponível para as plantas em solos ácidos e ambientes redutores, uma vez que é adsorvido mais fortemente por óxidos de ferro e argilas do solo (SCHIAVON et al., 2015).

Dependendo do material de origem, os solos podem ser considerados tóxicos ao crescimento de plantas em algumas regiões do globo, devido a sua elevada concentração de Se (DHILLON & DHILLON, 2003). Solos provenientes de rochas magmáticas geralmente possuem menores teores de Se quando comparados a solos originários de rochas sedimentares (FORDYCE, 2007). Além disso, o acréscimo de Se nos solos pode derivar de processos

biogênicos, que inclui atividades como incêndios florestais e erosão do solo ou antropogênicos como a queima de combustíveis fósseis, pneus e papéis (MEHDI et al, 2013).

O Se entra na cadeia alimentar por meio das plantas, mas a disponibilidade no solo depende da concentração do elemento na solução, material de origem, teor de argila, pH do solo, presença de ânions competidores, condição redox, salinidade, além da atividade microbiana (DHILLON & DHILLON, 2003). Na maioria dos solos agricultáveis os teores totais de Se variam de 0,1 a 2,0 mg kg⁻¹, com média de 0,4 mg kg⁻¹ (SAHA et al., 2017). Entretanto, os solos brasileiros são pobres em Se e algumas pesquisas mostram esta deficiência (SILLANPÄÄ et al., 1992; GABOS et al., 2014; SILVA JÚNIOR et al., 2017; MIRLEAN et al., 2018).

Por causa dos teores baixos de Se no solo, em países como Finlândia, o Se é aplicado anualmente junto com fertilizantes a fim de manter uma concentração suficiente de Se em produtos agrícolas. Estudos demonstraram que, após o início do uso de Se em fertilizantes, que começou no início da década de 80, a concentração no plasma sanguíneo na população desse país apresentou aumentos significativos (EUROLA et al., 2003).

Apesar do Se ser essencial para humanos e animais, ainda não foi comprovada sua essencialidade as plantas (TERRY et al., 2000). Estudos mostram o comportamento do elemento nas plantas, que varia desde a participação em compostos e reações no metabolismo de vegetais, até em efeitos benéficos, como aumento da produtividade em algumas culturas (SCHIAVON & PILON-SMITS, 2017; GUPTA & GUPTA, 2017; ZHU et al., 2017). Porém sabe-se que em baixas concentrações, o Se pode aumentar a produtividade das plantas devido ao aumento da atividade antioxidante das células, e em altas concentrações, comprometer o desenvolvimento vegetal devido à oxidação das células e a toxidez causada pelo excesso do elemento (LYONS et al., 2009; RAMOS et al., 2011).

As espécies vegetais diferem quanto à sua capacidade de acumular Se (HAWRYLAK-NOWAK 2013), e por isso, são divididas em três grupos: plantas não acumuladoras, acumuladoras e hiperacumuladoras (ELLIS & SALT, 2003). A maioria das culturas, a destacar as gramíneas que contém < 50 mg kg⁻¹ de Se em sua matéria seca são denominadas não acumuladoras de Se (GALEAS et al., 2007; BODNAR et al., 2012; WINKEL, et al., 2015). Essas plantas são incapazes de tolerar altas concentrações de Se e o excesso nos

tecidos vegetais causam sintomas que incluem clorose, retardo no crescimento, murchamento das folhas e morte da planta (WHITE, 2016).

Plantas acumuladoras podem crescer adequadamente em solos ricos em Se e acumular teores que variam de 50 a 1000 mg kg⁻¹ de Se na massa seca, sem sofrer nenhuma consequência (PILON-SMITS & LEDUC, 2009). Dentre as plantas acumuladoras de Se, destacam-se várias espécies das famílias Asteraceae (FREEMAN et al., 2010), Brassicaceae (YUAN et al., 2013) e Fabaceae (WHITE, 2016).

Espécies hiperacumuladoras de Se são utilizadas como fitorremediadoras e podem acumular até 15 000 mg kg⁻¹ na matéria seca quando crescidas em condições naturais (SAHA et al., 2017), dentre estas destacam-se vários gêneros de plantas como: *Stanleya*, *Astragalus*, *Neptunia* e *Xylorhiza* (GALEAS et al., 2007; BODNAR et al., 2012).

O Se pode ser absorvido pelas raízes na forma inorgânica como selenato (SeO₄²⁻), selenito (SeO₃²⁻), na forma orgânica como os aminoácidos selenometionina (SeMet) e selenocisteína (SeCys) e também através das formas voláteis do elemento como di-metil seleneto (DMS_e) e di-metil di-seleneto (DMDS_e) (WHITE et al., 2004), todavia, selenato e selenito são as formas de Se mais absorvidas pelas plantas (DUNGAN & FRANKENBERGEN, 1999).

A absorção pelas raízes é influenciada pela espécie da planta, estágio de desenvolvimento, forma química do elemento, concentração na solução, pH da rizosfera, atividade dos transportadores de membrana, mecanismos de translocação na planta e presença de ânions competidores (RENKEMA et al., 2012).

Nesse sentido, estudos mostram que a absorção do Se na forma de selenato e sua distribuição nas plantas ocorre de forma mais rápida que o selenito (PILON-SMITS et al., 1999; CARTES et al., 2005). No solo, a taxa de translocação do selenito é muito menor em relação ao selenato, e seus produtos metabólicos tendem a se acumular nas raízes. Essa observação, também pode ajudar a esclarecer, o por que a absorção do selenito é significativamente menor nas culturas em relação ao selenato (LI et al., 2008; RENKEMA et al., 2012).

Souza et al. (1998) observaram que o acúmulo total de Se em uma planta de mostarda pode ser até dez vezes maior quando aplicado na forma de selenato, do que quando aplicado

na forma de selenito. O Se na forma de selenato é menos retido pelas superfícies coloidais do solo, e, portanto, mais facilmente disponível e absorvido pelas plantas em relação ao selenito (LI et al., 2015).

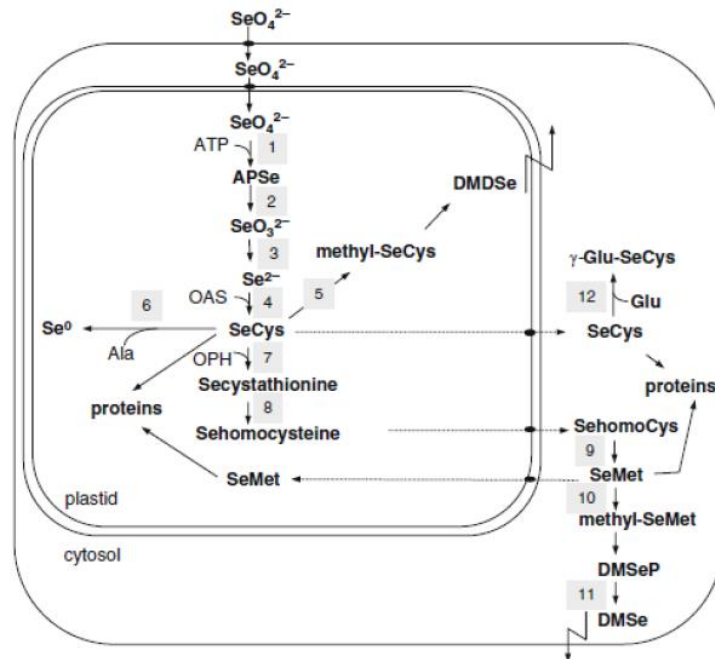
2.3 Interação entre Se e S

Dadas às características bioquímicas semelhantes entre o Se e S, é conhecido que o Se usa os mesmos transportadores do S, a mesma via de assimilação (PILON-SMITS & QUINN, 2010) e tem a capacidade de substituir o S presente na síntese de proteínas como a cisteína e metionina (GUPTA & GUPTA, 2017).

Conforme demonstrado na Figura 1, nas raízes das plantas o selenato (SeO_4^{2-}) é prontamente transportado através da membrana plasmática das células da raiz por transportadores de sulfato e permanece nessa forma até que a ATP sulfúrilase (*APS*) entre em ação, transformando o selenato em adenosina fosforoselenato (*APSe*). Em seguida a *APSe* é convertida em selenito (SeO_3^{2-}) pela ação da enzima adenosina fosforoselenato redutase (*APR*). Na sequência, o selenito é transformado em Se^{2-} pela intervenção da sulfito redutase e, finalmente o Se^{2-} é convertido em selenocisteína (*SeCys*) pela ação da O-acetilserina (tiol)liase (*OAS*).

Por ser muito instável, a *SeCys* é logo transformada em outros compostos, como metilselenocisteína (*MeSeCys*), proteínas, etc. Todas as etapas citadas anteriormente ocorrem nos plastídios celulares. No citosol, ocorre a formação da selenometionina (*SeMet*), que é transformada a partir da *SehomoCys* pela ação da metionina sintase. Ainda no citosol a *SeMet* pode se transformar em compostos voláteis de Se, proteínas ou, entrar no plastídios e se ligar a proteínas (Figura 1).

Figura 1 - Esquema do metabolismo do Se nas plantas



Legenda: APSe = adenosina fosfatoselenato; OAS = O-acetilserina (tiol)liase; OPH = Ofosforohomoserina; SeCys = selenocisteína; SeMet = selenometionina; DMSeP = di-metil selenopropionato; DMSe = di-metil seleneto; DMDSel = di-metil di-seleneto. Os números indicam enzimas conhecidas. (1) ATP sulfurilase; (2) adenosina fosforoselenato redutase; (3) sulfito redutase; (4) O-acetilserina (tiol)liase; (5) SeCys metil transferase; (6) SeCys liase; (7) cistationa-γ-sintase; (8) cystationa-_-liase; (9) metionina sintase; (10) metionina metil transferase; (11) DMSP liase; (12) γ-glutamil-cisteína sintase.

Fonte: Adaptado de Pilon-Smits e Quinn (2010)

A expressão dos transportadores de sulfato varia entre espécies de plantas e concentrações de sulfato na solução. Harris et al. (2014) observaram que altas concentrações de selenato em solução tem a capacidade de regular esses transportadores de sulfato, aumentando a absorção de S em *Brassica juncea*. A absorção e assimilação de sulfato é regulado pelo estado nutricional da planta, assim, a diminuição na disponibilidade de sulfato resulta na multiplicação e na expressão de genes transportadores de sulfato, aumentando assim a capacidade de absorção de sulfato e consequentemente a absorção de selenato (WHITE et al., 2004; SCHINMACHI et al., 2010; BOLDRIN et al., 2016).

Culturas agrícolas geralmente absorvem maiores quantidades de sulfato em relação à selenato (LIU et al., 2017), pois o excesso de íons sulfato em solução inibe a absorção de selenato via raízes. Independentemente da fonte aplicada, o sulfato afeta a absorção e distribuição de selenato nos tecidos vegetais (SHINMACHI et al., 2010). Li et al., (2008) observaram em cultivo de trigo hidropônico uma redução de 90,5% na absorção de selenato

quando aplicou-se sulfato aos tratamentos, na comparação com o tratamento controle sem aplicação de sulfato.

Experimentos hidropônicos mostraram que o sulfato reduziu significativamente a absorção de selenato em culturas como o trigo, canola, *Brassica juncea* e *Brassica napus* (RENKEMA et al., 2012; SCHIAVON et al., 2012; LIU et al., 2016). Em contraste, Ávila et al. (2014) mostraram que a biofortificação de brotos de Brassica com 50 µM de selenato não afetou significativamente o conteúdo total de S nos brotos.

Estudos relatam uma interação sinérgica entre Se e S quando pequenas doses de selenato são fornecidas as plantas. Ramos et al. (2011) observaram um aumento no teor de S em folhas de alface quando estas foram cultivadas em solução nutritiva com 15 µM de Na₂SeO₄. Golob et al., (2016) observaram em experimento de campo que o sulfato facilitou a absorção de selenato em plantas de trigo mourisco, quando aplicou-se 126 µM de cada um destes elementos via adubação foliar.

2.4 Selênio na nutrição humana e biofortificação de alimentos

A identificação dos fatores que afetam a absorção, translocação e acumulação de Se nas plantas favorecem a biofortificação de alimentos, garantindo a segurança alimentar dos consumidores. As plantas diferem na capacidade de acumular Se (NATASHA et al., 2018), portanto, para produzir produtos alimentícios biofortificados é muito importante selecionar plantas que possam acumular Se em suas partes comestíveis. A capacidade de acumular Se pelas plantas segue a seguinte ordem: Brassicaceae > Fabaceae > cereais (LIU et al., 2011).

O consumo de Se varia de acordo com o tipo de alimentação, e com os teores de Se no solo em que os alimentos foram produzidos (LOPES et al., 2017). Desta forma, a deficiência de Se na saúde humana e animal pode ser contornada através da diversificação da dieta, suplementação alimentar, fortificação por indústria e pelo uso da biofortificação, técnica que consiste no aumento dos teores do elemento nas culturas agrícolas, pela sua introdução na adubação (biofortificação agrônômica) ou por melhoramento genético (SCHIAVON & PILON-SMITH, 2017).

A biofortificação agrônômica destaca-se em relação as demais práticas citadas devido ao menor custo de produção, a aplicação de baixas doses de Se em relação aos demais fertilizantes, a forma do elemento disponibilizada que não é facilmente excretada pelo corpo e a sua eficiência no combate a fome oculta.

Estima-se que entre 0,5 e 1 bilhão de pessoas sofram da baixa ingestão de Se ao redor do mundo (JONES et al., 2017). Sua deficiência no organismo está ligada ao desenvolvimento de doenças cardiomopáticas (doença de Keshan), hipotireoidismo, redução da fertilidade, redução da atividade do sistema imunológico, asma e inflamações diversas. A função nutricional do Se é exercida principalmente por selenoenzimas e selenoproteínas como a enzima GSH, que está envolvida na proteção antioxidante, a tiorredoxina redutase que tem regulação redox e a iodotironina 5'-deiodinase, que está envolvida na regulação hormonal e metabolismo (HATFIELD et al., 2014).

