



GEILA SANTOS CARVALHO

**SELÊNIO E MERCÚRIO EM SOLOS SOB
CERRADO NATIVO**

LAVRAS – MG

2011

GEILA SANTOS CARVALHO

SELÊNIO E MERCÚRIO EM SOLOS SOB CERRADO NATIVO

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, área de concentração em Recursos Ambientais e Uso da Terra, para a obtenção do título de Doutor.

Orientador

Dr. João José Granate de Sá e Melo Marques

LAVRAS – MG

2011

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca da UFLA**

Carvalho, Geila Santos.

Selênio e mercúrio em solos sob Cerrado nativo / Geila Santos
Carvalho. – Lavras : UFLA, 2011.

93 p. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Lavras, 2011.

Orientador: João José Granate de Sá e Melo Marques.

Bibliografia.

1. Elementos-traço. 2. Teor natural. 3. Solos. 4. Química do solo.
I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 631.41

GEILA SANTOS CARVALHO

SELÊNIO E MERCÚRIO EM SOLOS SOB CERRADO NATIVO

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, área de concentração em Recursos Ambientais e Uso da Terra, para a obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 21 de fevereiro de 2011.

Dra. Mari Lúcia Campos	CAV/UDESC
Dr. Mário César Guerreiro	DQI/UFLA
Dr. Luiz Roberto Guimarães Guilherme	DCS/UFLA
Dr. Yuri Lopes Zinn	DCS/UFLA

Dr. João José Granate de Sá e Melo Marques
Orientador

**LAVRAS – MG
2011**

A Deus, minha fonte de luz, força, fé e sabedoria.

AGRADEÇO

*Aos meus amados pais, **Fidélis e Leila**, por estarem presentes em todos os momentos de minha vida, me dando carinho, estímulo, atenção, apoio e, acima de tudo, por sempre acreditarem em meus sonhos e torcerem por meu sucesso.*

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo.

A Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Ciência do Solo, pela possibilidade de desenvolvimento de meus estudos.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de doutorado.

Ao professor João José G. S. M. Marques pela atenção, paciência e pela orientação objetiva e clara durante todo o período de mestrado e doutorado.

A todos os professores do DCS, em especial, a Nilton Curi, Luiz Roberto, Janice Guedes, Valdemar Faquin, Mozart Ferreira, Carlos Alberto, José Maria, Fátima, José Oswaldo, Geraldo César, Marx e Vicente Gualberto que me ensinaram muito sobre a complexa Ciência do Solo. Ao professor Alfredo Scheid Lopes, agradeço pelos momentos de conversa sempre proveitosos e agradáveis.

Aos professores Mari Lúcia, Yuri Zinn, Mário Guerreiro e Luiz Roberto pela disponibilidade em participar da banca examinadora e pelas sugestões que enriqueceram esse trabalho.

A todos os funcionários do Departamento de Ciência do Solo, que proporcionaram uma convivência harmoniosa e alegre, em especial, Eliane, José Roberto (Pezão), Alessandro, Emerson, Maria Alice, Sr. Antônio, Luciane, Gilson, Humberto, Riqueline e às secretárias Simone e Dirce.

Ao querido João Gualberto, que tanto me ajudou nas análises laboratoriais, dando opiniões sempre consistentes que só vieram a contribuir para a conclusão deste trabalho. Agradeço, ainda, pela paciência e pelas conversas diárias no laboratório.

Aos laboratoristas, Carlos, Roberto e Hilton que sempre ouviram minhas dúvidas e pedidos com atenção, zelo e prontidão.

Aos amigos e colegas da fase de qualificação: Michele, Milson, Ciro, Bruno Pires, Rodrigo, Vitória, Waldete, Jerusa e Karine, pelos momentos de estudo.

A todos os amigos e colegas que fiz durante a pós-graduação. Em especial, agradeço a Luciene, Elen, Enio, Daniela, Regla, Daniela Zuliani, Paulize, Eliane e Letúzia que tanto me ouviram. Agradeço também a Fábio Ono, Veridiana, Gabriela, Guilherme Lopes, Thiago, Giovana, Nilma, Marilena, Daniele, Amanda, Danilo, Paulo Ademar, Guilherme Amaral, Sílvio, Fabrício, Cláudia, Teresa, Ana Rosa, Fábio Satoshi, Wesley, Paulo Pinho, Plínio, Ana Paula, Maurício, Henrique, Lucas, Jerusa Schneider, Mina, Walbert, Lívia, Alba, Julian, Paulo Boldrin, Paula, Viviane e Paulinha por terem sido companheiros, dividido opiniões e conhecimentos, facilitando o processo de aprendizagem, ou apenas por estarem presentes em algum momento importante do curso. Agradeço, também, a Bruno Dias, Bruno Ribeiro, Cezar, Cesinha, Eduardo e Aretusa que, embora já tenham concluído o curso, sempre me deram muita atenção e conselhos proveitosos.

A todos os alunos de estágio ou iniciação científica que passaram pelo laboratório: Rodolfo, Evanise, Willian, Samara, Camila, Sérgio, Lívia Sátiro e Renata. Em especial, agradeço aos queridos Tony e Paulo Henrique, pela importante ajuda nos trabalhos laboratoriais.

Às colegas, amigas e vizinhas de república, pelo auxílio no dia-a-dia e pela convivência agradável.

A minha família, em especial, à minha madrinha Sílvia, seu marido Francisco e meus queridos primos e afilhados Ana Flávia, Silvinho e Flaviane, que sempre foram meu segundo porto seguro, estando sempre presentes, ouvindo minhas reclamações e torcendo por mim. Também deixo minhas lembranças saudosas à querida tia Perpétua, que foi um grande exemplo de pessoa e fonte de carinho.

Por último, agradeço de forma muito especial, a meus queridos pais, a toda minha família e a meus amigos que compreenderam meus momentos de estresse e, principalmente, as fases de ausência.

Todos que conviveram comigo por algum tempo que seja, durante esses anos, são responsáveis por esta conquista e é para vocês que deixo o meu mais sincero

MUITO OBRIGADA!

RESUMO

A importância de se conhecer as características físicas e químicas dos solos, especialmente os teores naturais ou “*background*” geoquímico de elementos-traço presentes em solos tropicais, torna-se evidente quando se tem como finalidade sua aplicação agrícola e ambiental. Além disso, estabelecer as concentrações naturais de áreas não-contaminadas permite o monitoramento da variação de elementos-traço durante os anos, seja através de atividades antrópicas ou processos naturais. Neste sentido, objetivou-se com este trabalho adaptar uma metodologia para a determinação de quantidades traço de selênio e mercúrio em solos do Cerrado. A área escolhida para este estudo englobou três sub-regiões, localizadas nos Estados de Goiás e Minas Gerais, que possuem características representativas do solo e da paisagem das principais áreas do Cerrado brasileiro. As amostras de solo foram coletadas em duas profundidades distintas (0-20 cm e 80-100 cm). Realizou-se a digestão das amostras de solo segundo o método 3051A da USEPA, o qual utiliza HNO₃ sob altas pressão e temperatura. Após a obtenção dos extratos, a leitura de selênio e mercúrio foi feita em espectrofotômetro de absorção atômica com gerador de hidretos. Os teores de Se variaram de < 22 a 81 µg kg⁻¹, enquanto os teores de Hg variaram de < 27 a 211 µg kg⁻¹. No geral, os teores de Se presentes nos solos foram baixos, enquanto os teores de Hg ficaram dentro da média proposta para os solos mundiais, havendo tendência ao acúmulo desse último elemento em solos mais oxidicos. A análise de componentes principais permitiu a separação dos grupos de solos com características semelhantes, em função do teor de elementos-traço.

Palavras-chave: Selênio. Mercúrio. Solo. Teor natural. Cerrado.

ABSTRACT

Knowing soil physical and chemical properties, especially the geochemical background of the trace elements natural contents in tropical soils, is necessary for agricultural and environmental purposes. Moreover, establishing pristine concentrations of trace elements allows monitoring their additions over the years, either by human activities or by natural processes. Thus, the aim of this work was to determine selenium and mercury natural levels in Cerrado soils. The area chosen for this study included three sub-regions, located in the States of Goiás and Minas Gerais, in which soil and landscape are representative of most Brazilian Cerrado areas. Soil samples were collected at the depths of 0-20 cm and 80-100 cm. Soil digestion was conducted according to the USEPA 3051A method, which uses HNO₃ under high pressure and temperature. Selenium and mercury were determined in the digests by atomic absorption spectrophotometer with hydride generator. The Se contents ranged from < 22 to 81 µg kg⁻¹, while the Hg contents ranged from < 27 to 211 µg kg⁻¹. In general, the Se contents present in the soils were low, while the Hg levels were within the range proposed for soils worldwide, with a tendency to accumulation in oxidic soils. With the principal component analysis it was possible to separate the soils groups with similar characteristics, regarding their trace element content.

Keywords: Selenium. Mercury. Soil. Natural content. Cerrado soil.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Mapa do Brasil com região do Cerrado em destaque	19
Figura 2	Espécies iônicas e transformação dos compostos de selênio no solo	26
Figura 3	Espécies iônicas e transformações de compostos de mercúrio no solo	36
Figura 4A	Mapa do leste da América do Sul com destaque para os estados brasileiros de Goiás e Minas Gerais e a região do Cerrado	45
Figura 4B	Locais amostrados nos estados de Goiás e Minas Gerais	45
Figura 4C-E	Esquema mostrando a relação entre amostras, solos, superfícies geomórficas e estratigráficas para cada sub-região	45
Figura 5	Teores de Se nos solos amostrados	66
Figura 6	Teores de Hg nos solos amostrados	74
Figura 7A-B	Escores e pesos para amostras de superfície	78
Figura 8A-B	Escores e pesos para amostras de subsuperfície	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Características físicas e químicas do Se	22
Tabela 2	Características físico-químicas do mercúrio	34
Tabela 3	Propriedades físico-químicas do metil-Hg	42
Tabela 4	Atributos químicos e físicos dos solos em estudo	50
Tabela 5	Análise de fertilidade dos solos em estudo	51
Tabela 6	Ataque sulfúrico, índices de Ki e Kr, e teores de P dos solos em estudo	52
Tabela 7	Teores totais de elementos-traço para os solos do Cerrado	53
Tabela 8	Parâmetros analíticos utilizados para a determinação de Se e Hg	55
Tabela 9	Concentração de Hg e Se no material de referência	64
Tabela 10	Dados estatísticos para as concentrações de Hg e Se nos horizontes superficiais (0-20 cm) dos solos de Cerrado	81
Tabela 11	Dados estatísticos para as concentrações de Hg e Se nos horizontes subsuperficiais (80-100 cm) dos solos de Cerrado	82

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

Se	Selênio
Hg	Mercúrio
LDM ou MDL	Limite de detecção do método
Pb	Chumbo
Cd	Cádmio
Cu	Cobre
Cl	Cloro
Ni	Níquel
Co	Cobalto
As	Arsênio
Sb	Antimônio
Ar	Argônio
Fe	Ferro
Mn	Manganês
Xe	Xenônio
$\mu\text{g kg}^{-1}$	Microgramas por quilo
$\mu\text{g dia}^{-1}$	Microgramas por dia
$\mu\text{g L}^{-1}$	Microgramas por litro
mg kg^{-1}	Miligramas por quilo
mg m^{-3}	Miligramas por metro cúbico
ng mL^{-1}	Nanogramas por mililitro
km	quilômetro
pH	Potencial de hidrogênio
Eh	Potencial redox
Metil-Hg	Metilmercúrio
Pa	Pascal
°C	Graus Celsius
g cm^{-3}	Gramas por centímetro cúbico
eV	Elétron Volt
$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	Joules por quilograma por grau Kelvin
$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	Watts por metro por grau Kelvin
K_d	Coefficiente de distribuição
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i> - Agência de Proteção Ambiental do Estados Unidos
HNO_3	Ácido nítrico
HGAAS	<i>Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry</i> – Espectrofotômetro de absorção atômica com gerador de hidretos

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REFERENCIAL TEÓRICO	16
2.1	Cerrado	19
2.2	Selênio	21
2.2.1	Selênio em solos	23
2.2.2	Selênio em plantas	28
2.2.3	Selênio na saúde animal	30
2.2.4	Selênio em águas	32
2.3	Mercúrio	33
2.3.1	Mercúrio em solos	35
2.3.2	Mercúrio em plantas	38
2.3.3	Mercúrio na saúde animal	38
2.3.4	Mercúrio em águas	41
3	OBJETIVO	43
4	HIPÓTESE	43
5	MATERIAL E MÉTODOS	44
5.1	Condução das análises, área de estudo e amostragem	44
5.2	Sub-região G	46
5.3	Sub-região N	47
5.4	Sub-região T	48
5.5	Análises laboratoriais	49
5.6	Determinação de selênio e mercúrio em solos	54
5.7	Cálculo do limite de detecção	56
5.8	Análises estatísticas	56
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
6.1	Caracterização dos solos amostrados	57
6.2	Limite de detecção para selênio e mercúrio	63
6.3	Teores de selênio nos solos	64
6.4	Teores de mercúrio nos solos	73
6.5	Influência dos atributos dos solos sobre os teores de selênio e mercúrio	77
7	CONCLUSÃO	84
	REFERÊNCIAS	85

1 INTRODUÇÃO

O conhecimento das características físicas e químicas dos solos, especialmente em relação aos teores naturais de elementos-traço, se faz necessário quando de sua utilização agrícola e aplicação de insumos que contenham esses elementos. Sabe-se que os teores desses elementos em solos podem aumentar significativamente com práticas agrícolas, como a aplicação de fertilizantes, lodo de esgoto, compostos orgânicos, pesticidas, condicionadores do solo e outros resíduos industriais e urbanos que contenham estes elementos.

Identificar áreas contaminadas ou suscetíveis à contaminação com ET's é essencial para a tomada de decisão sobre a necessidade e o tipo de medidas remediadoras. Porém, antes disso, estabelecer as concentrações naturais de áreas não-contaminadas permite monitorar a adição de elementos-traço no decorrer dos anos, seja através de atividades antrópicas ou processos naturais. Essas são razões que justificam e impulsionam as pesquisas sobre elementos-traço em ecossistemas naturais ou antropizados.

Os elementos-traço podem ser introduzidos nos solos por atividades antrópicas e pelo intemperismo dos materiais de origem do solo. Uma vez presentes no solo, estes elementos podem sofrer diferentes processos como, por exemplo, adsorção específica a partículas minerais, volatilização ou lixiviação, podendo alcançar o lençol freático e cursos d'água. Devido a seus baixos teores na crosta terrestre e comportamento diversificado, os elementos-traço são encontrados em concentrações relativamente baixas no solo, por vezes não detectáveis em métodos de análises convencionais.

Dentre os elementos-traço mais tóxicos estão o mercúrio, arsênio, chumbo, cádmio, cobre, níquel e cobalto. Os quatro primeiros, Hg, As, Pb e Cd, são particularmente tóxicos para animais superiores, enquanto Cu, Ni e Co são mais tóxicos para plantas. Entretanto, existem outros elementos como As, Se e

Sb, que embora não sejam metais, podem ser ou não tóxicos, em função de sua concentração no meio. Entre esses elementos, há uma grande variação nos teores que podem comprometer a saúde e a vida de plantas, animais e seres humanos, diferença que é atribuída a diversos fatores, como o potencial de acumulação do elemento, as características químicas, a capacidade de absorção do elemento pelas plantas, e o tamanho e idade do animal que o acumula, dentre outros.

Neste estudo, o enfoque é dado para dois elementos-traço: o mercúrio e o selênio, dois elementos considerados de difícil detecção analítica. O primeiro se apresenta em estado elementar como um metal líquido, sendo considerado o mais volátil de todos os metais e com um vapor altamente tóxico. O íon mercúrio liga-se covalentemente a radicais do grupo metila, formando o metilmercúrio, composto muito tóxico que apresenta alta capacidade de se acumular nos organismos, podendo se bioacumular e se biomagnificar ao longo da cadeia alimentar aquática, atingindo os mais altos níveis da cadeia trófica. O selênio é um metalóide que apresenta uma das mais estreitas faixas entre deficiência e toxidez a animais. No entanto, determinar essa faixa entre deficiência e toxidez é uma dificuldade, pois esses teores são fortemente influenciados pela biodisponibilidade das espécies de selênio no ambiente, um fator que depende de muitas variáveis ambientais.

Os solos utilizados neste trabalho foram coletados em área sob Cerrado nativo, o maior bioma do Brasil depois da Floresta Amazônica, com 204 milhões de hectares. Representa, portanto, grande importância no cenário agrícola nacional e mundial, além de ser considerada uma reserva da biodiversidade e com grande potencial para a produção de alimentos.

Tendo em vista que a adição ou a existência natural de teores de alguns elementos-traço pode ter grande impacto no meio, objetivou-se com o presente trabalho desenvolver ou adaptar uma metodologia analítica eficiente em determinar baixas concentrações (na ordem de partes por bilhão ou microgramas

do elemento por quilo, $\mu\text{g kg}^{-1}$, de material) de Hg e Se em amostras de solos de Cerrado. Uma finalidade adicional é relacionar os teores encontrados com atributos químicos e físicos dos solos estudados, visando melhor identificar eventuais áreas de risco.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Nas últimas décadas, acentuou-se a preocupação quanto à contaminação e poluição do solo e das águas superficiais e subterrâneas devido à grande expansão urbana e industrial (MEURER, 2006) e à consequente geração de resíduos de diferentes origens. A industrialização, segundo Rodrigues e Nalini Júnior (2009), se destaca como uma das fontes poluidoras que mais dispersa elementos tóxicos, o que, aliado ao rápido crescimento populacional e a algumas atividades agrícolas, aumenta o nível de poluição em diversos ambientes naturais, acarretando profundas transformações no meio. Além disso, as diversas emissões de sólidos, líquidos e de substâncias de natureza variada, oriundas das indústrias, têm colocado essas atividades no cenário das grandes discussões ambientais. Aliado aos problemas de poluição há também a liberação de elementos químicos que ocorre através da emissão de partículas ou gases gerados pela combustão de carvão, petróleo e gás natural, bem como, pela produção de cimento e atividades metalúrgicas.