A recomendação para a ingestão média diária de Se, varia entre 60 µg para homens e 53 µg para mulheres (RAYMAN, 2004). O intervalo entre a deficiência e toxicidade por Se para os seres humanos é muito estreito, e uma ingestão diária superior a 400 µg excederá a quantidade necessária (FORDYCE, 2007), resultando na perda de cabelo, unhas, lesões na pele, paralisia, distúrbios gastrointestinais e até a morte em casos graves (PAUL & DEY, 2014).

Muitos estudos têm mostrado que a aplicação do Se acarreta a elevação do seu teor nas partes comestíveis de alface (RAMOS et al., 2001; HAWRYLAK-NOWAK et al., 2013), capim braquiária (RAMOS et al., 2012), cenoura (OLIVEIRA et al., 2018), crucíferas (ÁVILA et al., 2014; LIU et al., 2017; LI et al., 2018; SCHIAVON et al., 2015), milho (LONGCHAMP et al., 2015), morango (SANTIAGO et al., 2018) e trigo (BROADLEY et al., 2010; BOLDRIN et al., 2016; GOLOB et al., 2016).

2.5 Adsorção de selênio no solo

A adsorção de Se tem sido estudada em uma ampla gama de materiais sorventes em diversos países (MITCHELL et al., 2013; GABOS et al., 2014; MOREL et al., 2015). Em muitos destes estudos, tem-se observado diferentes tipos de adsorção tanto em função da

superfície de adsorção como da forma química do Se. O selenato tende a formar preferencialmente complexo de esfera externa, com uma molécula de água entre o anión e a superfície adsorvente em pH acima de 6,0. No entanto, tem se observado que o selenato também pode formar complexo de esfera interna, dependendo do sorvente e de alguns fatores, como concentração da solução eletrolítica e pH (MARTINEZ et al., 2006).

Relações positivas entre adsorção de Se, argila e óxidos de Fe e Al totais foram encontrados por Abreu et al. (2011b), em estudo de adsorção sob solos do bioma Cerrado. Solos desta região do Brasil possuem maiores quantidades de óxidos, os quais são conhecidos pela sua alta capacidade de adsorver ânions, fato este observado em diversos estudos de adsorção (ABREU et al., 2011b; STEINER et al., 2013; PINTO et al., 2013).

Diversos são os trabalhos que abordam estudos de adsorção de Se em solos brasileiros (MOUTA et al., 2008; ABREU et al., 2011b; GABOS et al., 2014; LESSA et al., 2016; ARAUJO et al., 2018). A maioria destes estudos avaliaram solos do bioma Cerrado e do Estado de São Paulo e mostraram que solos mais intemperizados e com maior teor de argila apresentam maior afinidade em reter íons selenato, enquanto os solos com menores teores de argila, como os de textura média ou arenosos tendem a reter menos o selenato (ABREU et al., 2011b; LESSA, 2016; MOUTA et al., 2008).

O valor do pH desempenha um papel importante para o balanço entre cargas elétricas do solo. Segundo GOH et al. (2004), as quantidades de Se adsorvidas no solo diminuem consideravelmente com o aumento do pH para ambas as formas de Se. Em pH 3, as quantidades de Se adsorvidas foram de 83 % para selenito e 46 % para selenato, enquanto que, em pH 7 foram de 59 % para selenito e 15 % para selenato. De acordo com os autores, 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, neste trabalho que a adsorção de ambas espécies de Se avaliadas foi bastante afetada pela competição com o fosfato. Em relação à presença do ânion sulfato, apenas a forma selenato teve sua adsorção reduzida.

Dependendo da concentração e interação competitiva entre o ânion competidor e o Se, a presença destes na solução do solo pode influenciar diretamente na adsorção de Se no solo. A mobilidade e disponibilidade do Se pode ser afetada pela presença de ânions sulfato

(SO_4^{2-}), nitrato (NO_3^-) e fosfato (PO_4^{3-}), os quais competem com o selenato e selenito por sítios de adsorção, diminuindo assim a retenção desses elementos no solo (NATASHA et al., 2018). Nesse contexto, dados apresentados por Neal (1995) sugerem a seguinte sequência de afinidade por ânions adsorvidos em solos e em espécies minerais: fosfato >arsenato>selenito> silicato > sulfato > selenato > nitrato > cloreto.

Lessa et al. (2016), avaliando a adsorção e dessorção de Se em solos cultivados e não cultivados do Cerrado, verificaram que os solos não cultivados apresentam maior capacidade máxima de adsorção (CMA) de Se, variando de 8,06 a 17,86 mg kg^{-1} , em relação aos solos cultivados. Segundo os autores, este fato pode ser explicado pela ocupação de parte dos sítios de adsorção do solo por ânions competidores. Neste contexto, vale ainda ressaltar que a quantidade de Se adsorvida, além de regular a disponibilidade para plantas e animais, também influencia em potenciais danos ambientais ocasionados por este quando disponível em concentrações tóxicas.

2.6 Cultura do feijoeiro

O feijoeiro comum (*Phaseolus vulgaris* L.) é uma leguminosa pertencente a família *Fabaceae*, amplamente cultivado e consumido em países da América Latina, África e Oriente Médio, exercendo um papel importante na dieta humana. Cultivado em diversos sistemas de produção, sob diferentes climas, tipos de solo, cultivares e níveis de tecnologia, seus grãos ocupam uma posição de destaque na agricultura brasileira, sendo excelente fonte de proteínas, carboidratos, vitaminas, minerais, fibras e compostos fenólicos (CARVALHO et al., 2014)

O Brasil é um dos maiores produtores e consumidores de feijão no mundo e este grão constitui uma das principais fontes primárias de proteína da população brasileira. De acordo com a CONAB (2019) na safra 2018/19 a área colhida do grão foi de 3.093,7 mil ha com produção total de 3.098,9 milhões de toneladas, sendo as regiões Sul e Centro-Oeste as principais produtoras, destacando-se os estados do Paraná, Minas Gerais, Mato Grosso e Goiás, responsáveis por 57,86% da produção nacional.

Benefícios à saúde humana devido ao seu consumo têm sido relatados por vários pesquisadores (JENKINS et al., 2012; CAMPOS-VEGA et al., 2013; MUDRYJ et al., 2014).

Os grãos dessa leguminosa são benéficos, pois auxiliam na redução do risco de várias doenças, como a obesidade, doenças cardiovasculares, diabetes e câncer.

De acordo com Ferreira et al. (2002), 100 g de feijão *in natura* possuem, em média, 1,0 µg de Se, enquanto que no banco de dados do United States Department of Agriculture (USDA), os valores de Se em grãos de feijão, consumidos nos Estados Unidos, variaram de 1,2 a 5,7 µg em 100 g de grãos, a depender da cultivar utilizada (USDA, 2014).

Programas de melhoramento genético e agrônômico têm contribuído para o sucesso da cultura. A adaptabilidade da planta e o alto rendimento, aliado à sua elevada capacidade de acumular Se (LIU et al., 2011; WHITE, 2016), conferem a esta espécie vegetal um grande potencial de utilização em programas de biofortificação de alimentos.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Condições de cultivo

O experimento foi conduzido em casa de vegetação no Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras em vasos com capacidade de 5 dm³ contendo Latossolo Vermelho distroférico (LVdf) coletados na camada de 0 - 20 cm de profundidade em área de vegetação nativa. Durante a coleta, foi retirada uma subamostra para a caracterização química e física, realizadas conforme as recomendações de Silva (2009), a qual apresentou os seguintes resultados (Tabela 1):

Tabela 1 - Resultado da análise de solo.

Identificação	pH	K	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al	SB	T	V	m	MO
			----- cmol _c dm ⁻³ -----							-----% -----	
LVdf	5,0	0,14	1,50	0,20	0,40	6,30	1,84	8,14	22,59	17,86	28,7
	P	Zn	Fe	Mn	Cu	B	S	Se	Argila	Silte	Areia
			----- mg dm ⁻³ -----							----- g kg ⁻¹ -----	
	1,13	0,39	28,01	17,55	2,52	0,33	11,68	0,1	690	150	160

A planta teste utilizada neste experimento foi o feijoeiro comum (*Phaseolus vulgaris* L.), cultivar BRSMG Madrepérola, ciclo semi-precoce (83-88 dias), de porte prostrado, hábito

de crescimento indeterminado tipo III, com baixa tolerância ao acamamento (ABREU et al., 2011a).

3.2 Delineamento experimental

O delineamento experimental foi inteiramente casualizado em esquema fatorial 3 x 5 com quatro repetições, totalizando 60 parcelas experimentais. Os tratamentos consistiram de três doses de S (0; 45 e 90 mg dm⁻³) e cinco doses de Se (0; 0,5; 1,0; 2,0 e 4,0 mg dm⁻³) na forma de Sulfato de Cálcio (CaSO₄) e Selenato de Sódio (Na₂SeO₄), respectivamente.

3.3 Condução do experimento

O solo coletado foi destorroado, seco em temperatura ambiente, peneirado em malha de quatro mm de abertura para obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA) e acondicionado nos vasos com volume de 5 dm⁻³. Em seguida, baseado na análise química do solo, a correção da acidez foi realizada visando elevar a saturação por bases a 70%, utilizando Carbonato de cálcio p.a e Carbonato de magnésio p.a (proporção estequiométrica de 4:1 entre Ca e Mg, respectivamente). O solo foi incubado por 30 dias, com umidade próxima a 60% do volume total de poros (VTP).

Após a incubação foi realizada a aplicação do Sulfato do Cálcio nas doses dos diferentes tratamentos e da adubação básica de plantio. As doses de S foram estabelecidas, segundo recomendação de Malavolta (1981) e Novais et al. (1991) para experimentos em condições de vaso. A adubação básica de plantio foi 100 mg dm⁻³ de N e 50 mg dm⁻³ de K utilizando as fontes nitrato de amônio (NH₄NO₃) e nitrato de potássio (KNO₃); 200 mg dm⁻³ de P, utilizando superfosfato triplo; 5,0 mg dm⁻³ de Mn (MnCl₂); 5,0 mg dm⁻³ de Zn (padrão de zinco); 0,5 mg dm⁻³ de Cu (CuSO₄) e 1,0 mg dm⁻³ de B (H₃BO₃). Em seguida, o solo foi incubado por três dias e posteriormente foram retiradas amostras de solo de cada vaso para as análises de adsorção e dessorção do Se, conforme descrito no item 3.4.

Em cada parcela experimental foram semeadas seis sementes de *Phaseolus vulgaris* L. cv. BRSMG Madrepérola e aos dez dias após a semeadura realizou-se o desbaste das plantas, mantendo três plantas por vaso. Após o desbaste foi realizada a aplicação dos tratamentos com Se, através da aplicação do Selenato de sódio (Na₂SeO₄). As doses foram estabelecidas

em conformidade com o valor máximo de prevenção para o teor total do Se no solo de 5 mg dm^{-3} (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2009).

Foram realizadas duas adubações de cobertura a cada 20 dias, a contar da data da semeadura, com 100 mg dm^{-3} de N e 50 mg dm^{-3} de K cada, utilizando as fontes nitrato de amônio (NH_4NO_3) e nitrato de potássio (KNO_3). Durante todo o experimento a umidade do solo foi mantida a 60% do VTP, por meio da pesagem diária dos vasos e adição de água deionizada.

3.4 Testes de adsorção e dessorção de Se

A coleta do solo para os testes de adsorção e dessorção do Se foram realizadas três dias após a aplicação dos tratamentos com S. As análises de adsorção e dessorção de Se no solo foram realizadas empregando-se TFSA, na proporção solo:solução 1:10. Para isso, pesou-se 2,0 g de solo em tubos para centrifugação (tipo Falcon) de 50 mL e adicionou-se 20 mL de uma solução eletrolítica suporte $0,015 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto de sódio (NaCl), contendo as seguintes doses de Se, na forma de selenato de sódio (Na_2SeO_4): 0; 0,05; 0,1; 0,2 e 0,4 mg L^{-1} .

O pH das soluções contendo Se foi ajustados para 5,5 e os materiais permaneceram em contato com a solução por 72h de reação, alternando entre 12h de repouso e 12h de agitação a 120 rpm em agitador horizontal a temperatura ambiente. Em seguida, os tubos foram centrifugados a 3500 rpm por 20 minutos e o sobrenadante coletado e filtrado para análise de Se visando calcular a quantidade desse elemento que foi adsorvido em cada tratamento.

A dessorção do Se foi obtida pela adição de 20 mL da solução eletrolítica de NaCl $0,015 \text{ mol L}^{-1}$ sem Se ao solo remanescente do experimento de adsorção. Os tubos foram agitados e centrifugados da mesma forma e tempo descritos na etapa anterior. Ao final, o sobrenadante foi coletado e filtrado para a realização da determinação do Se-dessorvido. As determinações das concentrações de Se adsorvido e dessorvido, foram aferidas por espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP-OES).

Após as análises, a quantidade de Se adsorvida (mg kg^{-1}) no solo foi calculada de acordo com a equação 1:

$$S_{e_{ads}} = \frac{(C_i - C_e) * V}{M} \quad (1)$$

Na qual: $S_{e_{ads}}$ = 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 reação com o solo (mg L^{-1}); V = o volume final da solução (mL); e M = a massa de solo (g).

Os dados de adsorção de Se foram ajustados às equações de Langmuir e Freundlich. A equação de Langmuir para a adsorção (Equação 2) e sua forma linearizada (Equação 3) são apresentadas a seguir:

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

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

No qual: q = a quantidade de Se adsorvida no solo (mg kg^{-1}); K_L = a constante relacionada à força de ligação (L kg^{-1}); C_e = a concentração de equilíbrio após o período de reação com o solo (mg L^{-1}) e $b_{\text{máx}}$ = a capacidade máxima de adsorção (CMA) estimada pelo modelo (mg kg^{-1}).

Para se ajustar os dados de adsorção de Se 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 Se adsorvida fornecida pelo modelo.

Com os dados de adsorção de Se 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. A equação de Freundlich para a adsorção (Equação 4) bem como sua forma linearizada (Equação 5) são apresentadas a seguir:

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

$$\log q = \log K_f + \frac{1}{n} * \log C_e \quad (5)$$

No qual: q = a quantidade de Se adsorvida no solo (mg kg^{-1}); C_e = a concentração de equilíbrio após o período de reação com o solo (mg L^{-1}); e, K_f e n são constantes de ajustes do modelo de Freundlich.