Os elementos-traço são definidos como metais catiônicos e aniônicos presentes em baixas concentrações (usualmente $< 0,1 \text{ dag kg}^{-1}$) em solos e plantas (GUILHERME et al., 2005). A liberação desses elementos por longo prazo, seja de origem natural ou antrópica, tem sido frequentemente associada à contaminação e a efeitos tóxicos sobre diferentes comunidades bióticas presentes nos ecossistemas naturais. Embora alguns desses elementos sejam nutrientes necessários às plantas e aos seres vivos, caso ultrapassem as concentrações toleráveis, tornam-se perigosos, podendo causar impactos negativos ao ecossistema e, inclusive, ameaçar a saúde humana (RODRIGUES; NALINI JÚNIOR, 2009).

Quanto à presença de elementos-traço nos solos, particularmente os considerados tóxicos, como os conhecidos “metais pesados”, existe um ramo de

conhecimento específico para tratar de estudos relacionados a problemas de saúde ou benefícios às comunidades animal ou vegetal, decorrentes de variações regionais desses elementos no ambiente geoquímico, conhecido como Geomedicina. A Geomedicina é uma área em desenvolvimento no Brasil e no mundo, e que estuda, dentre outros temas, a distribuição de elementos-traço, principalmente os metálicos, e seu comportamento biogeoquímico em diferentes ambientes (ALLEONI et al., 2009). Neste sentido, as concentrações naturais de elementos-traço em águas, solos, rochas e sedimentos são aspectos de particular interesse.

A maioria dos elementos-traço ocorre naturalmente nos solos, em baixas concentrações, o que não afeta de maneira significativa a biosfera. No entanto, podem ocorrer anomalias decorrentes do ambiente geoquímico natural ou de causas antrópicas, com consequências deletérias aos organismos e, até mesmo, à saúde humana e animal. Portanto, informações sobre as concentrações naturais, ou *background* geoquímico, desses elementos nos solos são de grande importância, sendo considerado ainda um desafio para os pesquisadores (ALLEONI et al., 2009). Tal desafio pode estar associado ao fato de que as concentrações naturais só devem ser usadas para representar os teores de um elemento específico para uma dada região durante um período de tempo (ZHANG et al., 2008), devido às diversas mudanças que podem ocorrer em um ambiente.

Embora muitos solos sejam capazes de absorver grandes quantidades de poluentes sem sofrer profundas transformações, em alguns casos irreversíveis ou de difícil recuperação, os danos causados são devido à facilidade que a maioria dos solos apresenta em difundir substâncias estranhas. As atividades que podem causar danos à qualidade do solo e das plantas ocorrem comumente em longo prazo e em pontos esparsos, mas, diante da sua possível gravidade, é necessário

um conhecimento abrangente para que a mitigação possa ser eficiente (CAMARGO, 2009).

A degradação do solo tem sido estudada de forma destacada em todos os países, seja por impactos físicos, como a erosão, ou por químicos, como o acúmulo de elementos e substâncias tóxicas, e deterioração de processos que regulam a atividade biológica do solo (CAMARGO, 2009).

Nesse contexto, destaca-se a importância do estabelecimento de valores de *background* geoquímico nos estudos ambientais, especialmente no que diz respeito às pesquisas voltadas para a determinação de valores naturais de elementos-traço em amostras de solos.

2.1 Cerrado

A área sob vegetação de cerrado no Brasil ocupa cerca de 2 milhões de quilômetros quadrados ou 23% da área total do país (GOEDERT, 1985). A maior parte da área do cerrado está localizada nos Estados de Goiás, Tocantins, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais e Piauí, além do Distrito Federal (Figura 1).

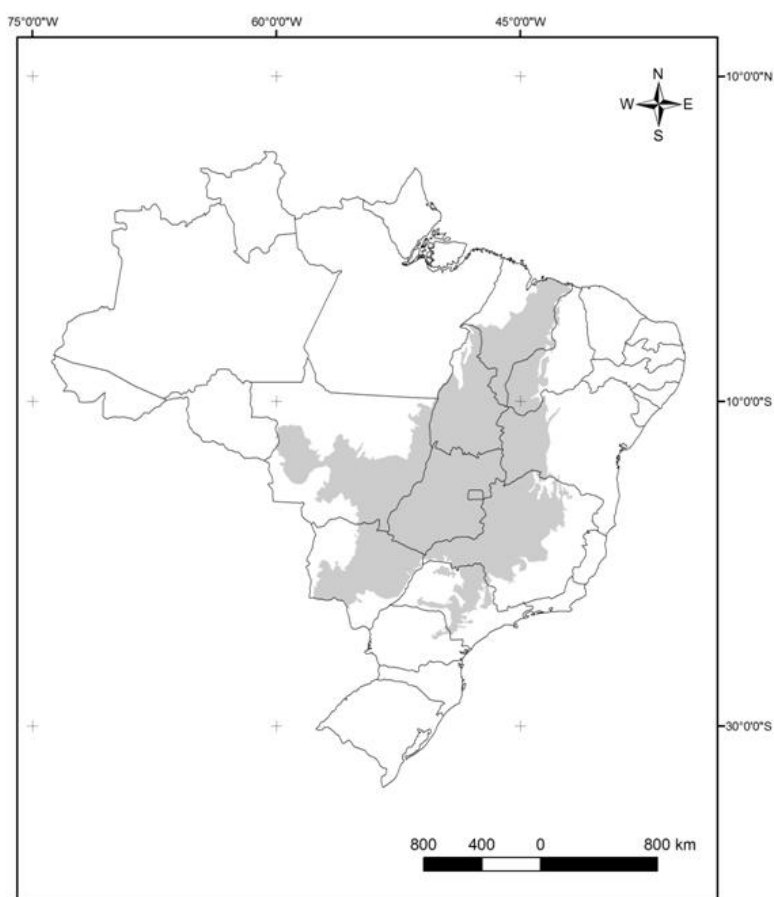


Figura 1 Mapa do Brasil com região do Cerrado em destaque

A maioria dos solos desta região é constituída por Latossolos altamente intemperizados e Argissolos, com limitações à produção de alimentos, devido à baixa fertilidade natural. São solos ácidos que apresentam baixa disponibilidade de nutrientes, como nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio, zinco, boro e cobre. Além dessa deficiência, possuem ainda alta saturação por alumínio, como também, alta capacidade de fixação de fósforo (LOPES; GUILHERME, 1994). Ainda assim, essa região apresenta capacidade para o desenvolvimento da agricultura, devido, principalmente, ao relevo e à profundidade dos solos, que facilita o processo de mecanização e o uso de uma agricultura tecnificada.

Antes de 1960, grande parte da região do Cerrado era considerada inadequada para a agricultura, com fins apenas para pastagem e criação de gado. Contudo, em 1960, com a mudança da capital brasileira do Rio de Janeiro para Brasília, houve um grande progresso nessa região (MARQUES; CURI; SCHULZE, 2002) que trouxe mudanças que alavancaram o crescimento e o desenvolvimento tanto populacional quanto agrícola.

De acordo com Goedert (1985), os primeiros estudos sobre os solos de Cerrado tiveram início em 1960 e somente a partir dos anos 70, com estudos de levantamentos de solos, houve um maior desenvolvimento deste ramo de pesquisa. A adoção de técnicas adequadas de correção e fertilização tornou os solos de Cerrado altamente produtivos, o que foi possível pela grande propensão que essa região apresenta para a agricultura mecanizada.

A região do Cerrado brasileira representa, segundo Lopes, Guilherme e Silva (2003), um dos exemplos mais marcantes do desenvolvimento da agricultura no Brasil em décadas recentes. Através de uma ação integrada de vários centros de pesquisas, foram geradas diversas tecnologias novas, que permitiram que, dos 204 milhões de hectares de área total do Cerrado, 139 milhões de ha sejam cultiváveis, sendo 14 milhões de ha próprios para culturas anuais, 3,5 milhões de hectares a culturas perenes, e 61 milhões de ha destinados

a pastagens (LOBATO, 2006). Em 2002/2003, o Cerrado brasileiro foi responsável por 54% da produção nacional de soja, com produtividade média de 3000 kg/ha, superior à média nacional que foi de 2782 kg/ha. Exemplos como esse podem ser estendidos a outras culturas, como a do algodão, do milho, do arroz e do feijão que correspondem a respectivamente, 76%, 28%, 18% e 22% da produção nacional. Na pecuária, o Cerrado já responde por 41% dos 176 milhões de bovinos do rebanho nacional, responsáveis por 55% da produção de carne do Brasil (ALVES, 2004).

Hoje em dia, o Cerrado ainda é considerado como uma das regiões do Brasil mais susceptíveis ao progresso (MARQUES; CURI; SCHULZE, 2002), existindo ainda, 60 milhões de hectares em estoque e outros 32 milhões em área de reserva (LOBATO, 2006). Portanto, torna-se necessário conhecer os teores de elementos-traço presentes nesta área com o intuito de se avaliar os impactos causados pela adoção de práticas agrícolas e pelas interferências antrópicas.

2.2 Selênio

O Se foi descoberto em sua forma elementar em 1817 pelo químico suíço Jons Jacob Berzelius numa lama vermelha encontrada em câmaras de chumbo, usadas na produção de ácido sulfúrico (LENZ; LENS, 2009; OLIVEIRA, 2006). O nome selênio foi dado em homenagem à deusa grega da lua, “Selene”, em homologia ao elemento telúrio que é quimicamente similar e cujo nome deriva de Tellus, Terra em latim (FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ; CHARLET, 2009; LENZ; LENS, 2009).

O Se pertence ao grupo dos calcogênios (grupo 16 da tabela periódica) e tem comportamento químico semelhante ao do enxofre. Está presente na natureza sob os números de oxidação 2^- , 0 , 2^+ , 4^+ e 6^+ (tabela 1). Possui um comportamento químico complexo, o que permite sua combinação com uma

variedade de elementos, se encontrando disperso na natureza (FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ; CHARLET, 2009; ZHANG et al., 2008).

O Se é amplamente usado pela indústria como pigmento para vidros e cerâmicas, catalisador em sínteses orgânicas, antioxidante em óleos e também como agente antifúngico em fármacos (FORDYCE, 2007). Devido a sua complexidade, o Se pode ser encontrado em todos os materiais terrestres incluindo rochas, solos, águas, ar, tecidos de plantas e de animais. Além disso, pode estar associado com sulfetos naturais como piritas, calcopiritas e esfarelita, principalmente em concentrações-traço (LENZ; LENS, 2009).

Tabela 1 Características físicas e químicas do Se

Características	Selênio (Se)					
Número atômico	34					
Família ou grupo	16					
Massa atômica relativa	78,96					
Raio atômico	0,14 nm					
Raio covalente	0,116 nm					
Eletronegatividade (Pauling)	2,55					
Estrutura eletrônica	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4 p ⁴					
Estados de oxidação	-2, 0, +4, +6					
Isótopos estáveis						
Massa	74	76	77	78	80	82
Abundância natural (%)	0,87	9,02	7,85	23,52	49,82	9,19
Ponto de fusão	217°C					
Ponto de ebulição	685°C					
Densidade (g cm ⁻³) vermelho	4,39					
Densidade (g cm ⁻³) cinza	4,81					
Densidade (g cm ⁻³) preto	4,28					

Fonte: adaptado de Seixas et al. (2007)

Está presente em todos os materiais da crosta terrestre e em rochas magmáticas em concentrações que raramente excedem 0,05 mg kg⁻¹ (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). Em

rochas sedimentares, o Se está associado com a fração argila e, assim, as menores quantidades deste elemento se encontram na fração areia e silte.

2.2.1 Selênio em solos

O Se facilmente forma compostos com metais e ocorre em cerca de 50 minerais, sendo os mais comuns: clockmanita (CuSe); ferroselita (FeSe); claustalita (PbSe) (às vezes associado com a galena - PbS), naumanita (Ag₂Se, comum em minas de Cu); e tiemanita HgSe. O Se também forma um grande número de compostos orgânicos que são análogos aos compostos orgânicos que contém enxofre (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

Embora não existam depósitos de minérios ricos em Se, este elemento está presente em carvões minerais ricos em enxofre encontrados nos Estados Unidos, Rússia e China. Nesses materiais, sua concentração pode atingir até 43 mg Se kg⁻¹. Como não há uma distribuição homogênea desse elemento na crosta terrestre, isso resulta no fato de alguns países em particular, como China e Brasil, apresentarem solos deficientes (<0,1 mg kg⁻¹) e com excesso de Se (solos seleníferos >0,5 mg kg⁻¹), muitas vezes separados por uma distância de cerca de apenas 20 km (FORDYCE, 2007).

Em geral, concentrações de Se em rochas são baixas. Rochas sedimentares contêm mais deste elemento que rochas ígneas, mas ainda assim, a maioria dos calcários e arenitos raramente excedem 0,1 mg Se kg⁻¹. O selênio é frequentemente associado com a fração argila em sedimentos, sendo encontrado em concentrações mais altas em xistos (0,06 mg kg⁻¹) que em calcários e arenitos. Concentrações muito altas (≤ 300 mg kg⁻¹) têm sido identificadas em algumas rochas fosfatadas. Carvões e outros depósitos ricos em materiais orgânicos podem ser enriquecidos com Se em relação aos outros tipos de rochas, tipicamente na faixa entre 1 a 20 mg kg⁻¹. No entanto, teores acima de

600 mg kg⁻¹ já foram identificados em alguns xistos escuros. O Se é frequentemente encontrado como um constituinte de depósitos de minerais de enxofre. No entanto, apenas o Se elementar já foi identificado nessas circunstâncias. Assim, a distribuição de Se no ambiente geológico é altamente variável refletindo a variabilidade dos diferentes tipos de rochas (FORDYCE, 2007).

Durante o intemperismo químico das rochas, o Se é oxidado e seu estado de oxidação e sua solubilidade são controlados pelo regime de oxidação-redução e pelo pH do ambiente. Além disso, a metilação biológica do Se formando compostos voláteis é comum, e tem um papel significativo no ciclo geoquímico desse elemento. Íons selenito resultantes de processos de oxidação são estáveis e móveis até serem adsorvidos em minerais ou partículas orgânicas. Como resultado, o teor de Se é alto em carvões, assim como em sedimentos argilosos (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

As condições do solo, como sua composição, pH e potencial redox afetam a disponibilidade. Em solos alcalinos (pH 7,5 a 8,5), o selenito pode ser oxidado a selenatos solúveis, aumentando sua disponibilidade; em solos mais ácidos (pH 4,5 a 6,5), o selenito pode ter sua disponibilidade diminuída pela ligação a compostos de ferro. A atividade microbiana também pode provocar transformações que incluem perdas pela formação de compostos voláteis. A concentração de Se em produtos agrícolas é baixa em várias partes do mundo, incluindo o centro e o norte europeus, o que pode ser atribuído às baixas concentrações em solos e subsolos. Os selenatos solúveis são absorvidos pelas plantas e convertidos para formas orgânicas, como selenometionina, selenocisteína, seleneto de dimetila e disseleneto de dimetila (TIGLEA; CAPITANI, 2003).

Na maioria das circunstâncias, há uma forte correlação entre a concentração de Se no material geológico e nos solos derivados. O teor de Se da

maioria dos solos é muito baixo, entre 0,01 e 2 mg kg⁻¹ (média mundial 0,4 mg kg⁻¹), mas altas concentrações acima de 1.200 mg kg⁻¹ já foram detectadas em algumas áreas seleníferas (FORDYCE, 2007).

Embora a geologia seja o controle primário no teor de Se presente em solos, a mobilidade e a absorção pelas plantas e animais, conhecidos como biodisponibilidade, é determinada por um número de parâmetros biofísico-químicos. Esses incluem o pH e potencial redox, a forma química ou espécies de Se, a textura e mineralogia do solo, o teor de matéria orgânica e a presença de íons competitivos. Uma compreensão sobre o controle desses parâmetros é essencial para a predição e remediação dos riscos de saúde que o Se pode acarretar. Até mesmo em solos que contêm concentrações totais adequadas, pode haver deficiência de Se em animais se o elemento não estiver na forma prontamente biodisponível (FORDYCE, 2007).

Sob a maioria das condições redox naturais, o selenito (Se⁴⁺) e selenato (Se⁶⁺) são as fases inorgânicas predominantes. O selenito é adsorvido na superfície das partículas do solo com maior afinidade que o selenato, especialmente em baixo pH e na presença de óxido de ferro e matéria orgânica. Dessa forma, o selenito é menos biodisponível que o selenato. Em contraste, o selenato é solúvel, móvel e facilmente disponibilizado para a absorção de plantas em solos neutros a alcalinos. O Se elementar e os selenetos (Se²⁻) tendem a existir em ambientes reduzidos, ácidos e ricos em material orgânico e são amplamente indisponíveis às plantas e aos animais (FORDYCE, 2007).

Kabata-Pendias e Pendias (2001) enfatizam que o comportamento do Se no solo tem um caráter complexo. No geral, pode-se dizer que os principais fatores que controlam as formas e o comportamento do Se em solos são o Eh e o pH. Assim, formas específicas de selênio estão associadas com parâmetros definidos do solo:

- a) Selenatos (SeO_4^{2-}) são móveis em formas inorgânicas e em solos alcalinos e não são adsorvidos nos sesquióxidos;
- b) Selenitos (SeO_3^{2-}) são pouco móveis em solos neutros ou ácidos de regiões temperadas úmidas e são facilmente adsorvidos em sesquióxidos e matéria orgânica; e
- c) Selenetos (Se^{2-}) são praticamente imóveis em solos ácidos devido à formação de minerais estáveis e compostos orgânicos.

O Se pode ser incluído em vários compostos orgânicos, especialmente naqueles que contenham S, além de ser sorvido por partículas orgânicas. A transformação de formas de Se em todas as condições de solo se baseia principalmente nos seguintes processos mostrados na figura 2.