Para se ajustar os dados de adsorção de Se ao modelo de Freundlich, plotou-se o logaritmo da C_e em função do logaritmo de q e ajustou-se modelos lineares entre essas duas variáveis. Por meio da equação linear gerada, calcularam-se os parâmetros K_f e n . Em seguida, aplicou-se esses parâmetros a equação 4, calculando-se assim, a quantidade de Se adsorvida fornecida pelo modelo.

Para se obter a quantidade de Se desorvida (mg kg^{-1}) no solo, calculou-se primeiramente a concentração inicial da desorção considerando-se o volume remanescente da adsorção, conforme a equação 6. Em seguida, a quantidade de Se desorvida foi calculada com base na equação 7.

$$C_{i_{des}} = \frac{C_{e_{ads}} * V_{rem_{ads}}}{V_{total}} \quad (6)$$

$$S_{e_{des}} = \frac{(C_{e_{ads}} - C_{i_{des}}) * V_{total}}{M} \quad (7)$$

Na qual: $C_{i_{des}}$ = a concentração inicial da desorção (mg L^{-1}); $C_{e_{ads}}$ = a concentração de equilíbrio da solução de adsorção (mg L^{-1}); $V_{rem_{ads}}$ = o volume remanescente da solução de adsorção (mL); V_{total} = o volume da solução adicionada para a desorção (V_{des}) mais o volume remanescente da solução de adsorção ($V_{total} = V_{des} + V_{rem_{ads}}$) (mL); $S_{e_{des}}$ = a quantidade de Se desorvida no solo (mg kg^{-1}); $C_{e_{des}}$ = a concentração de equilíbrio da solução de desorção (mg L^{-1}); M = a massa de solo (g).

Em função dos resultados de adsorção e dessorção obtidos, também foram calculadas a quantidade de Se efetivamente adsorvida (Ads_{efet}) (Equação 8).

$$Ads_{\text{efet}} = Se_{\text{ads}} - Se_{\text{des}} \quad (8)$$

3.5 Colheita do experimento

A colheita das plantas foi realizada no final do ciclo, aos 88 dias após a semeadura. As plantas foram separadas em parte aérea e grãos. A parte aérea foi seca ao ar e armazenadas em sacos de papel para posterior secagem em estufa com circulação de ar forçada a 65°C por 72h ou até atingir peso constante. Em seguida, o conteúdo dos sacos foi pesado para a determinação da massa seca de parte aérea (MSPA, g vaso⁻¹) e moídos em moinho do tipo Willey, com peneira de malha de 1 mm.

Os grãos foram debulhados, armazenados em sacos de papel, secos em estufa com circulação de ar forçada a 65°C por 72h ou até peso constante e posteriormente pesado para determinação da massa seca de grãos (MSG, g vaso⁻¹) e moídos em moinho tipo bola com câmara fechada. Após a moagem, o material seco de parte aérea e grãos foi destinado à análise química de tecido vegetal para determinação dos teores de S e Se.

3.6 Determinação e análise de Se, S e N na planta

A extração do Se e S foi realizada através de digestão nítrico perclórica em bloco digestor (MALAVOLTA et al., 1997), adaptada apenas para a extração de Se. Para este último, as amostras foram digeridas em 6 mL de uma solução de ácido nítrico (HNO₃ ≥ 65% p.a) e ácido perclórico (HClO₄ ≥ 69,72% p.a) na proporção 2:1 (v/v). Os teores de N total também foram determinados pelo método Kjeldahl.

A determinação do Se foi realizada por espectroscopia de absorção com atomização eletrotérmica em forno de grafite - ETAAS (Perkin Elmer, AAnalyst modelo AA 800, Midland, Canadá). A determinação do S foi realizada por turbidimetria (SILVA, 2009).

Uma amostra com material de referência padrão (Plankton – BCR 414, Institute for Reference Materials and Measurements, Geel, Bélgica) de conteúdo conhecido ($1,75 \text{ mg kg}^{-1}$) de Se foi incluído em cada bateria de digestão para qualidade ao controle. A recuperação média para a Se neste material de referência foi de 93,9% ($n = 4$).

O acúmulo de Se e S foi obtido relacionando as concentrações dos elementos encontrados nos grãos e parte aérea com as respectivas matérias secas. A relação Se/S e N/S na MSPA e MSG também foi calculada.

3.7 Análise estatística

Os dados experimentais foram submetidos a análise de variância (ANOVA) e regressão com o auxílio do software R 3.2.2 (R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2016). Foram ajustados modelos matemáticos em função das doses do Se e S para as variáveis MSPA, MSG, teor e acúmulo de Se e S, relação Se/S, teor de N e relação N/S na MSPA. Realizou-se ANOVA e teste de média (Tukey, $p \leq 0,05$) para o estudo da relação N/S na MSG. Empregou-se a análise de regressão linear para modelar a quantidade de Se dessorvida e Se efetivamente adsorvida a 1% e 5 % de probabilidade.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Adsorção e dessorção de Se

Os resultados experimentais foram ajustados as isotermas de Langmuir e Freundlich e os parâmetros quantitativos obtidos através de ambas as equações linearizadas. Comparando-se os valores dos coeficientes de determinação (R^2) das equações linearizadas, pode-se concluir que estes foram maiores quando ajustados ao modelo de Freundlich em relação ao modelo de Langmuir (Tabela 2).

Tabela 2 - Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para adsorção de Se no solo sob diferentes doses de S.

Solo	Langmuir			Freundlich		
	b_{\max} (mg kg ⁻¹)	K_L (L kg ⁻¹)	R^2	n	K_f (L kg ⁻¹)	R^2
S (0 mg dm ⁻³)	2,2	0,0051	0,82	1,68	2,72	0,97
S (45 mg dm ⁻³)	1,5	0,0035	0,86	1,53	1,67	0,99
S (90 mg dm ⁻³)	1,3	0,0027	0,86	1,43	1,34	0,99

b_{\max} = capacidade máxima de adsorção (CMA) estimada pelo modelo de Langmuir; K_L = constante relacionada a força de ligação; n e K_f = constantes de ajustes do modelo de Freundlich; R^2 = coeficiente de determinação.

Resultados semelhantes aos observados neste trabalho, mostram que a equação de Freundlich aplica-se melhor a adsorção de Se na forma de selenato (GOH et al., 2004; ABREU et al., 2011b; LI et al., 2015), enquanto que o modelo de Langmuir apresenta melhor ajuste quando o Se encontra-se na forma de selenito (GOH et al., 2004; MOUTA et al., 2008; LI et al., 2015).

Dentre os tratamentos avaliados com diferentes doses de S (0, 45 e 90 mg dm⁻³), a capacidade máxima de adsorção (CMA) de Se, estimada pela equação de Langmuir, atingiu valores de 2,2; 1,5 e 1,3 mg kg⁻¹, respectivamente (Tabela 2). Com base nestes resultados, pode-se afirmar que nos tratamentos sem S, existe uma maior quantidade de sítios de adsorção livres para adsorver Se, diminuindo a disponibilidade de Se as plantas.

Os tratamentos com menores doses de S, apresentaram os maiores valores de K_f . Na ausência de evidências consistentes sobre a natureza dos mecanismos de adsorção semelhante a CMA, o maior coeficiente K_f fornecidos pela equação de Freundlich nos tratamentos sem S permite inferir que nestes tratamentos, o solo apresenta uma maior capacidade de adsorção de íons (BUCHTER et al., 1989).

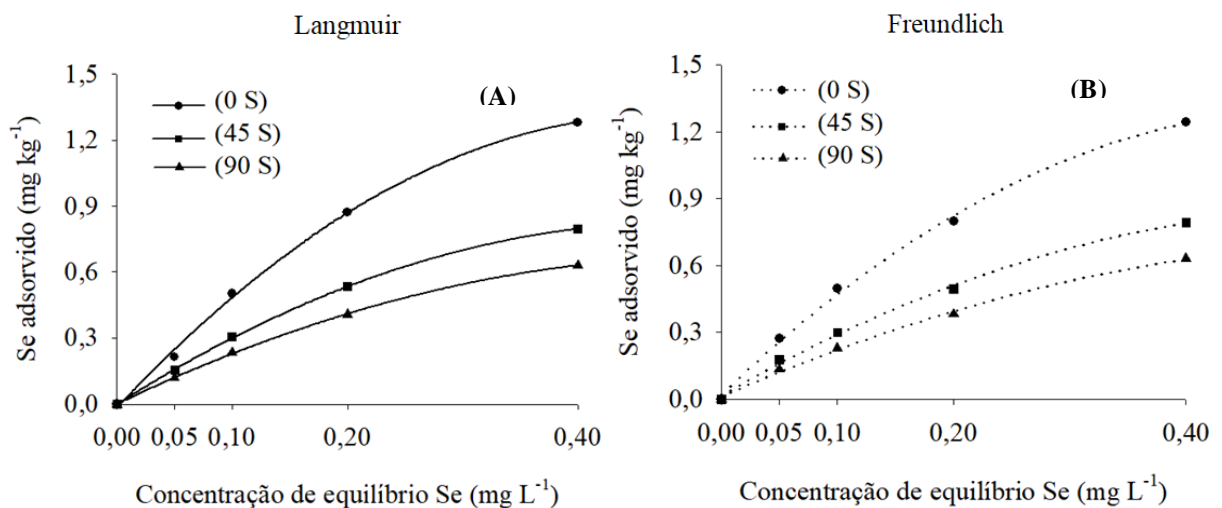
Todos os tratamentos apresentaram coeficiente $n > 1$, indicando que os sítios energéticos diminuem com o aumento da superfície coberta, ou seja, que esses sítios altamente energéticos são os primeiros a serem ocupados (INSKEEP et al., 1983). Os tratamentos com ausência de S apresentaram maior heterogeneidade dos sítios de adsorção, apresentando o valor de n igual a 1,68 e, como já indicado pelo alto valor de K_L , esse solo foi o que reteve maiores quantidades de Se com maior intensidade.

Os dados experimentais para adsorção de Se ajustados as isothermas de Langmuir e Freundlich (Figura 2) apresentaram uma acentuada inclinação das isothermas nas concentração de equilíbrio (C_e) iniciais. Com o aumento da C_e houve redução da inclinação das curvas, tendendo ao equilíbrio conforme os sítios de adsorção foram preenchidos. Dessa forma, os resultados dos ajustes obtidos para os três níveis de S no solo, podem ser caracterizados como uma inclinação do tipo L-Langmuir (SPARKS, 2003; MEURER, 2012).

Notou-se com estes ajustes influência direta do ânion sulfato sobre a adsorção de Se, pois, quanto menor a quantidade de S adicionado, maior foi a capacidade do solo em adsorver Se. A quantidade de Se adsorvido no solo na ausência de S pela isoterma de Langmuir foi de $1,28 \text{ mg kg}^{-1}$. Este valor é aproximadamente 60,8% e 102,8% maior que nos tratamentos com 45 e 90 mg dm^{-3} de S na maior C_e , respectivamente (Figura 2A).

Os valores ajustados pela isoterma de Freundlich, assemelham-se aos encontrados pela isoterma de Langmuir. Na ausência de S, observou-se uma quantidade de Se adsorvido de $1,24 \text{ mg kg}^{-1}$. Este valor é aproximadamente 56,7% e 96,9% maior que nos tratamentos com 45 e 90 mg dm^{-3} de S na maior C_e , respectivamente (Figura 2B). Percebe-se que as doses de Se utilizadas neste estudo foram quase suficientes para saturar os sítios de adsorção, já que as curvas tendem ao equilíbrio nas maiores C_e .

Figura 2 – Relação entre a quantidade de Se adsorvida sob diferentes doses de S no solo em função de diferentes concentrações de equilíbrio de Se.



Os pontos indicam dados obtidos experimentalmente, e as linhas foram obtidas através do ajuste da isothermas de Langmuir e Freundlich.

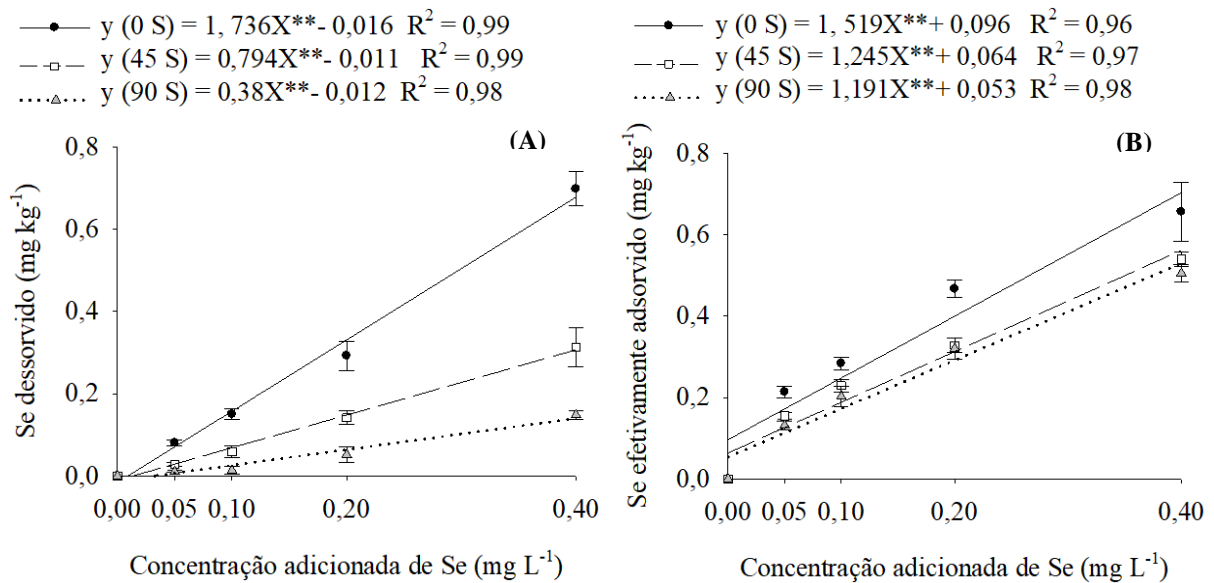
A adição de maiores quantidades de ânions sulfato no solo através de práticas de manejo como o uso de fertilizantes e corretivos, reduziram a capacidade do solo em adsorver Se (Figura 2). A influência da concentração de ânions competidores sobre a adsorção de Se tem sido bem estabelecida por diversos autores. Segundo Goh et al. (2004), a mobilidade e disponibilidade de Se em solos pode ser fortemente afetada pela presença de ânions como o fosfato, sulfato, carbonato e cloreto. Outros estudos relatam redução na adsorção de Se quando este encontra-se em competição direta com SO_4^{2-} (DHILLON & DHILLON et al., 2000), PO_4^{3-} (EICH-GREATOREX et al., 2010) e MoO_4^{2-} (WU et al., 2001).