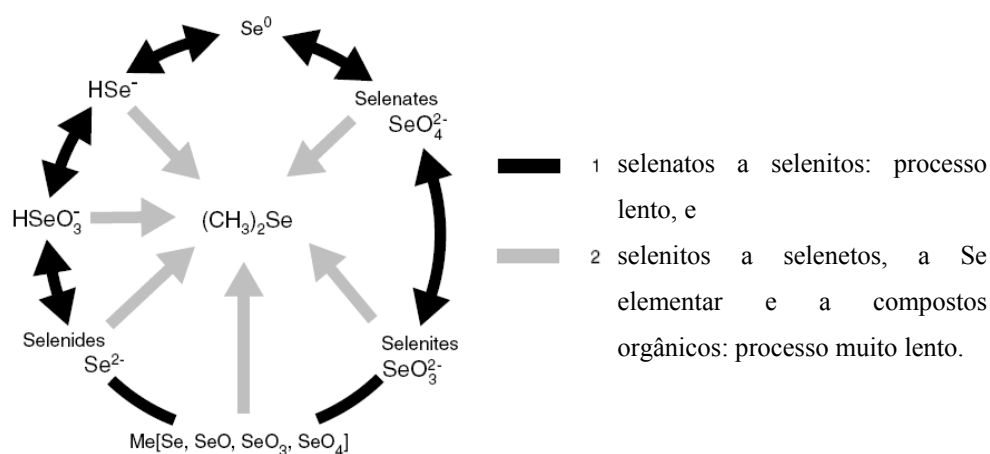


Figura 2 Espécies iônicas e transformação dos compostos de Se no solo
Fonte: adaptado de Kabata-Pendias e Pendias (2001)

De acordo com a classificação geoquímica dos elementos, o Se revela propriedades calcofílicas e siderófilas. Estas propriedades variáveis definem o comportamento complexo do Se em vários processos geoquímicos (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

O selênio presente nos solos se origina de diferentes fontes:

- a) Litogênicas – materiais de origem altamente variáveis no teor de Se;
- b) Pedogênicas – o maior teor de Se nos horizontes A e B dos solos se deve à fixação pela matéria orgânica, hidróxidos (principalmente de Fe e Mn) e minerais de argila (especialmente montmorilonita);
- c) Atmosférica – deposição com chuva, especialmente próximo a oceanos e mares. O Se está presente na atmosfera devido às erupções vulcânicas, emissões industriais, metilação e volatilização de superfícies do solo e mares;
- d) Fitogênicas – volatilização de plantas e microrganismos do solo, além da queima de vegetação selenoferrosa;
- e) Antropogênica:
 - Se aplicado ao solo em aspersão foliar, tratamento de sementes e fertilizantes fosfatados,
 - Industrial – cinzas, fusão de alguns minérios, resíduos de algumas minas e lodos de esgoto.

Contudo, vários complexos aniônicos de Se, como também compostos orgânicos e quelatos modificam enormemente o comportamento do Se em cada solo. Estima-se que as formas de Se adsorvidas pelo solo ficam na faixa de 15 a 40% do seu teor total e que o Se orgânico varia de 4 a 22% do teor total (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

O teor total de Se em solos tem recebido muita atenção em certos países, principalmente naqueles onde o papel do Se na saúde do homem e animais já é reconhecida. Solos superficiais do mundo contém uma média de $0,33 \text{ mg kg}^{-1}$, mas esse teor varia em função do tipo de solo (KABATA-PENDIAS; MURKHERJEE, 2007).

A solubilidade de Se na maioria dos solos é muito baixa. Assim, muitas áreas agrícolas produzem plantas com um teor baixo de Se. No entanto, em solos

enriquecidos com Se, mal-drenados ou em solos calcários, solos de zonas áridas e também em solos altamente adubados com lodo de esgoto ou restos de cinzas, o Se pode ser acumulado por plantas em concentrações altas o suficiente para se tornar tóxico aos animais que se alimentam delas. Fosfatos e sulfatos reduzem a adsorção de Se, especialmente solos ricos em óxidos de Fe e são efetivos em disponibilizar e mobilizar mais que 90% dos selenitos e selenatos adsorvidos no solo (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

A fração de Se do solo solúvel em água é considerada por ser a fração que está disponível para as plantas. O comportamento do Se em solos calcários recebe uma atenção especial, pois quando os solos são pobres em sesquióxidos, o selênio se torna facilmente solúvel em água como selenatos (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

A maioria das doenças humanas relacionadas ao Se são resultantes de concentrações altas ou baixas do elemento em solos, comida e água potável. Geralmente, o Se do solo determina a concentração do elemento em grãos, vegetais e cursos d'água. Portanto, estudar a concentração do elemento em solos e seu comportamento pode melhorar o entendimento e a avaliação da ciclagem, fluxo e balanço no ecossistema e sua influência na saúde (LI et al., 2008).

2.2.2 Selênio em plantas

Em relação às plantas, embora o teor de Se seja muito estudado, sua função fisiológica não é completamente conhecida. Existem algumas pesquisas que mostram que o Se pode estar envolvido em certos processos metabólicos, especialmente em plantas que são acumuladoras desse elemento. Vários compostos de Se, principalmente com cisteína e metionina, foram encontrados em plantas do gênero *Astragalus*, mas suas funções metabólicas não foram conclusivas (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). Embora exista pouca

evidência de que o Se seja essencial para o crescimento vegetal, ele se encontra incorporado à estrutura das plantas. As concentrações de Se em plantas geralmente refletem os níveis de Se no ambiente. Contudo, um fator importante a determinar se o teor de Se está relacionado a problemas de saúde de animais e humanos é a habilidade que diferentes espécies de plantas apresentam em acumular Se (FORDYCE, 2007).

Com base em sua importância e essencialidade, em regiões deficientes em Se, os agricultores aplicam Se ao solo para o cultivo das forragens, visando assegurar o suprimento de Se ao gado. Alternativamente, material vegetal rico em Se, acumulado no processo de fitorremediação pode ser cuidadosamente fornecido com a forragem para o animal, com apenas uma fração da biomassa obtida por fitorremediação. Tal correção de deficiência em solos constitui alternativa importante para a disposição dos materiais da fitorremediação. A aplicação do material vegetal rico em Se a solos deficientes deve fornecer as quantidades requeridas ao cultivo das pastagens cortadas e colhidas repetidamente, com um período maior de disponibilidade de Se do que por aplicação via sais selenito e selenato (DHILLON et al., 2007).

Em regiões seleníferas, existem vários microrganismos que podem reduzir as formas tóxicas selenito e selenato a Se elementar, de disponibilidade química e toxicidade menor. A concentração de Se em plantas e animais está relacionada com sua concentração no solo, mas a concentração das diferentes espécies tem importante efeito no quanto as plantas absorverão desse elemento em seu crescimento (TIGLEA; CAPITANI, 2003).

2.2.3 Selênio na saúde animal

O Se é um metalóide essencial para a saúde humana e animal quando presente em quantidades traço, no entanto pode se tornar danoso quando em excesso. De todos os elementos químicos, o Se tem uma das mais estreitas faixas entre deficiência (menor referência da ingestão do nutriente $< 40 \mu\text{g dia}^{-1}$) e toxidez (maior nível de ingestão segura $> 450 \mu\text{g dia}^{-1}$) (FORDYCE et al., 2010). Tal fato implica na necessidade de um cuidadoso controle quanto à ingestão de Se por humanos e outros animais. Com isso, é imprescindível compreender as relações existentes entre a exposição e a saúde humana (FORDYCE, 2007).

A deficiência de Se nos solos pode afetar a saúde humana, causando vários tipos de doenças e cânceres (LI et al., 2008). Segundo WHO (2003 citado por ENVIRONMENT AGENCY, 2009), para manter uma vida saudável, a ingestão oral de Se deve ser de $33\text{-}34 \mu\text{g dia}^{-1}$ para homens adultos e de $25\text{-}26 \mu\text{g dia}^{-1}$ para mulheres adultas, sendo de $35\text{-}42 \mu\text{g dia}^{-1}$ para mulheres lactantes, o que equivale a $0,47\text{-}0,49 \mu\text{g kg}^{-1}$, $0,42\text{-}0,43 \mu\text{g kg}^{-1}$ e $0,58\text{-}0,7 \mu\text{g kg}^{-1}$ de peso corporal por dia para homens, mulheres e lactantes, respectivamente.

O Se, ao entrar na cadeia alimentar, constitui um elemento importante da nutrição e do desenvolvimento dos animais. Mais de onze selenoproteínas foram identificadas em mamíferos, mas o papel de várias delas ainda não está claro. O selênio é essencial para dois grupos de enzimas: as glutationa-peroxidases, que reduzem o peróxido de hidrogênio e lipídios danosos, além de hidroperóxidos fosfolipídios, e iodotironina-deiodinases (TIGLEA; CAPITANI, 2003), que catalisam a produção do hormônio ativo da tireóide (LYONS et al., 2004).

Quanto à nutrição animal, o selênio foi primeiro estudado como um elemento tóxico, sendo mais recentemente destacado por suas propriedades como elemento essencial para a manutenção da vida e da saúde animal. Dentre

as funções do selênio, se destacam a participação no sistema de controle de processos oxidativos, através da enzima glutathiona peroxidase e o papel na redução da retenção da placenta e otimização da resposta imune. Quando o gado apresenta deficiência desse elemento, ocorrem casos de retenção de placenta, infertilidade, aborto, nascimento de bezerros fracos ou natimortos, queda do ganho de peso e depressão da resposta imune. Já em casos de intoxicação aguda, o Se atinge os sistemas cardiovascular, gastrointestinal e possivelmente, hematopoiético. Os sintomas mais característicos da intoxicação crônica de selênio em animais são perda de pêlo e casco das patas, mas danos ao sistema imunológico e à reprodução podem ter maior relevância econômica (NICODEMO, 2002).

Muito do Se ingerido por animais e humanos é proveniente do solo, onde são cultivados plantas e legumes que absorvem este elemento. No geral, os teores de Se disponíveis em solos são altamente variáveis. Como exemplo, existem áreas notavelmente pobres em Se que incluem partes da China, Sibéria, África Central, o leste da Europa e Nova Zelândia. No entanto, embora grandes regiões ainda não tenham um mapeamento específico para os teores de Se, é notável que a maioria da população mundial tenha pouco Se para sustentar o pleno funcionamento das selenoenzimas (LYONS et al., 2004).

Como destacado por Nicodemo (2002), concentrações de selênio relativamente baixas podem induzir a selenose crônica. Como exemplo, novilhos apresentaram intoxicação crônica quando foi fornecida uma dieta com $0,8 \text{ mg kg}^{-1}$ de selênio na forma de selenito de sódio. Na Índia, a intoxicação de bovinos ocorreu através de uma dieta com $0,5$ a $6,7 \text{ mg kg}^{-1}$ de Se durante período de 10 a 42 dias. Neste caso, a concentração de Se no solo era da ordem de 1 a $10,5 \text{ mg kg}^{-1}$. Na Irlanda, 90% dos casos de intoxicação foram associados a mais de 3 mg kg^{-1} de Se na forrageira, sendo a concentração no solo superior a 5 mg kg^{-1} .

2.2.4 Selênio em águas

O selênio se concentra em quantidades bem menores na água. Na maioria das águas doces, o teor de Se raramente excede $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Normalmente, a faixa varia entre $< 0,1$ a $100 \mu\text{g L}^{-1}$ com a maior parte das concentrações abaixo de $3 \mu\text{g L}^{-1}$. Em geral, os lençóis freáticos apresentam maiores concentrações de Se que as águas superficiais devido ao maior contato e às interações entre corpos d'água e rochas. A Organização Mundial da Saúde estipulou uma concentração máxima admissível de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de Se para água potável. Entretanto, a rota de exposição mais importante de Se para animais e humanos é a alimentação, a qual apresenta concentrações que são frequentemente de magnitude bem maiores que os teores presentes em água e no ar (FORDYCE, 2007).

2.3 Mercúrio

O mercúrio é um metal pesado de aspecto argênteo, inodoro, cujo símbolo Hg deriva do latim *hydrargyrum* e normalmente é encontrado em dois estados de oxidação (Hg^{2+} e Hg^+) além da forma elementar, Hg^0 (COTTA, 2003). O Hg existe em vários estados, como mercúrio líquido metálico, vapor de mercúrio metálico, Hg^+ inorgânico (sais mercuriosos), Hg^{2+} inorgânico (sais mercúricos) e metil-mercúrio gasoso (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

É conhecido desde os tempos pré-bíblicos e ocupa um lugar único na civilização humana. Foi descoberto pelos alquimistas na China, talvez desde 2000 anos A.C. Há mais de um século, ele foi identificado como um poluente ambiental (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

O Hg não é essencial a qualquer processo metabólico, mas é prontamente acumulado na maioria dos organismos. Ocorre naturalmente no sistema biogeoquímico da Terra como compostos orgânicos e inorgânicos, nos estados sólido, líquido e, também, na fase gasosa. Consequentemente, seu ciclo biogeoquímico tem natureza trifásica, envolvendo processos na terra, no mar e na atmosfera. A biogeoquímica do mercúrio é complexa: suas concentrações e fluxos não são somente altos, mas também muito variáveis e seu ciclo natural tem sido significativamente alterado por atividades antrópicas (SELIN, 2009; WINDMÖLLER et al., 2007).

É considerado o mais volátil de todos os metais e seu vapor é altamente tóxico. Quando o Hg é usado em ambientes fechados, é preciso que haja uma ventilação adequada, já que sua pressão de vapor de equilíbrio é centenas de vezes maior que a exposição máxima recomendada. O próprio Hg líquido não é altamente tóxico, sendo excretada a maior parte da quantidade ingerida. O Hg difunde-se dos pulmões para a corrente sanguínea, e depois atravessa a barreira

sangue-cérebro para penetrar no cérebro. O resultado é um grave dano ao sistema nervoso central, que se manifesta por dificuldades na coordenação, na visão e no sentido do tato (BAIRD, 2002).

Algumas características químicas do mercúrio estão esquematizadas na tabela 2.

Tabela 2 Características físico-químicas do mercúrio

Propriedade	Valor
Classificação periódica	Grupo 12
Número atômico	80
Massa atômica	200,59 g
Isótopos naturais	196, 198, 199, 200, 201, 202, 204
Densidade	13,55 g cm ⁻³
Ponto de fusão	-38°C
Ponto de ebulição	357°C
Calor específico	140 J kg ⁻¹ K ⁻¹
Potencial de ionização	10,43 eV
Condutividade térmica	8,34 W m ⁻¹ K ⁻¹
Distribuição eletrônica	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰
Raio iônico	1,10 Å (Hg ²⁺)
Pressão de vapor	0,0002 Pa (-38°C)

Fonte: Azevedo, Nascimento e Chasin (2003)

Este elemento é utilizado na forma elementar (Hg⁰) em diversos setores industriais, como na indústria soda-cloro, na fabricação de lâmpadas fluorescentes e na recuperação de ouro nos garimpos. As emissões de mercúrio provenientes da indústria, de modo geral, têm contribuído de forma drástica para a biomagnificação do Hg na cadeia alimentar, que por sua vez tem preocupado órgãos governamentais e ambientalistas (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007; MELAMED; VILAS-BÔAS, 2002). Segundo Azevedo, Nascimento e Chasin (2003), durante o processo de produção de amálgama de ouro, estima-se que sejam lançadas no ambiente anualmente de 50 a 70 toneladas de mercúrio metálico nos diversos locais de mineração do território brasileiro.

Kabata-Pendias e Mukherjee (2007), destacam ainda que, no geral, há uma tendência mundial em se utilizar o mercúrio, seja em sua forma metálica líquida, como é o caso dos termômetros e baterias, ou em combinação com outros elementos. Além disso, o mercúrio tem sido ainda muito utilizado em muitos produtos, incluindo lâmpadas fluorescentes, baterias, manômetros, condutores elétricos, processos de recobrimento de metais, preenchimentos dentários, bactericidas, fungicidas, inseticidas, fármacos e tintas. No entanto, o uso desse elemento em tintas foi proibido.

Segundo Azevedo, Nascimento e Chasin (2003) e Kabata-Pendias e Mukherjee (2007), o Hg raramente é encontrado como elemento livre na natureza. Encontra-se amplamente distribuído, em baixas concentrações, em toda a crosta terrestre, sendo que suas características no ambiente dependem de um número de formas químicas e físicas, incluindo Hg^0 , HgCl_2 , HgO , HgS , CH_3HgCl e $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ e cada composto se comporta diferentemente em cada ambiente.

2.3.1 Mercúrio em solos

O comportamento do Hg em solos depende de sua forma, o que é uma função de vários parâmetros do solo e da concentração inicial de Hg na solução do solo, como também da presença de outros íons (e.g. Cl). Algumas propriedades específicas dos compostos de Hg em solos podem ser resumidas da seguinte maneira (KABATA-PENDIAS; MURKHERJEE, 2007):

- a) Fácil volatilização: Hg^0 e $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$;
- b) Fácil solubilização: HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{OH})\text{Cl}$ e $\text{Hg}(\text{OH})_2$;
- c) Baixa mobilidade: CH_3Hg^+ e CH_3HgS^- .

Cátions simples de Hg são espécies predominantes em condições aeróbicas de solo. Complexos de ânions de Hg com S são de ocorrência comum

em solos anóxicos, enquanto compostos metilados de Hg predominam em solos com estados redox intermediários (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

Além disso, o mercúrio pode apresentar uma elevada toxicidade e potencial de bioacumulação e biomagnificação em solos alagados, o que se justifica em parte por um ecossistema redutor (OLIVEIRA, M. et al., 2007). Para simplificar o entendimento da rota do mercúrio nos solos, Kabata-Pendias e Pendias (2001) propuseram o seguinte esquema (figura 3):

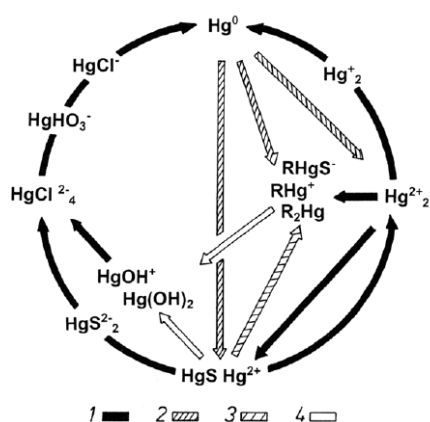


Figura 3 Espécies iônicas e transformações de compostos de mercúrio no solo.

(1) Redução; (2) Oxidação; (3) Formação de compostos orgânicos; (4) Hidratação; R = CH₃, CH₃CH₂, C₆H₅

Fonte: adaptado de Kabata-Pendias e Pendias (2001)

Segundo Kabata-Pendias e Pendias (2001), as principais características geoquímicas do mercúrio são:

- afinidade por compostos de S (e. g. cinábrio, HgS, o mineral de Hg mais comum);
- formação de compostos de organomercúrio relativamente estáveis em meio aquoso;
- volatilização de Hg elementar.