Por meio do ajuste de regressão linear, percebeu-se que a quantidade de Se dessorvido (mg kg^{-1}) acompanhou linearmente o aumento da quantidade de Se adicionado (mg L^{-1}). O solo sem acréscimo de S apresentou a maior quantidade de Se dessorvido (Figura 3A). Ressalta-se que a quantidade de Se dessorvida no solo deve ser interpretada, levando em consideração a quantidade de Se adsorvida previamente, adotando assim a adsorção efetiva como parâmetro para a determinação da capacidade de retenção de Se.

A quantidade de Se dessorvido (Figura 3A) apresenta relação direta com a quantidade do Se adsorvido (Figura 2), de modo que os tratamentos com maior capacidade de adsorção também foram os que apresentaram maior dessorção, típico de adsorção via complexo de esfera externa, com baixo grau de energia (MCBRIDE, 1997; GOLDBERG et al., 2001; SNYDER et al., 2014).

A análise de regressão linear também permitiu equacionar a quantidade de Se efetivamente adsorvido sob as diferentes doses de Se em cada tratamento com S (Figura 3B). Semelhante ao Se adsorvido determinado pelas isotermas de adsorção (Figura 2), houve incremento na quantidade de Se efetivamente adsorvido com o aumento da quantidade de Se adicionado aos tratamentos. O solo sem adição de S apresentou a maior quantidade de Se efetivamente adsorvida (Figura 3B). Percebe-se que a quantidade de Se efetivamente adsorvido (Figura 3B) supera a quantidade de Se dessorvido (Figura 3A) em todos os tratamentos, devido a maior quantidade de Se adsorvido anteriormente (Figura 2).

Figura 3 – Se desorvido (A) e Se efetivamente adsorvido (B) em relação à concentração do elemento adicionado ao solo.



Significativo pelo ajuste de modelo de regressão linear a $p < 0,01^{**}$.

4.2 Massa seca de parte aérea e grãos

A produção de massa seca de parte aérea (MSPA) e massa seca de grãos (MSG) foram influenciadas pelas doses de Se e S adicionadas e também pela interação entre elas ($p < 0,05$). Houve incremento na MSPA quando as plantas foram submetidas às crescentes doses de Se no solo, apresentando ajuste linear quando cultivadas na ausência de S e quadrático nos tratamentos com 45 e 90 mg dm^{-3} de S (Figura 4A). Nesses últimos, os maiores valores (33,46 e 27,99 g vaso^{-1}) foram obtidos nas doses 3,01 e 2,07 mg dm^{-3} de Se, respectivamente.

A massa seca de grãos (MSG) foi negativamente influenciada em função do aumento das doses de Se nos tratamentos com 0 e 45 mg dm^{-3} de S (Figura 4B), porém, na maior dose de S (90 mg dm^{-3}) houve aumento da MSG até a dose 1,63 mg dm^{-3} de Se, com produção máxima de 16,52 g vaso^{-1} (Figura 4B).

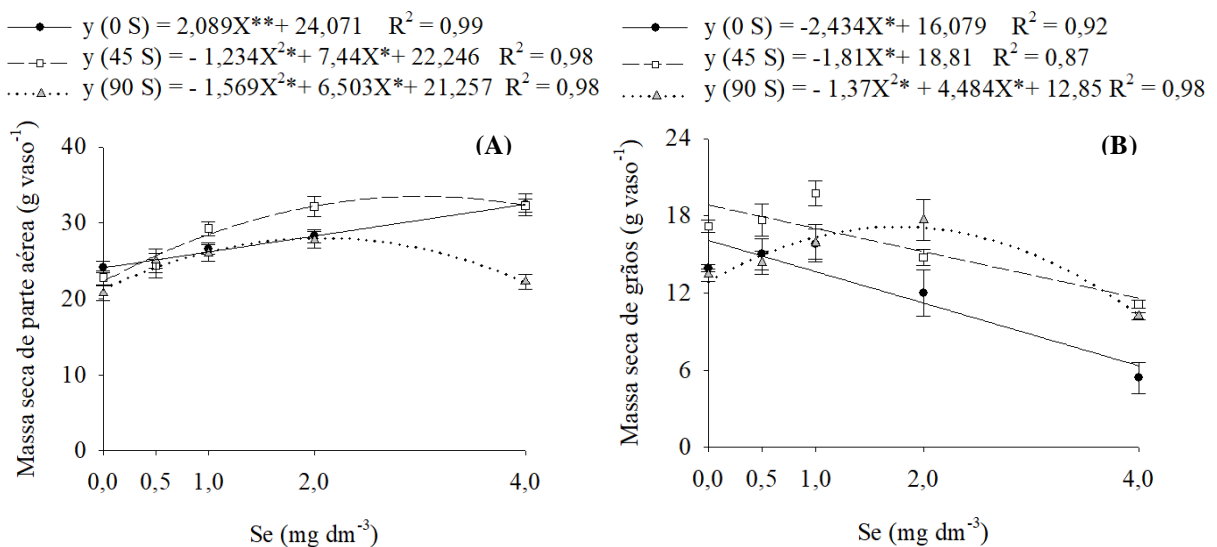
O aumento da MSPA (Figura 4A) até a dose 2,0 mg dm^{-3} de Se nos tratamentos, mostram a eficácia do selenato na promoção do crescimento das plantas (LYONS et al., 2009; LI et al., 2018). Djanaguiraman et al. (2005) atribuem o maior crescimento da parte aérea das plantas ao aumento da atividade antioxidante através da ativação de enzimas como a superóxido dismutase (SOD), catalase (CAT) e GSH, diminuindo a ação deletéria de espécies

reativas de oxigênio (ERO) e a peroxidação lipídica. Pilon-Smits (2015) atribui a maior MSPA aos maiores teores de carboidratos e aminoácidos totais livres, possivelmente em virtude do maior conteúdo de clorofila e o aumento na taxa fotossintética (HAJIBOLAND et al., 2014).

A redução da MSPA (Figura 4A) e MSG (Figura 4B) na dose 4,0 mg dm⁻³ de Se pode ser atribuída a redução da atividade oxidante, aumentando a atividade de ERO e a aceleração da peroxidação lipídica (HAN et al., 2013). Ramos et al. (2012) relataram em experimento utilizando *Brachiaria brizantha*, aumento da MSPA na dose 0,5 mg kg⁻¹ de Se. Neste mesmo experimento, os autores também observaram redução da MSPA conforme as doses de selenato aumentavam até a dose 6,0 mg kg⁻¹ de Se.

A absorção de grandes quantidades de Se pelas plantas é responsável pela substituição de S em aminoácidos essenciais, mudando a conformação de proteínas, formando selenometionina e selenocisteína que produzem efeitos tóxicos, resultando na destruição de um número importante de proteínas estruturais e funcionais. Segundo Pilon-Smits e Leduc (2009), essa substituição ocorre devido à semelhança estrutural entre o Se e S, gerando uma competição entre esses elementos no interior da planta, afetando a síntese de aminoácidos e proteínas.

Figura 4 – Massa seca de parte aérea (A) e massa seca de grãos (B) em função de diferentes doses de Se e S.



Significativo pelo ajuste de modelo de regressão linear a $p < 0,05^*$ e a $p < 0,01^{**}$.

4.3 Teor e acúmulo de Se na MSPA e MSG

O teor e o acúmulo de Se na MSPA e MSG foram influenciadas pelas doses de Se e S adicionadas e pela interação entre elas ($p < 0,05$). O aumento das doses de Se proporcionou incremento nos teores de Se na MSPA (Figura 5A) e MSG (Figura 5B) independentemente das doses de S. Os maiores teores de Se na MSPA e MSG foram obtidos nos tratamentos com S, demonstrando uma relação sinérgica entre o Se e o S no interior da planta. Resultados semelhantes aos observados neste trabalho foram encontrados por Stroud et al. (2010) e Golob et al. (2016) em experimento de campo, onde a aplicação de sulfato auxiliou na maior absorção de selenato em plantas de trigo.

Diferente dos resultados encontrados, Mackowiak & Amacher (2008) observaram em experimento de campo, que a aplicação de sulfato de cálcio pode inibir a absorção de Se em plantas de alface e azevém cultivadas em solos com elevada concentração de Se. Em experimento conduzido em vasos, Santiago et al. (2018) observaram maiores teores de Se na forma de selenato na MSPA e em frutos de morango nos tratamentos sem adição de S em comparação aos tratamentos com 60 mg dm^{-3} de S.

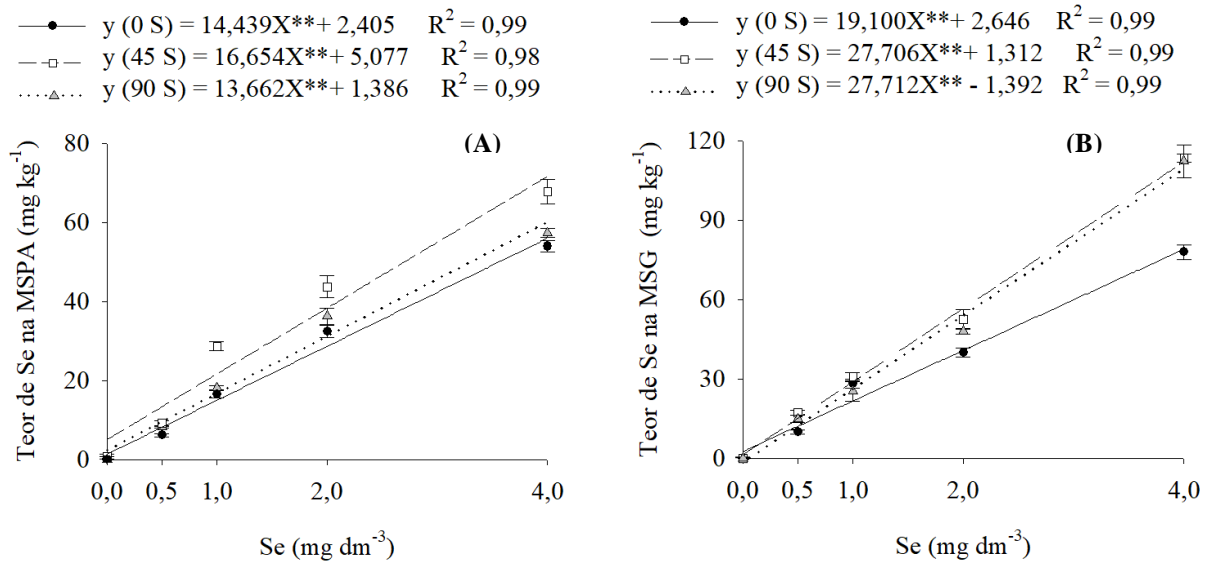
A nutrição equilibrada entre Se e S dentro e fora da planta, determina a preferência dos transportadores de sulfato por selenato (SORS et al., 2005). Como observado na Figura 5A, os menores teores de Se na MSPA nos tratamentos com 90 mg dm^{-3} de S em relação aos tratamentos com 45 mg dm^{-3} , é devido a elevada concentração de sulfato na solução do solo, o que diminui a seletividade dos transportadores de sulfato pelo selenato (WHITE et al., 2004).

Os transportadores de sulfato responsáveis pela seletividade e transporte de S e Se são seletivos para sulfatos em plantas não acumuladoras de Se e seletivo para selenato em plantas acumuladoras (HARRIS et al., 2014). Fu et al. (2011) ressaltaram que o teor de Se nas plantas é altamente dependente da concentração encontrada ou adicionada ao solo, além disso o feijão é considerado uma planta acumuladora de Se (LIU et al., 2011).

Considerando que no Brasil o consumo *per capita* de feijão é de aproximadamente 50 g dia^{-1} (MAPA, 2018) e que a recomendação de ingestão de Se em adultos é de $53\text{-}60 \text{ } \mu\text{g dia}^{-1}$ (RAYMAN, 2004), verificou-se que independentemente da dose de Se adicionada aos vasos, o teor de Se encontrado nos grãos excedeu a recomendação de ingestão diária de Se estabelecida por Fordyce et al., 2007 de $400 \text{ } \mu\text{g dia}^{-1}$, com exceção aos tratamentos sem Se onde os teores observados foram muito baixos. Vale ressaltar que os resultados observados

nas condições experimentais utilizadas nesse experimento podem diferir de resultados observados a campo.

Figura 5 – Teor de Se na massa seca de parte aérea (A) e nos grãos (B) em função de diferentes doses de Se e S.



Significativo pelo ajuste de modelo de regressão linear a $p < 0,05^*$ e a $p < 0,01^{**}$.

O acúmulo de Se na MSPA aumentou linearmente com a adição de Se independente da dose de S (Figura 6A). Os maiores acúmulos de Se na MSPA, foram observados nos tratamentos com 45 mg dm^{-3} de S, enquanto que nas maiores doses de S houve menor acúmulo de Se na MSPA (Figura 6A). O acúmulo de Se na MSG apresentou ajuste quadrático no tratamento sem S, com acúmulo máximo de $560\text{ }\mu\text{g vaso}^{-1}$ na dose $2,67\text{ mg dm}^{-3}$ de Se. (Figura 6B). Nos tratamentos com 45 e 90 mg dm^{-3} de S, houve ajuste linear com maior acúmulo de Se na MSG nas maiores doses de Se.

O menor acúmulo de Se na MSPA (Figura 6A) nos tratamentos com 90 mg dm^{-3} de S, podem ser justificados pela redução na MSPA (Figura 4A) apesar dos maiores teores de Se observados (Figura 5A) a medida que as doses de Se foram adicionadas aos tratamentos. O maior acúmulo de Se na MSPA nos tratamentos com 0 e 45 mg dm^{-3} de S foram proporcionados pela maior produção de massa seca de parte aérea (Figura 4A) e maior teor de Se (Figura 5A) observado nestes tratamentos.

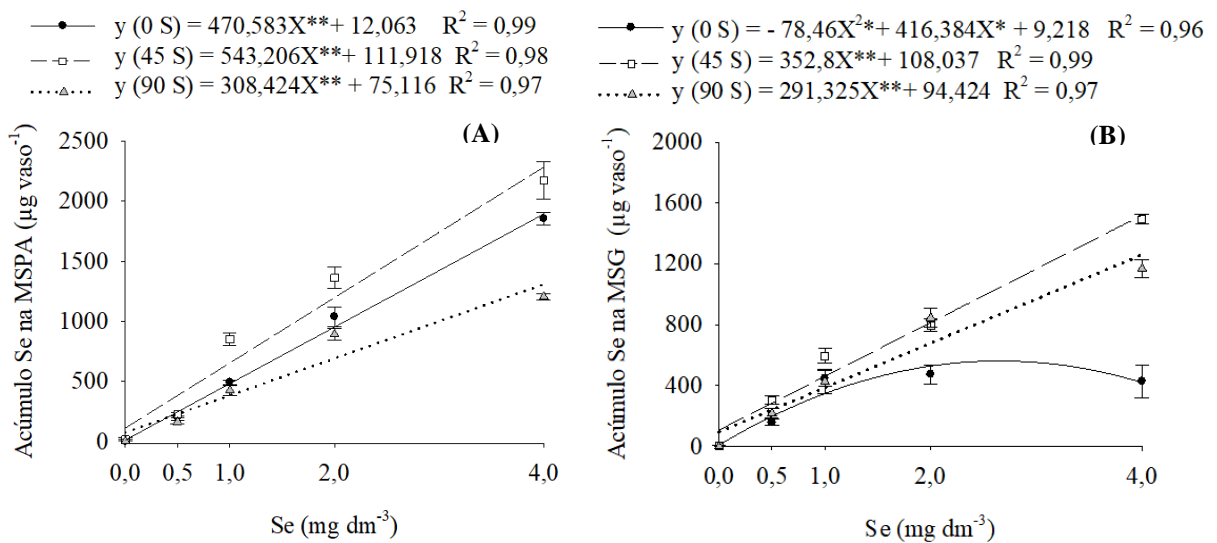
O maior acúmulo de Se na MSG (Figura 6B) foi observado nos tratamentos com S devido ao maior teor de Se na MSG (Figura 5B) e maior produção de MSG (Figura 4B) em relação aos tratamentos sem S. Na dose de $4,0\text{ mg dm}^{-3}$ de Se observa-se nos tratamentos com

S uma maior concentração de Se nos grãos devido a menor MSG (Figura 4B) e o maior teor de Se nos grãos (Figura 5B). Diante do reportado neste experimento, o menor acúmulo de Se nos grãos (Figura 6B) foi observado nos tratamentos com ausência de S, tendo em vista o menor teor de Se observados nos grãos (Figura 5B) e a redução da MSG (Figura 4B).

O acúmulo de Se nos grãos foi menor que na MSPA, devido a menor produção de MSG e a competição do Se com o S no interior da planta, que proporciona menor redistribuição do Se acumulado nas folhas para os grãos (WHITE et al., 2004). Observa-se que, não necessariamente, o maior acúmulo de Se na MSPA e MSG (Figura 6) é acompanhado pelo maior teor do elemento nesse tecido (Figura 5). Como o acúmulo de um elemento é dependente do seu teor no tecido e, principalmente, da produção de massa seca (Figura 4), de maneira geral, o acúmulo está diretamente relacionado a estas duas variáveis.

O selenato é ativamente absorvido pelas plantas através de transportadores de sulfato com gasto de energia, porém não é facilmente convertido em formas orgânicas (TERRY et al., 2000). Os maiores acúmulos de Se na MSPA (Figura 6A) são devido a elevada taxa de absorção e mobilidade do selenato no xilema das plantas (CAO et al., 2013). Em plantas hiperacumuladoras o processo de translocação é feito rapidamente do xilema das raízes para os tecidos da parte aérea e das folhas para os órgãos reprodutivos por meio do floema (BROWN & SHRIFT, 1982).

Figura 6 – Acúmulo de Se na massa seca de parte aérea (A) e nos grãos (B) em função de diferentes doses de Se e S.



Significativo pelo ajuste de modelo de regressão linear a $p < 0,05^*$ e a $p < 0,01^{**}$.

4.4 Teor e acúmulo de S na MSPA e MSG

O teor e o acúmulo de S na MSPA e MSG foram influenciados pelas doses de Se e S adicionadas e pela interação entre elas ($p < 0,05$), com exceção ao acúmulo de S na MSG. As doses crescentes de Se influenciaram os teores de S na MSPA (Figura 7A). Os teores máximos de S observados nos tratamentos com, 0, 45 e 90 mg dm^{-3} de S foram de 0,50; 2,09 e 2,10 g kg^{-1} nas doses 3,80; 3,52 e 2,54 mg dm^{-3} de Se, respectivamente (Figura 7A). Os teores de S na MSG apresentaram ajuste linear em função das doses de Se adicionadas (Figura 7B).

Nos tratamentos com 45 e 90 mg dm^{-3} de S, observa-se pelos teores encontrados, efeito sinérgico entre Se e S até as doses 3,52 e 2,54 mg dm^{-3} de Se (Figura 7A), respectivamente. Porém, Ramos et al. (2011) em alface, Boldrin et al. (2013) em arroz e Boldrin et al. (2016) em trigo também observaram incrementos no teor de S nas folhas, mas em todos estes trabalhos citados as doses de Se utilizadas foram menores que as doses utilizadas no presente estudo.

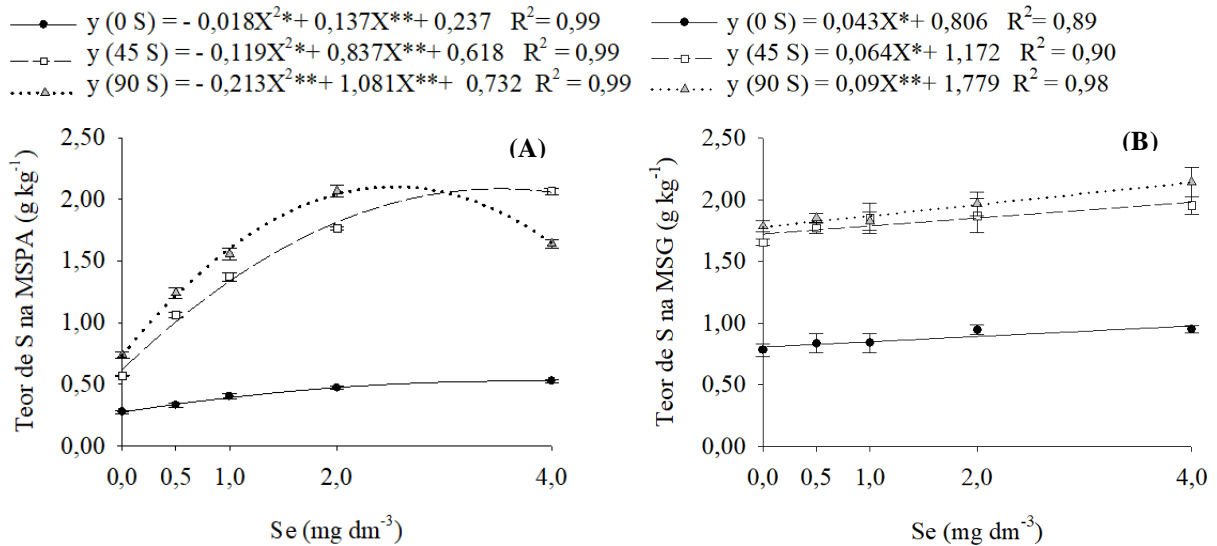
Nos tratamentos com 4,0 mg dm^{-3} de Se, observa-se efeito competitivo entre Se e S, com redução dos teores de S na MSPA (Figura 7A). Alguns estudos reportam uma relação antagonista entre sulfato e selenato em plantas de trigo e colza tratadas com doses maiores que 1,0 mg dm^{-3} de Se (LI et al., 2008; RENKEMA et al., 2012; LIU et al., 2016).

O aumento nos teores de S na parte aérea e grãos, na ausência de S (Figura 7A), estão possivelmente ligados a uma maior expressão dos genes transportadores de sulfato presentes nas raízes (BOLDRIN, et al., 2016). A diminuição na disponibilidade de sulfato pelas raízes resulta na multiplicação e na maior expressão de genes transportadores de sulfato como forma de compensar a ausência de S, aumentando assim a capacidade de absorção de Se e consequentemente a absorção do S presente naturalmente no solo (SCHINMACHI et al., 2010).

Os teores de S nos grãos (Figura 7B) foram superiores aos observados na parte área, devido à redistribuição do elemento acumulado na parte área para os grãos, relacionado à maior demanda de S durante a fase de enchimento de grãos do feijoeiro para a formação de proteínas, visto que o S é um elemento pouco redistribuído na planta e o feijão pode apresentar um percentual de proteína nos grãos variando entre 16 e 36,28% (PINHEIRO et al., 2010). Em virtude disso, possivelmente, se a aplicação de Se até a dose 2,0 mg dm^{-3} ocorrer

próximo a fase de enchimento de grãos ou se houver fornecimento constante de S, os teores de S podem ser incrementados nos grãos.

Figura 7 – Teor de S na massa seca de parte aérea (A) e nos grãos (B) em função de diferentes doses de Se e S.



Significativo pelo ajuste de modelo de regressão linear a $p < 0,05^*$ e a $p < 0,01^{**}$.

No tratamento sem adição de S houve incremento no acúmulo de S em função das doses de Se (Figura 8A). Nos tratamentos com 45 e 90 mg dm^{-3} de S houve ajuste quadrático em resposta as doses de Se, com acúmulo máximo de S na MSPA de 67,83 e 57,01 mg vaso^{-1} nas dosagens 3,56 e 2,37 mg dm^{-3} de Se, respectivamente (Figura 8A).

Os tratamentos com ausência de S, apresentaram ajuste linear com redução do acúmulo de S na MSG a medida que as doses de Se aumentaram (Figura 8B). Nos tratamentos com 45 mg dm^{-3} de S não houve ajuste significativo observado para as doses de Se adicionada. O tratamento com 90 mg dm^{-3} de S, apresentou ajuste quadrático em resposta as doses de Se, com acúmulo máximo de S na MSG de 32,41 mg vaso^{-1} na dose 1,95 mg dm^{-3} de Se.

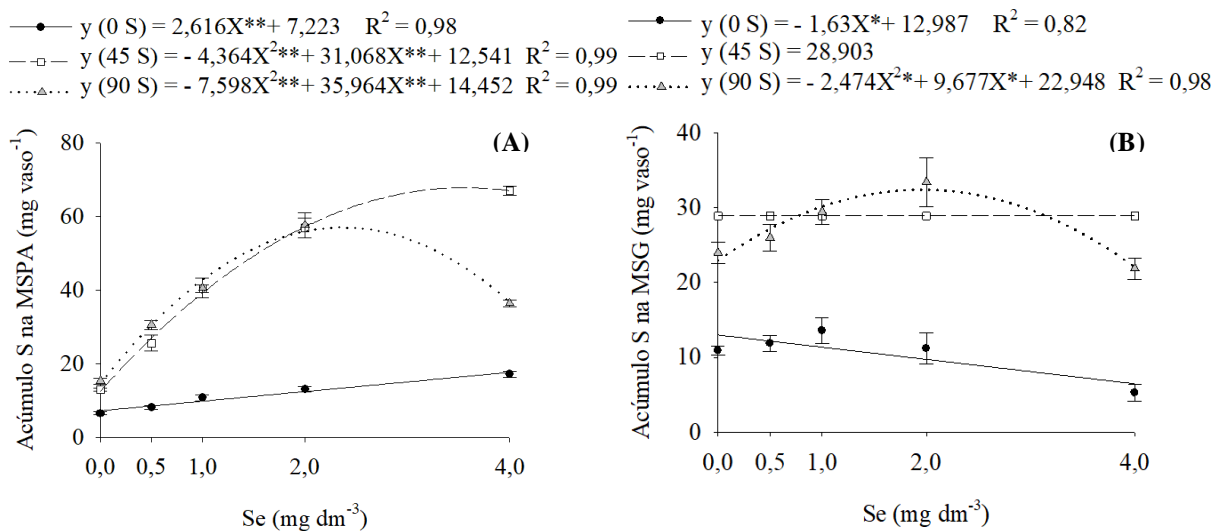
O fornecimento de Se até a dose 2,0 mg dm^{-3} , aumentou o acúmulo de S na MSPA (Figura 8A) em todos os tratamentos analisados. Este resultado justifica-se devido ao potencial benéfico do Se observados na MSPA (Figura 4A) e o aumento no teor de S na MSPA (Figura 7A). Hawrylak-Nowak (2013) e Guerrero et al. (2014) também observaram incremento no acúmulo de S em alface e trigo, respectivamente, quando tratados com menores doses de selenato em cultivo hidropônico.

Quando foram aplicadas doses de $4,0 \text{ mg dm}^{-3}$ de Se nos vasos houve redução do acúmulo de S na MSPA (Figura 8A) nos tratamentos com S devido a redução na MSPA (Figura 4A) e no teor de S na MSPA (Figura 7A). Nos tratamentos sem S houve aumento no acúmulo de S na MSPA à medida que as doses de Se foram adicionadas (Figura 8A) devido à relação positiva existente entre esta variável com a MSPA (Figura 4A) e o teor de S na MSPA (Figura 7A).