O mercúrio, apesar de formar várias espécies iônicas, como mostrado na figura 3, não é muito móvel durante o intemperismo. Tende a ser fortemente retido quando é adicionado aos solos sob a forma elementar ou como complexos catiônicos e aniônicos. Os íons Hg^{2+} geralmente formam complexos mais fracos que os íons Hg^+ . O mercúrio é retido aos solos principalmente como complexos orgânicos pouco móveis (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

Como é discutido em Kabata-Pendias e Mukherjee (2007), os teores de *background* de Hg em solos não são fáceis de serem estimados, o que pode estar associado à sua facilidade de dispersão no ambiente e também à forte afinidade que este elemento apresenta pela maioria dos solos, que funcionam como um reservatório do elemento. Assim, quando adicionados aos solos, as formas inorgânicas ou complexos orgânicos de Hg, são propensas a serem fortemente ligadas e retidas ao solo. No geral, os teores naturais de Hg são muito baixos e raramente excedem 1 mg kg^{-1} . Os teores mais altos desse elemento normalmente estão presentes em solos orgânicos que em solos arenosos ou siltosos.

Contaminação por Hg são comuns em áreas localizadas aos arredores de mineradoras de metais, ou próximas a indústrias que usam o Hg em seus processos de fabricação. Neste sentido, Arbestain et al. (2009) verificaram a contaminação de solos e vegetação próximos a uma área de produção de defensivos de plantas e encontraram alta concentração de Hg ($>6,5 \text{ g kg}^{-1}$) nos solos localizados na área que recebia os efluentes de produção. A poucos metros da área de descarga e efluente, o teor de Hg diminuiu para $1 \text{ a } 5 \text{ g kg}^{-1}$ e cerca de 0,5 hectare ao redor da área de descarga apresentou $0,1 \text{ a } 1 \text{ g kg}^{-1}$ do metal. Os autores atribuíram essa poluição difusa à volatilização do Hg com subsequente condensação em áreas mais frias e ao movimento de água por fluxo lateral através dos solos contaminados.

2.3.2 Mercúrio em plantas

O mercúrio pode estar presente tanto em plantas aquáticas, quanto em terrestres. A ocorrência de sedimento e de material húmico reduz a disponibilidade do Hg para plantas aquáticas devido aos processos de adsorção. Dentre as formas do Hg, as mais tóxicas para as plantas aquáticas são os compostos organo-mercuriais, tais como cloreto de metil ou butilmercúrio (AZEVEDO; NASCIMENTO; CHASIN, 2003).

A absorção de Hg pelas plantas aquáticas tem o potencial de contribuir substancialmente para a cadeia alimentar e pode, também, reciclar o Hg através de produtos de decomposição. As plantas marinhas apresentam teores que variam de 0,01 a 37 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (peso úmido), enquanto as plantas terrestres podem conter de 0 a 40 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (peso úmido) (AZEVEDO; NASCIMENTO; CHASIN, 2003).

Quanto à presença desse elemento em plantas terrestres, já foi detectado que o mercúrio e seus compostos estão naturalmente presentes, na forma de quantidades traço a cerca de 500 $\mu\text{g kg}^{-1}$ em plantas que crescem em solos com baixas concentrações desse elemento. No entanto em plantas próximas a depósitos de Hg, teores de 200 a 30000 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (peso úmido) já foram identificados (AZEVEDO; NASCIMENTO; CHASIN, 2003).

2.3.3 Mercúrio na saúde animal

A principal forma de contaminação de humanos é através do consumo de peixes contaminados por metilmercúrio, um composto orgânico, aparentemente resultante de transformação causada por bactérias presentes no ambiente (WASSERMAN; HACON; WASSERMAN, 2001).

A contaminação humana por mercúrio pode ser monitorizada por meio da análise do cabelo, para as formas de mercúrio inorgânico e orgânico (como metilmercúrio) (AZEVEDO; NASCIMENTO; CHASIN, 2003).

Para verificar a possível contaminação dos humanos pelo consumo de peixes, Miklavcic et al. (2011) determinaram o teor total de mercúrio e metilmercúrio em amostras de peixe fresco e enlatado no mercado da Eslovênia e também, em amostra de cabelo de mulheres grávidas. Ao final, concluíram com base na frequência de consumo e nos teores encontrados que o peixe não é uma fonte de risco para a saúde humana, nas condições verificadas. Essas ocorrências naturais são amplamente conhecidas no mundo, como ocorre, por exemplo, em depósitos de Almadén, na Espanha e de Idria, na Eslovênia (PLAWIAK; FIGUEIREDO; LICHT, 2008), que chegam a atingir 1.000 mg kg^{-1} , teores 2.000 vezes superiores às concentrações consideradas tóxicas para seres humanos (WASSERMAN et al., 2001).

No Brasil, além do histórico da existência de mercúrio na Amazônia, outras regiões do país, como o Estado do Paraná, apresentam ocorrências naturais do metal.

O interesse pelo ciclo do Hg tem aumentado nas últimas décadas e surgiu após o incidente de Minamata, Japão, em 1953. A atenção é devido à elevada toxicidade do metil-Hg para seres humanos e animais, seu acúmulo na biota e sua biomagnificação na cadeia alimentar aquática. O conhecimento da concentração, transporte e dinâmica do Hg e metil-Hg no ambiente é necessário para predizer o impacto potencial sobre os seres humanos, e sua qualidade de vida. O mercúrio tem sido encontrado em regiões sem fonte antrópica de contaminação, como também em regiões antropizadas, oriundo de deposição atmosférica, poluição industrial (principalmente das indústrias de cloro-alcáli e de lâmpadas fluorescentes), atividade vulcânica e garimpo (BISINOTI; JARDIM, 2004). Grandes acidentes de contaminação por mercúrio ocorridos nas

décadas de 50 e 60 em Minamata e no Iraque deixaram várias vítimas, incluindo milhares de pessoas que morreram de um mal que ficou posteriormente conhecido como doença de Minamata (WASSERMAN et al., 2001).

O ciclo biogeoquímico do mercúrio é caracterizado pelas várias rotas que este composto pode seguir no ambiente. Dentre elas, destaca-se sua liberação do solo e da água para atmosfera, processos de transporte nestas 3 fases, seguido da deposição atmosférica a água e solo. Quando em contato com o solo ou sedimento, pode ocorrer sorção do mercúrio na forma insolúvel seguida de metilação/demetilação. O ciclo é completado pelas rotas de precipitação, bioconversão em formas voláteis ou solúveis, reiteração deste na atmosfera ou bioacumulação na cadeia alimentar aquática ou terrestre (BISINOTI; JARDIM, 2004).

No caso de Minamata, este acidente ocorreu, segundo Bisinoti e Jardim (2004), próximo a uma das maiores indústrias do Japão, que produzia, dentre outros, fertilizantes químicos, resinas sintéticas, plásticos e compostos químicos e o metilHg como um sub-produto do processo de produção do acetaldeído. Tais resíduos eram despejados nas águas da baía de Minamata, de onde a população retirava os peixes para alimentação. Esse acidente despertou o interesse de cientistas que tentavam entender como o Hg havia atingido o homem de maneira tão severa. Acredita-se que essa empresa tenha descartado algo entre 200 a 600 toneladas de metilHg na baía de Minamata (MICARONI; BUENO; JARDIM, 2000).

Na contaminação ocorrida no Iraque, Paquistão, Gana e Guatemala, ocorreram vários casos de contaminação de agricultores que utilizavam grãos tratados com fungicidas à base de metil-Hg e etil-Hg na produção de pão caseiro. No caso particular do Iraque, quase 7000 pessoas foram hospitalizadas e cerca de 460 morreram (BISINOTI; JARDIM, 2004).

No entanto, a contaminação em Minamata não foi o primeiro caso de óbito por intoxicação com o composto organomercurial. O primeiro caso que se tem registro, ocorreu em 1863, quando dois químicos tentaram determinar o número de oxidação do dimetilHg, sendo que a comprovação da causa na classe médica só ocorreu em 1940 (BISINOTI; JARDIM, 2004).

2.3.4 Mercúrio em águas

As concentrações de mercúrio em água doce são muito maiores do que as encontradas em água salgada. Entretanto, ao serem ingeridos, são os peixes marinhos que oferecem mais riscos à saúde humana. A forma potencialmente perigosa do mercúrio é o metilmercúrio (CH_3Hg), que se une à matéria orgânica dissolvida em água doce e, no mar, liga-se ao cloreto. O modo mais comum por meio do qual o metilmercúrio é transformado em uma forma menos tóxica é pela ação da luz solar. Quando o metilmercúrio é ligado à matéria orgânica dissolvida, como plantas ou animais decompostos, a luz do sol quebra a molécula orgânica. Entretanto, na água do mar, o metilmercúrio permanece fortemente ligado ao cloreto, não sendo degradado com facilidade pela luz. Nessa forma, ele será ingerido por animais marinhos (ZHANG; HSU-KIM, 2010).

O metilmercúrio é uma neurotoxina potente que, uma vez ingerida, pode provocar problemas nos rins, no sistema nervoso e até mesmo morte. A ingestão da substância é particularmente perigosa nos casos de gravidez, podendo causar problemas neurológicos na criança. Como peixes e frutos do mar têm tendência natural de armazenar metilmercúrio em seus órgãos, eles são a principal fonte de ingestão do metal em humanos (ZHANG; HSU-KIM, 2010). A tabela 3 traz um resumo com as principais características químicas do metil-mercúrio.