O aumento no acúmulo de S na MSG nos tratamentos com 90 mg dm^{-3} de S até a dose $1,95 \text{ mg dm}^{-3}$ de Se (Figura 8B) ocorreu devido ao fato que apenas neste tratamento a MSG não foi comprometida pelo aumento nas doses de Se até a dose $1,63 \text{ mg dm}^{-3}$ (Figura 4B) e os teores de S na MSG aumentaram conforme as dose de Se foram adicionadas (Figura 7B). Nos tratamentos sem S, a redução no acúmulo de S na MSG (Figura 8B) pode ser justificada pelo decréscimo na MSG proporcionado pela adição de Se aos tratamentos (Figura 4B) mesmo com acréscimo no teor de S na MSG (Figura 7B).

Estes resultados ressaltam que as plantas apresentaram diferentes capacidades em acumular S sob diferentes doses de Se no solo, havendo uma relação sinérgica ou antagonista entre o selenato e o sulfato, sob diferentes doses destes elementos, influenciando o acúmulo de S na MSPA (Figura 8A) e MSG (Figura 8B).

Figura 8 – Acúmulo de S na massa seca de parte aérea (A) e nos grãos (B) em função de diferentes doses de Se e S.



Significativo pelo ajuste de modelo de regressão linear a $p < 0,05^*$ e a $p < 0,01^{**}$.

4.5 Relação Se/S na MSPA e MSG

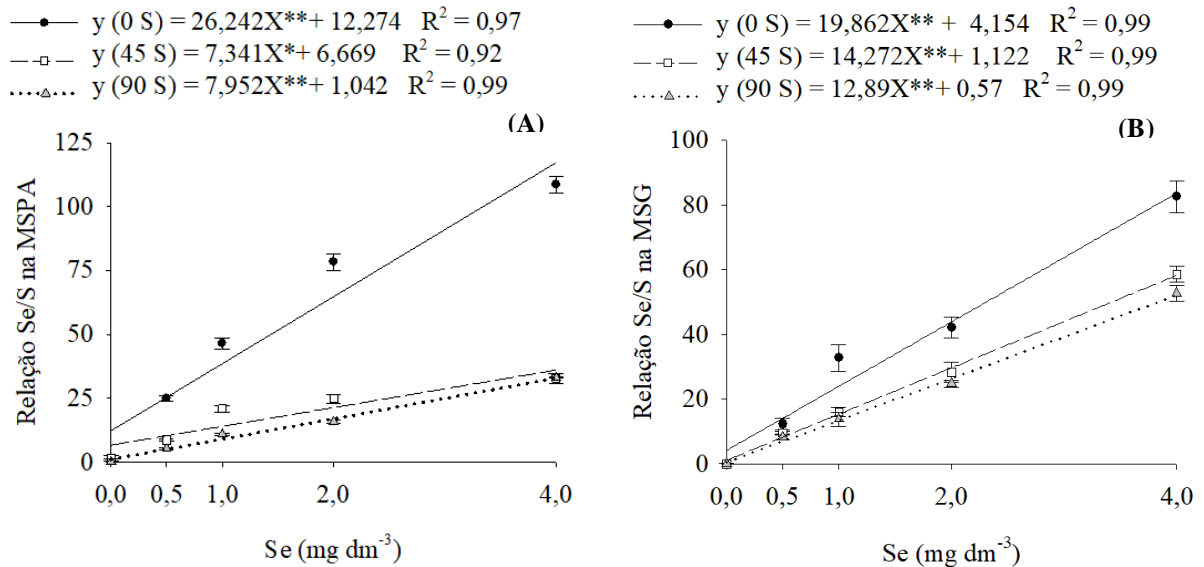
A relação Se/S na MSPA e MSG foi influenciada pelas doses de Se e S adicionadas e pela interação entre elas ($p < 0,05$). Todos os tratamentos apresentaram ajuste linear para a relação Se/S na MSPA (Figura 9A) e MSG (Figura 9B) apresentando maior relação Se/S a medida que as doses de Se aumentaram nos tratamentos. As maiores relações Se/S na MSPA e MSG foram obtidas nos tratamentos sem adição de S. Resultados semelhantes foram observados por Schiavon et al. (2015) e Tian et al. (2017) para brassicas e Santiago et al. (2018) para plantas de morango, utilizando doses menores de Se e S que as aplicadas neste experimento.

Conhecendo a relação entre o selenato e o sulfato explorada neste trabalho, ressalta-se com esta variável (Figura 9) a existência de uma relação sinérgica existente entre estes ânions nos tratamentos com menor relação Se/S, que proporcionou maior incremento na MSPA (Figura 4A), maior teor (Figura 5) e acúmulo (Figura 6) de Se na MSPA e MSG. O aumento na relação Se/S com a adição das doses de Se aos tratamentos, resultaram na diminuição da MSPA (Figura 4A), redução da MSG (Figura 4B) e redução nos teores (Figura 7A) e acúmulo de S na MSPA (Figura 8A). White et al. (2007) ressaltam que a relação Se/S de plantas acumuladoras de Se como o feijoeiro é mais alta do que em outras espécies de angiospermas.

A menor relação Se/S nos tratamentos com S (Figura 9) foi determinante para um maior teor (Figura 5) e acúmulo (Figura 6) de Se na MSPA e MSG do feijoeiro, porém, com os resultados observados neste trabalho é possível afirmar que a aplicação de 45 mg dm^{-3} de S associado a baixas doses de Se podem favorecer o acúmulo de Se nos grãos, sem comprometer o desenvolvimento da planta. Uma menor relação Se/S nas plantas é sugerida como atenuador da toxicidade causada pelo Se quando menores doses de S são aplicadas aos cultivos (WHITE et al., 2004; KASSIS et al., 2007).

Quando uma mistura de selenato e sulfato é fornecida as plantas, a relação Se/S encontrada na rizosfera, raramente assemelha-se a concentração Se/S no tecido vegetal. Isso sugere que os transportadores responsáveis pela aceitação e transporte destes ânions são seletivos para selenato em plantas hiperacumuladoras que apresentam maior relação Se/S na parte aérea em relação a rizosfera e seletivos para sulfatos em plantas não acumuladoras de Se, que apresentam menor relação Se/S na parte aérea em comparação a rizosfera (HARRIS et al., 2014).

Figura 9 – Relação Se/S na massa seca de parte aérea (A) e nos grãos (B) em função de diferentes doses de Se e S.



Significativo pelo ajuste de modelo de regressão linear a $p < 0,05^*$ e a $p < 0,01^{**}$.

A maior concentração de Se na solução do solo nos tratamentos com maiores doses de S, apresentam uma importante informação para o manejo de aplicação de selenato no solo: a aplicação de Se em propriedades que empregam altas doses de fertilizantes e corretivos contendo S, reduzem a adsorção de Se, deste modo, o Se permanecerá mais na solução do solo e em maior disponibilidade para as plantas.

No geral, os menores teores de Se na MSPA (Figura 5A) e MSG (Figura 5B) observados nos tratamentos com ausência de S, estão relacionados a maior adsorção de Se aos colóides do solo. Como visto neste trabalho (Figura 2), a adição de S aos tratamentos, aumentou a ocupação de parte dos sítios livres para adsorção por ânions sulfato, aumentando assim, a disponibilidade de Se na solução do solo.

A aplicação de Se aumentou a relação Se/S nos tratamentos e conseqüentemente a competição destes elementos pelos mesmos sítios de adsorção. Conforme o selenato é adsorvido, ele ocupa sítios de adsorção que anteriormente seriam preenchidos com sulfato, favorecendo maior absorção de S pela planta. Deste modo, a adsorção de Se e S no solo é regulada pelas diferentes doses destes elementos aplicados aos tratamentos, influenciando diretamente na disponibilidade destes as plantas.

4.6 Relação N/S na MSPA e MSG

O teor de N na MSPA (Figura 10A) aumentou em função das doses de Se no tratamento com 45 mg dm^{-3} de S, enquanto que nos tratamentos com 0 e 90 mg dm^{-3} de S não houve ajuste significativo observado para as doses de Se adicionadas. A interação entre N e S está diretamente relacionada com a alteração das respostas fisiológicas e bioquímicas das plantas (JAMAL et al., 2010). O aumento do teor de N na MSPA nos tratamentos com 45 mg dm^{-3} de S pode estar relacionado ao aumento do teor de S na MSPA (Figura 7A) proporcionado pelo aumento das doses de Se. Segundo Podlesna et al. (2003), o teor de N é significativamente modificado pelo teor de S no solo, conseqüentemente, a disponibilidade de S determina a eficiência e o uso de N pelas plantas.

A relação N/S na MSPA (Figura 10B) apresentou ajuste quadrático em função das doses de Se adicionadas aos tratamentos com 0 e 90 mg dm^{-3} de S. A relação N/S redziu com o aumento das doses de Se no tratamento sem adição de S, enquanto que no tratamento com 90 mg dm^{-3} de S, a relação N/S manteve-se próxima ao tratamento sem Se. No tratamento com 45 mg dm^{-3} de S, não foi observado ajuste significativo para as doses de Se adicionadas (Figura 10B). A relação N/S apenas expressa a proporção quantitativa entre os elementos e não os seus teores atuais, mas, estes valores tem sido amplamente utilizados como indicadores de deficiência nutricional destes elementos na planta (SUTRADHAR et al., 2017).

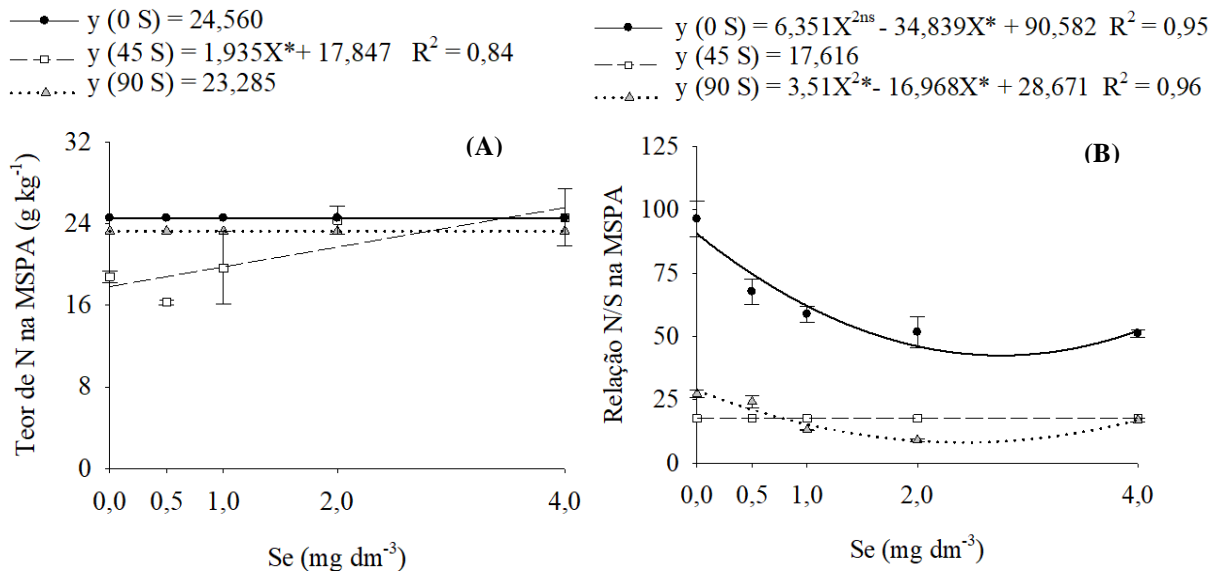
Para a cultura do feijoeiro, Silva et al. (2017) observaram relação N/S na parte aérea na ordem de 33 sob crescentes doses de S e 120 mg dm^{-3} de N. Furtini Neto et al. (2000) obtiveram respostas a aplicação de S para três diferentes cultivares de feijão. Os autores verificaram que a relação N/S na MSPA do feijoeiro apresentou variação de 18,68 a 20,97. Uma relação N/S de 17,5 tem sido estabelecida como ideal para o crescimento de leguminosas (DIJKSHOORN & WIJK, 1967), e relações entre 13 e 17 são sugeridas para o feijoeiro (AULAKH & PARISCHA, 1977).

A relação N/S na MSPA (Figura 10B) nos tratamentos sem S apresentaram maiores valores em relação aos tratamentos com 90 mg dm^{-3} de S. Uma relação N/S acima do ideal, indicaria uma deficiência de S, com acúmulo de N na forma não protéica, principalmente na forma de nitrato e N orgânico solúvel, além da não formação de aminoácidos essenciais como a cisteína e a metionina (HAQ & CARLSON, 1993), enquanto que uma relação abaixo do

ideal, indicaria uma grande quantidade de S inorgânico, não proteico, acumulado na planta (SUTRADHAR et al., 2017).

Semelhante aos resultados observados nesse estudo, Crusciol et al. (2006) observaram aumento do teor de S e redução da relação N/S nas folhas do feijoeiro, quando aplicadas doses de até 80 mg kg⁻¹ S na forma de sulfato de amônio. Quando esta mesma quantidade de S foi aplicada na cultura da soja na forma de sulfato de cálcio, Moreira et al. (2017) observaram uma relação N/S nas folhas de oito cultivares de soja, variando de 18,7 a 27.

Figura 10 – Teor de N (A) e relação N/S na massa seca de parte aérea (B) em função de diferentes doses de Se e S.



Significativo pelo ajuste de modelo de regressão linear a $p < 0,05^*$ e a $p < 0,01^{**}$.

O teor de N na MSG não apresentou um comportamento significativo em função das doses de Se e S. Em geral, os tratamentos apresentaram um teor de N médio de 46,67 g kg⁻¹. A relação N/S na MSG (Tabela 3) também não apresentou um ajuste significativo em função das doses de Se e S. Para a relação N/S na MSG, apenas houve influencia das doses de S aos tratamentos. Os tratamentos sem adição de S diferem estatisticamente dos tratamentos com 45 e 90 mg dm⁻³ de S pelo teste Tukey ($p \leq 0,05$) conforme observado na Tabela 3.

A relação N/S nos grãos do feijoeiro cultivados na ausência de S apresentou média geral de 51,84, enquanto que nos tratamentos que receberam S a média geral dos valores observados foi de 25,04 (Tabela 3). Semelhante aos resultados observados nos tratamentos que receberam adubação com S, um estudo conduzido por Potzsch et al. (2018) em condição de campo, observaram relação N/S de 22 em grãos de feijão-fava cultivados com 20 mg dm⁻³

de S. Já em condições de casa de vegetação, Moreira et al. (2017) observaram uma relação N/S nos grãos de oito cultivares de soja, variando de 19,8 a 31,6.

Tabela 3 - Relação N/S na massa seca de grãos.

Solo	Doses adicionadas de Se (mg dm^{-3})				
	0	0,5	1,0	2,0	4,0
S (0 mg dm^{-3})	47,89 a	56,20 a	54,06 a	48,60 a	52,44 a
S (45 mg dm^{-3})	27,28 b	25,01 b	27,05 b	24,31 b	23,53 b
S (90 mg dm^{-3})	24,98 b	27,94 b	25,64 b	22,90 b	22,13 b

Médias seguidas da mesma letra minúscula nas colunas e nas linhas, não diferem entre si pelo teste Tukey, ao nível de 5% de probabilidade.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Embora a biofortificação de grãos com Se tenha sido muito estudada nos últimos anos, alguns trabalhos minimizam as interações existentes entre o Se e uma série de fatores e processos que regulam as reações químicas do Se no solo (capacidade da planta em absorver Se, concentração deste elemento no meio, forma de Se aplicada, presença de ânions competidores, adsorção/dessorção). Estes fatores afetam a disponibilidade de Se na solução do solo, que de forma dinâmica influenciam também a absorção deste elemento pelas plantas.

Observou-se neste estudo que, o uso de doses de Se até $2,0 \text{ mg dm}^{-3}$ promoveu uma relação sinérgica entre os ânions selenato e sulfato, aumentando sua absorção e acúmulo nos tecidos das plantas. No geral, o feijoeiro mostrou-se uma cultura eficiente em absorver e acumular Se sob diferentes doses de Se e S no solo, de tal forma que nos tratamentos com aplicação de Se, independentemente da dose de S, os teores de Se nos grãos do feijoeiro excederam o limite de toxicidade para seres humanos de $400 \text{ } \mu\text{g dia}^{-1}$.

Os testes da adsorção e dessorção de Se no solo permitiram investigar informações sobre o comportamento do elemento em termos de retenção aos constituintes do solo e sua disponibilidade na solução do solo sob diferentes doses de S. Com os resultados obtidos é possível afirmar que a aplicação de fertilizantes e corretivos contendo S no solo reduzem a adsorção de Se, aumentando a disponibilidades deste elemento as plantas.

Os conhecimentos adquiridos com este estudo podem auxiliar a estabelecer doses de Se e S a serem adicionadas na adubação básica para o feijoeiro, de forma a limitar o elevado teor de Se em grãos cultivados na condução experimental avaliada, explorando seu potencial benéfico, prevenindo a toxicidade do Se e a redução do rendimento das culturas agrícolas. Nesse contexto, estudos futuros devem ser realizados em outras condições de cultivo a fim de elucidar cada vez mais a interação existente entre o Se e o S.

6. CONCLUSÃO

O Se e o S interagem entre si no solo e na planta afetando a concentração um do outro no tecido vegetal. O fornecimento de Se até a dose $2,0 \text{ mg dm}^{-3}$ estimula o crescimento vegetativo da planta em todos os tratamentos, enquanto que o aumento nas doses de Se reduz a produção de grão, com exceção aos tratamentos com 90 mg dm^{-3} de S.

Existe uma relação sinérgica entre o Se e o S que estimula a absorção e o acúmulo de Se nos órgãos da planta. Há maior absorção de S nos tecidos das plantas sob doses próximas a $2,0 \text{ mg dm}^{-3}$ de Se nos tratamentos com S. A adição de S aos tratamentos reduz a relação Se/S e N/S, enquanto que a aplicação de Se aumenta a relação Se/S no interior da planta, reduzindo a produção de grãos.

Há incremento das quantidades de Se adsorvido e desorvido com o aumento das concentrações de Se adicionadas em solução. Os tratamentos sem S apresentam maior adsorção de Se em relação aos tratamentos com S. A maior adsorção de Se influencia diretamente na redução do teor e acúmulo de Se no feijoeiro.

REFERÊNCIAS

- ABREU, A. F. B. et al. BRSMG Madrepérola: Cultivar de feijão tipo carioca com escurecimento tardios dos grãos. **Boletim técnico EMPRAPA Arroz e Feijão**. 1.ed. Santo Antônio de Goiás, GO, n. 1, p. 1-4, 2011a.
- ABREU, L. B. et al. Sorção de selênio em solos do bioma cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 35, n. 6, p. 1995-2003, 2011b.
- ALVAREZ V, V. H. et al. **Fertilidade do solo**. Viçosa, MG: SBCS, v. 1, cap. 10, p. 595-644, 2007.
- ARAÚJO, A. M. et al. Soil management and ionic strength on selenate retention in oxidic soils. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 42, n. 4, p. 395-407, 2018.
- AULAKH, M. S.; PARISCHA, N. S. Interaction effect of sulphur and phosphorus on growth and nutrient content of moong (*Phaseolus aureus* L.). **Plant and Soil**, The Hague, v. 47, n. 2, p.341-350, 1977.
- ÁVILA, F. W. et al. Impact of selenium supply on Se-methylselenocysteine and glucosinolate accumulation in selenium biofortified Brassica sprouts. **Food Chemistry**, London, v. 165, n. 1, p. 578-586, 2014.
- BODNAR, M.; KONIECZKA, P.; NAMIESNIK, J. The properties, functions, and use of selenium compounds in living organisms. **Journal of Environmental Science and Health, Part C**, v. 30, n. 3, p. 225-252, 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, 2013.
- BOLDRIN, P. F. et al. Selenium promotes sulfur accumulation and plant growth in wheat (*Triticum aestivum*). **Physiologia Plantarum**, Sweden, v. 158, n. 1, p. 80–91, 2016.
- BROADLEY, M. R. et al. Phylogenetic variation in the shoot mineral concentration of angiosperms. **Journal of Experimental Botany**, Oxford, v. 55, n. 396, p. 321–336, 2004.
- BROADLEY, M. R. et al. Selenium biofortification of high-yielding winter wheat (*Triticum aestivum* L.) by liquid or granular Se fertilisation. **Plant and Soil**, The Hague, v. 332, n. 1, p. 5-18, 2010.
- BROWN, T.A.; SHRIFT, A. Selenium-toxicity and tolerance in higher plants. **Biological Reviews of the Cambridge Philosophical Society Journal**, Cambridge, v. 57, n. 1, 59–84, 1982.
- BUCHTER, B. et al. Correlation of Freundlich K_d and n retention parameters with soils and elements. **Soil Science**, New Brunswick, v. 148, n. 5, p. 370-379, 1989.
- CAMPOS-VEGA, R. et al. Common beans and their non-digestible fraction: cancer inhibitory activity - an overview. **Foods**, Basel, v. 2, n. 3, p. 374-392, 2013.

- CAO, F. et al. Comparative study of alleviating effects of GSH, Se and Zn under combined contamination of cadmium and chromium in rice (*Oryza sativa*). **BioMetals**, v. 2, n. 2, p. 297–308, 2013.
- CARTES, P.; GIANFERA, L.; MORA, M. L. Uptake of selenium and its antioxidative activity in ryegrass when applied as selenate and selenite forms. **Plant and Soil**, The Hague, v. 276, n. 1/2, p. 359-367, 2005.
- CARVALHO, J. J. et al. Teor e acúmulo de nutrientes em grãos de feijão comum em semeadura direta, sob déficit hídrico. **Irriga**, Botucatu, SP, v. 1, n. 1, p. 104–117, 2014.
- CASTRO, A. M. C. et al. Calcário e gesso no desenvolvimento do milho cultivado em um Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico. **Cultivando o Saber**, Cascavel, SC, v. 6, n. 1, p. 8-16, 2013.
- CONAB. Acompanhamento da Safra Brasileira de Grãos 2018/19. Brasília, v. 6, n. 4, p. 57-73, 2019. Disponível em: < <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/graos>. Acesso em: 16 jan. 2019.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução N° 420, de 28 de dezembro de 2009. **Diário Oficial da União**, Brasília, n. 249, p. 81-84, dez. 2009. Disponível em: < <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-subterraneas/wp-content/uploads/sites/13/2013/11/CONAMA-420-09.pdf>. Acesso em: 23 nov. 2018.
- CRUSCIOL, C. A. C. et al. Aplicação de enxofre em cobertura no feijoeiro em sistema de plantio direto. **Bragantia**, Campinas, SP, v. 65, n. 3, p. 459-465, 2006.
- DHILLON, K. S.; DHILLON, S. K. Distribution and management of seleniferous soils. **Advances in Agronomy**, New York, v. 79, n. 1, p. 119–184, 2003.
- DHILLON, S. K.; DHILLON, S. K. Selenium adsorption in soils as influenced by different anions. **Journal Plant Nutrition and Soil Science**, Weinheim, v. 163, n. 6, p. 577-582, 2000.
- DIJKSHOORN, W.; WIJK, A. L. van. The sulphur requirements of plants as evidenced the sulphur nitrogen ratio in the organic matter. **Plant and Soil**, The Hague, v. 26, n. 1, p. 129-157, 1967.
- DJANAGUIRAMAN, M. et al. Seleninm - An antioxidative protectant in soybean during senescence. **Plant and Soil**, The Hague, v. 272, n. 1-2, p. 77-86, 2005.
- DUNGAN, R. S.; FRANKENBERGER, J. W. T. Microbial transformations of selenium and the bioremediation of seleniferous environments. **Bioremediation Journal**, Oxford, v. 3, n. 3, p. 171-188, 1999.
- EICH-GREATOREX, S. et al. Effect of phosphorus status of the soil on selenium availability. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, Weinheim, v. 173, n. 3, p. 337-344, 2010.
- ELLIS, D. R.; SALT, D. E. Plants, selenium and human health. **Current Opinion in Plant Biology**, Oxford, v. 6, n. 3, p. 273–279, 2003.

- EUROLA, M. et al. Results of the finish selenium monitoring program 2000-2001. In: MTT AGRIFOOD RESEARCH FINLAND. **Agrifood Research Reports**, Jokioinen, v. 36, p. 42, 2003.
- FELLOWES, J. W. et al. Microbial selenium transformations in seleniferous soils. **European Journal Soil Science**, Oxford, v. 64, n. 5, p. 629–638, 2013.
- FERREIRA, K. S. et al. Concentrações de selênio em alimentos consumidos no Brasil. **Revista Panamericana de Salud Pública**, Washington, v. 11, n. 3, p. 172-177, 2002.
- FORDYCE, F. M. Selenium geochemistry and health. **AMBIO: A Journal of the Human Environment**, v. 36, n. 1, p. 94–97, 2007.
- FREEMAN, J. L. et al. Molecular mechanisms of selenium tolerance and hyperaccumulation in *Stanleya pinnata*. **Plant Physiology**, Bethesda, v. 153, n. 4, p. 1630–1652, 2010.
- FU, D. D. et al. Effects of selenite and selenate on growth and nutrient absorption of pakchoi. **Plant Nutrition and Fertilizer Science**, v. 17, n. 2, p. 358–365, 2011.
- FURTINI NETO, A. E. et al. Resposta de cultivos de feijoeiro ao enxofre. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 35, n. 3, p. 567-573, 2000.
- 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, 2014.
- GALEAS, M. L. et al. Seasonal fluctuations of selenium and sulfur accumulation in selenium hyperaccumulators and related non-accumulators. **New Phytologist**, Cambridge, v. 173, n. 3, p. 517–525, 2007.
- 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, 2004.
- GOLDBERG, S.; JOHNSTON, C. T. Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 234, n. 1, p. 204-216, 2001.
- GOLOB, A. et al. Sulphur interferes with selenium accumulation in Tartary buckwheat plants. **Plant Physiology and Biochemistry**, Paris, v. 108, p. 32–36, 2016.
- GUERRERO, B. et al. Dual effects of different selenium species on wheat. **Plant Physiology and Biochemistry**, Paris, v. 83, p. 300-307, 2014.
- GUPTA, M., AND GUPTA, S. An overview of selenium uptake, metabolism, and toxicity in plants. **Frontiers in Plant Science**, Lausanne, v. 7, p. 2074, 2017.
- HAJIBOLAND, R.; SADEGHZADE, N. Effect of selenium on CO₂ and NO₃⁻ assimilation under low and adequate nitrogen supply in wheat (*Triticum aestivum* L.). **Photosynthetica**, Prague, v. 4, n. 4, p. 501-510, 2014.

HAN, D. et al. Selenium uptake, speciation and stressed response of *Nicotiana tabacum* L. **Environmental and Experimental Botany**, Oxford, v. 95, p. 6–14, 2013.

HAQ, I. U.; CARLSON, R. M. Sulfur diagnostic criteria for french prune trees. **Journal of Plant Nutrition**, v.16, n.5, p. 911-931, 1993.

HARRIS, J.; SCHNEBERG, K. A.; PILON-SMITS, E. A. H. Sulfur-selenium- molybdenum interactions distinguish selenium hyperaccumulator *Stanleya pinnata* from non hyperaccumulator *Brassica juncea* (Brassicaceae). **Planta**, v. 239, n. 2, p. 479–491, 2014.

HATFIELD, D. L. et al. Selenium and selenocysteine: roles in cancer, health, and development. **Trends in Biochemical Science**, v. 39, n. 3, p. 112–120, 2014.

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

INSKEEP, W. P.; BAHAM, J. Adsorption of Cd (II) and Cu (II) by Na-montmorillonite at low surface coverage. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v. 47, n. 4, p. 660-665, 1983.

JAMAL, A.; MOON, Y. S.; ABDIN, M. Z. Sulphur: A general overview and interaction with nitrogen. **Australian Journal of Crop Science**, Melbourne, v. 4, n. 7, p.523–529, 2010.

JENKINS, D. J. A. et al. Effect of legumes as part of a low glycemic index diet on glycemic control and cardiovascular risk factors in type 2 diabetes mellitus. **Archives of Internal Medicine**, Chicago, v. 172, n. 21, p. 1653-1660, 2012.

JONES, G. D. et al. Selenium deficiency risk predicted to increase under future climate change. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 114, n. 11, p. 2848–2853, 2017.

KASSIS, E. et al. Characterization of a selenate-resistant *Arabidopsis* mutant. Root growth as a potential target for selenate toxicity. **Plant Physiology**, v.143, n. 3, p. 1231–1241, 2007.

KOPRIVA, S. Regulation of sulfate assimilation in *Arabidopsis* and beyond. **Annals of Botany**, Oxford, v. 97, n. 4, p. 479–495, 2006.

LESSA, J. H. L. et al. Adsorption-desorption reaction of selenium (VI) in tropical cultivated and uncultivated soils under Cerrado biome. **Chemosphere**, Oxford, v. 164, p. 271-277, 2016.

LEUSTEK, T. Sulfate metabolism. In: SOMERVILLE, C. R.; MEYEROWITZ, E. M. The *Arabidopsis* Book, **American Society of Plant Biologists**, Rockville, MD, USA, 2002.

LI, H. F.; MCGRATH, S. P.; ZHAO, F. J. Selenium uptake, translocation and speciation in wheat supplied with selenate or selenite. **New Phytologist Journal**, v. 178, n. 1, p. 92–102, 2008.

- LI, X. et al. Selenium accumulation characteristics and biofortification potentiality in turnip (*Brassica rapa* var. *rapa*) supplied with selenite or selenate. **Frontiers in Plant Science**, Lausanne, v. 8, n. 4, p. 2207, 2018.
- 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, 2015.
- LIU, Y. et al. “Plant-based biofortification: from phytoremediation to Se-enriched agriculture products”. In: SHARMA, S. K.; MUDHOO, A. **Green Chemistry for Environmental Sustainability**, Boca Raton: CRC Press Online, v. 1, n. 1, p. 341–356, 2011.
- LIU, X. et al. Effects of sulfur and sulfate on selenium uptake and quality of seeds in rapeseed (*Brassica napus* L.) treated with selenite and selenite. **Environmental and Experimental Botany**, Oxford, v. 135, p. 13–20, 2017.
- LIU, X. et al. Effect of sulphate on selenium uptake and translocation in rape (*Brassica napus* L.) supplied with selenate or selenite. **Plant and Soil**, The Hague, v. 399, n. 1-2, p. 295–304, 2016.
- LONGCHAMP, M. et al. Variations in the accumulation, localization and rate of metabolization of selenium in mature *Zea mays* plants supplied with selenite or selenate. **Food Chemistry**, London, v. 182, p. 128–135, 2015.
- LOPES, A. S.; GILHERME, L. R. G. A Career perspective on soil management in the Cerrado region of Brazil. **Advances in Agronomy**, Newark, Delaware, v. 137, p. 1–72, 2016.
- LOPES, G.; ÁVILA, F. W.; GILHERME, L. R. G. Selenium behavior in the soil environment and its implication for human health. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 41, n. 6, p. 605–615, 2017.
- LYONS, G. et al. Selenium increases seed production in Brassica. **Plant and Soil**, The Hague, v. 318, n. 1-2, p. 73–80, 2009.
- MACKOWIAK, C.L.; AMACHER, M.C. Soil sulfur amendments suppress selenium uptake by alfalfa and western wheatgrass. **Journal of Environmental Quality**, Madson, v. 37, n. 3, p. 772–779, 2008.
- MALAVOLTA, E. **Manual de química agrícola: adubos e adubação**. 3. ed. São Paulo: Ed. Agronômica Ceres, 1981. 596 p.
- MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. 2. ed. Piracicaba: POTAFOS, 1997. 319 p.
- MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Plano Nacional de Desenvolvimento da Cadeia do Feijão e Pulses, Brasília, DF, dez. 2018. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/noticias/plano-para-aumentar-producao-de-feijao-e-pulses-e-lancado-no-mapa/cartilhafeijaoabaixa.pdf>>. Acesso em 17 mar. 2019.
- MARTINEZ, M. et al. Sorption of selenium (IV) and selenium (VI) onto magnetite. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 252, n. 10, p. 3767–3773, 2006.

- MCBRIDE, M. B. A. Critique of diffuse double layer models applied to colloid and surface chemistry. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 45, n. 4, p. 598-608, 1997.
- MEHDI, Y. et al. Selenium in the environment, metabolism and involvement in body functions. **Molecules**, v. 18, n. 3, p. 3292–3311, 2013.
- MEURER, E. J. **Fundamentos de química do solo**. 5. ed. Porto Alegre: Evangraf, 2012. 280 p.
- MIRLEAN, N. et al. Selenium deficiency in subtropical littoral pampas: environmental and dietary aspects. **Environmental Geochemistry and Health**, Nizhny Novgorod, v. 40, n. 1, p. 1-14, 2018.
- MITCHELL, K. et al. Selenium sorption and isotope fractionation: iron (III) oxides versus iron (II) sulfides. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 342, p. 21-28, 2013.
- MOREIRA, A.; MORAES, L. A. C. Sulfur use efficiency in soybean cultivars adapted to tropical and subtropical conditions. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 47, n. 19, p. 2208-2217, 2017.
- MOREL, J. P. et al. Thermodynamics of selenium sorption on alumina and montmorillonite. **Cogent Chemistry**, United Kingdom, v. 1, n. 1, p. 1070943, 2015.
- MOUTA, E. R. et al. Adsorção de selênio em latossolos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 32, n. 3, p. 1033-1041, 2008.
- MUDRYJ, A. N.; YU, N.; AUKEMA, H. M. Nutritional and health benefits of pulses. **Applied Physiology, Nutrition, and Metabolism**, Ottawa, v. 39, n. 11, p. 1197-1204, 2014.
- NASCENTE, A. S.; STONE, L. F.; MELO, L. C. Common bean grain yield as affected by sulfur fertilization and cultivars. **Revista Ceres**, Viçosa, MG, v. 64, n. 5, p. 548-552, 2017.
- NATASHA.; SAHID, M.; NIAZI, N. K. et al. A critical review of selenium biogeochemical behavior in soil plant system with an inference to human health. **Environmental Pollution**, v. 234, n. 1, p. 915-934, 2018.
- NEAL, R. H. Selenium. In: ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. 2. ed. New York: Wiley, cha. 12, p. 260-283, 1995.
- NOVAIS, R. F et al. **Métodos de pesquisa em fertilidade do solo**. Brasília, DF: EMBRAPA – SEA. cap. 2, p. 189-255, 1991.
- OLIVEIRA, V. C. de. et al. Agronomic biofortification of carrot with selenium. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 42, n. 2, p. 138-147, 2018.
- PAUL, D.; DEY, S. Selenium content and uptake in crops as affected by soil selenium content and implications on human health. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 45, n. 4, p. 429–36, 2014.

PILON-SMITS, E. et al. Overexpression of ATP sulfurylase in indian mustard leads to increased selenate uptake, reduction, and tolerance. **Plant Physiology**, Rockville, v. 119, n. 2, p. 123-132, 1999.

PILON-SMITS, E. A. H.; LEDUC, D. L. Phytoremediation of selenium using transgenic plants. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 20, n. 2, p. 207–212, 2009.

PILON-SMITS, E.; QUINN, C. Selenium metabolism in plants. In: HELL, R.; MENDEL, R. R. (Ed.). **Cell biology of metals and nutrients**. Berlin: Plant Cell Monographs, 2010. chap. 10, p. 225-241.

PILON-SMITS, E.A. Selenium in Plants. In: LÜTTGE, U; BEYSCHLAG, W. **Progress in Botany**. Switzerland: Springer, v. 76, p. 93-107, 2015.

PINHEIRO, C. et al. Diversity of seed mineral composition of Phaseolus vulgaris L. germplasm. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 23, n. 4, p. 319-325, 2010.

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

PODLESNA, A. Preliminary estimation of sulfur fertilization requirements of winter oilseed rape. **Oilseed Crop**, v. 24, p. 641-649, 2003.

PÖTZSCH, F.; LUX, G.; SCHMIDTKE, K. Sulfur demand, uptake and fertilization of *Vicia faba* L. under field conditions. **Field Crop Research**, v. 228, n. 1, p. 76-83, 2018.

R DEVELOPMENT CORE TEAM. R: a Language and Environment for Statistical Computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, Version 3.2.2. 2016.

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

RAMOS, S. J. et al. Selenium accumulation in lettuce germplasm. **Planta**, v. 233, n. 4, p. 649–660, 2011.

RAYMAN, M. P. The use of high-selenium yeast to raise selenium status: How does it measure up? **British Journal of Nutrition**, v. 92, n. 4, p. 557–74, 2004.

RENKEMA, H. et al. The effect of transpiration on selenium uptake and mobility in durum wheat and spring canola. **Plant and Soil**, The Hague, v. 354, n. 1-2, p. 239–250, 2012.

SAHA, U.; FAYIGA, A.; SONON, L. Selenium in the soil-plant environment: a review. **International Journal of Applied Agricultural Sciences**, v. 3, n. 1, p. 1-18, 2017.

SAITO, K. Sulfur assimilatory metabolism. The long and smelling road. **Plant Physiology**, v. 136, n. 1, p 2443–2450, 2004.

SANTIAGO, F. E. M. et al. Influence of sulfur on selenium absorption in strawberry. **Acta Scientiarum**, Maringá, PR, v. 40, e35780, 2018.

SCHIAVON, M. et al. Selenate and molybdate alter sulfate transport and assimilation in *Brassica juncea* L. Czern.: implications for phytoremediation. **Environmental Experimental Botany**, Oxford, v. 75, p. 41–51, 2012.

SCHIAVON, M. et al. Exploring the importance of sulphate transporters and ATP sulphurylases for selenium hyperaccumulation – a comparison of *Stanleya pinnata* and *Brassica juncea* (Brassicaceae). **Frontiers in Plant Science**, Lausanne, v. 6, n. 2, 2015.

SCHIAVON, M., AND PILON-SMITS, E. A. H. The fascinating facets of plant selenium accumulation - biochemistry, physiology, evolution and ecology. **New Phytologist**, v. 213, n. 4, p.1582–1596, 2017.

SHINMACHI, F. et al. Influence of sulfur deficiency on the expression of specific sulfate transporters and the distribution of sulfur, selenium, and molybdenum in wheat. **Plant Physiology**, v. 153, n. 1, p. 327–336, 2010.

SILLANPÄÄ, M.; JANSSON, H. Status of Cadmium, Lead, Cobalt and Selenium in Soils and Plants of Thirty Countries. **Soils Bulletin**, v. 65, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, 1992.

SILVA, F. C. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. 2. ed. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2009. 370 p.

SILVA JÚNIOR, E.C. et al. Natural variation of selenium in Brazil nuts and soils from the Amazon region. **Chemosphere**, Oxford, v. 188, p. 650-658, 2017.

SILVA, M. L. S.; SILVA, M. A. D.; TREVIZAM, A. R. Influência do nitrogênio e enxofre na produção do feijoeiro. **Revista Agrogeoambiental**, Pouso Alegre, MG, v. 9, n. 3, p. 11-27, 2017.

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

SORS, T. G.; ELLIS, D. R.; SALT, D. E. Selenium uptake, translocation, assimilation and metabolic fate in plants. **Photosynthesis Research**, v. 86, n. 3, p. 373–389, 2005.

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

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

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

STROUD, J.L. et al. Impact of sulphur fertilization on crop response to selenium fertilization. **Plant and Soil**, The Hague, v. 332, n. 1-2, p. 31–40, 2010.

- SUTRADHAR, A. K.; KAISER, D. E.; FERNÁNDEZ, F. G. Does total nitrogen/sulfur ratio predict nitrogen or sulfur requirement for corn ?. **Soil Science Society of America Journal**, Madson, v. 81, n. 3, p. 564-577, 2017.
- TAMAOKI, M.; FREEMAN, J. L.; PILON-SMITS, E. A. H. Cooperative ethylene and jasmonic acid signaling regulates selenite resistance in Arabidopsis. **Plant Physiology**, v. 146, n. 3, p. 1219–1230, 2008.
- TERRY, N. et al. Selenium in higher plants. **Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology**, v. 51, p. 401–432, 2000.
- TIAN, M. et al. Selenium-induced toxicity is counteracted by sulfur in broccoli (*Brassica oleracea* L. var. *italica*). **Frontiers in Plant Science**, Lausanne, v. 8, p. 1425, 2017.
- UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE. 2014. **Food and Nutrient Database for Dietary Studies 2011-2012**. Food Surveys Research Group Home Page, Disponível em: <<http://www.ars.usda.gov/ba/bhnrc/fsrg>>. Acesso em: 05 jan. 2019.
- VITTI, G. C. et al. Enxofre In: FERNANDES, M. S; SOUZA, S. R.; SANTOS, L. A. **Nutrição mineral de plantas**, Viçosa: SBCS, v. 2, 2006. 870 p.
- WANG, J. et al. Increasing Se concentration in maize grain with soil- or foliar-applied selenite on the Loess Plateau in China. **Field Crops Research**, Amsterdam, v. 150, n. 20, p. 83–90, 2013.
- WINKEL, L.H. et al. Selenium cycling across soil-plant-atmosphere interfaces: a critical review. **Nutrients**, v. 7, n. 6, p. 4199-4239, 2015.
- WHITE, P. J. et al. Interactions between selenium and sulphur nutrition in *Arabidopsis thaliana*. **Journal of Experimental Botany**, Oxford, v. 55, n. 404, p. 1927–1937, 2004.
- WHITE, Extraordinarily high leaf selenium to sulfur ratios define Se-accumulator plants. **Annals of Botany**, Oxford, v. 100, n. 1, p. 111-118, 2007.
- WHITE, P. J. Selenium accumulation by plants. **Annals of Botany**, Oxford, v. 117, n. 2, p. 217–235, 2016.
- WU, C. H.; LO, S. L. Modeling competitive adsorption of molybdate, sulfate, and selenate on γ -Al(2)O(3) by the triple-layer model. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 233, n. 2, p. 259-264, 2001.
- YUAN, L. et al. A novel selenocystine-accumulating plant in selenium-mine drainage area in Enshi, China. **PLOS ONE**, v. 8, n. 6, e5615, 2013.
- ZHU, S. et al. Spraying foliar selenium fertilizer on quality of table grape (*Vitis vinifera* L.) from different source varieties. **Scientia Horticulturae**, v. 218, n. 14, p. 87–94, 2017.