Tabela 3 Características físico-químicas do metilHg

Propriedades	Valores
Fórmula molecular	CH ₃ HgCl
Ponto de fusão	170°C
Gravidade específica	4,06
Estabilidade	Estável, exceto na presença de oxidantes fortes
Toxidez (muito tóxico por inalação, ingestão ou através do contato com a pele), perigoso devido aos efeitos acumulativos	Dose letal para ratos (DL-50) = 1,95 mg kg ⁻¹
Primeiros sintomas de contaminação no homem	Nível de metilHg no sangue de 200-500 ng mL ⁻¹
Solubilidade a 25°C	> 6 mg L ⁻¹
Concentração de saturação do vapor a 20°C	94 mg m ⁻³

Fonte: Bisinoti e Jardim (2004)

A queima de carvão mineral em indústrias de aço pode ser a principal fonte de Hg nos ambientes circunvizinhos. Baseado nisso, Koshle et al. (2008) conduziram um estudo para avaliar o teor de Hg em solos e água próximos de uma indústria de aço localizada na Índia. O teor médio de Hg encontrado para os solos foi de 17 mg kg⁻¹ e, para as águas foi de 0,44 mg kg⁻¹, o que mostrou concentração de quatro a cinco vezes maiores comparados aos teores naturais.

3 OBJETIVO

Objetivou-se, com o presente trabalho, desenvolver uma metodologia analítica eficiente em determinar baixas concentrações (na ordem de partes por bilhão ou microgramas do elemento por quilo, $\mu\text{g kg}^{-1}$, de material) de Hg e Se em amostras de solos sob Cerrado nativo com a finalidade de se identificar os teores naturais desses dois elementos presentes na região em estudo.

4 HIPÓTESE

Teores de selênio e mercúrio em solos, sem influência de contaminação antrópica ou natural, são geralmente baixos, apresentando, na maioria das vezes, difícil detecção analítica.

5 MATERIAL E MÉTODOS

5.1 Condução das análises, área de estudo e amostragem

O trabalho foi conduzido no Laboratório de Pedologia e Geoquímica Ambiental do Departamento de Ciência do Solo na Universidade Federal de Lavras.

As sub-regiões selecionadas para o estudo apresentam características representativas do solo e da paisagem das principais áreas do Cerrado brasileiro. Foram classificadas em sub-regiões G (Goiás), N (Nordeste de Minas Gerais) e T (Triângulo Mineiro) (Figura 4A).

Em cada ponto amostrado foi aberta uma trincheira de 1,20 m de profundidade, 0,80 de largura e 1,0 m de comprimento. Cerca de 5 kg de solo foram retirados de cada lado da trincheira para se obter uma amostra composta. Para evitar qualquer tipo de contaminação, apenas ferramentas e embalagens plásticas foram utilizadas para a coleta das amostras. Em dois locais, foram encontrados solos muito pedregosos, o que resultou em uma amostragem na camada de 60 a 80 cm. No total, foram coletadas 90 amostras: 3 sub-regiões \times 5 perfis de solos \times 3 repetições \times 2 profundidades.

No intuito de facilitar a compreensão da disposição dos perfis, fez-se uma breve descrição de cada um dos pontos amostrados. Cabe destacar que os pontos amostrados estavam a mais de 100 m de distância de rodovias, campos cultivados e de outras possíveis fontes de contaminação que pudessem vir a causar interferências nos resultados.

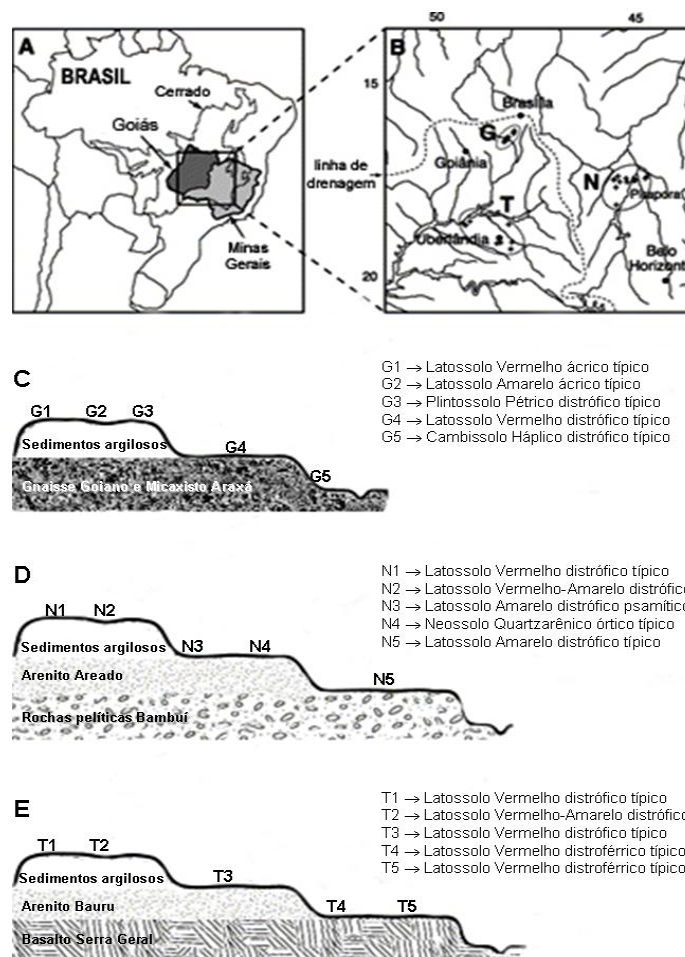


Figura 4 (A) Mapa do leste da América do Sul com destaque para os Estados Brasileiros de Goiás e Minas Gerais e a região do Cerrado. (B) Locais amostrados nos estados de Goiás e Minas Gerais. As cruzes representam os 15 perfis amostrados de cada sub-região. (C-E) Esquema mostrando a relação entre amostras, solos, superfícies geomórficas e estratigráficas para cada sub-região. A escala horizontal varia de dezenas a centenas de quilômetros

Fonte: Marques (2000)

5.2 Sub-região G

A sub-região G se localiza ao sudoeste de Goiás entre as cidades de Silvânia e Luziânia, aproximadamente 50 km ao sul de Brasília (Figura 4B). Esta sub-região é representativa do Planalto Central do Brasil, sendo topograficamente mais elevada que as outras duas sub-regiões em estudo. Os solos amostrados nesta sub-região compreendem (Figura 4C):

- a) **Solo G1** – Latossolo Vermelho ácrico típico – solo argiloso, profundo, vermelho-escuro e bem drenado que ocorre em relevo suave, mas em partes topograficamente mais elevadas da paisagem;
- b) **Solo G2** – Latossolo Amarelo ácrico típico – semelhante ao solo G1, porém mais amarelo na parte superior do perfil. Ocorre logo abaixo o solo G1. Tanto o solo G1 (cerca de 19% da região do Cerrado), quanto o G2 (cerca de 22% da região do Cerrado) cobrem extensas áreas e são apropriados à prática de agricultura intensiva;
- c) **Solo G3** – Plintossolo Pétrico distrófico típico com concreções – possui um alto teor de metais, concreções de óxidos de ferro e ocorre em relevo suave nas margens da superfície Sul-Americana onde o movimento lateral de água contendo Fe das partes adjacentes da paisagem resultou em grandes acumulações de óxidos de Fe. Este solo ocorre em áreas relativamente pequenas, ocupando cerca de 3% do Cerrado, mas foi escolhido devido ao contraste quando comparado aos solos G1 e G2;
- d) **Solo G4** – Latossolo Vermelho distrófico típico – solo profundo, argiloso, vermelho, bem drenado que ocorre em áreas de relevo suave, semelhante ao solo G1. Este solo ocupa extensas áreas, sendo adequado à agricultura de alta precisão;
- e) **Solo G5** – Cambissolo Háplico distrófico típico – solo pedregoso, pouco profundo e argiloso que ocorre no declive acentuado no limite da

superfície Velhas I. É apropriado a pastagens de baixa intensidade. Solos semelhantes a este se encontram em aproximadamente 10% da região do Cerrado.

5.3 Sub-região N

A área amostrada para a sub-região N está localizada no noroeste de Minas Gerais entre as cidades de Pirapora e Canoeiros na Bacia do Rio São Francisco (Figura 4B). Assim como acontece na sub-região G, a superfície Sul-Americana se encontra coberta por sedimentos argilosos de origem desconhecida (Figura 4D). Os solos dessa sub-região se dividem em:

- a) **Solo N1** – Latossolo Vermelho distrófico típico;
- b) **Solo N2** – Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico típico – assim como o solo N1, é profundo, argiloso e se encontra em um relevo suave. Ambos os solos ocorrem sobre extensivas áreas, sendo adequados à agricultura de alta tecnologia;
- c) **Solo N3** – Latossolo Amarelo distrófico psamítico;
- d) **Solo N4** – Neossolo Quartzarênico órtico típico – tanto o solo N4, quanto o solo N3 são profundos, de textura grosseira e localizados em relevo suave a moderado, ocupando áreas extensas. São usados principalmente para pastagem devido à capacidade de retenção de água ser muito baixa para a prática de agricultura de alta tecnologia. Solos semelhantes ao N4 ocorrem em cerca de 15% da região do Cerrado;
- e) **Solo N5** – Latossolo Amarelo distrófico típico – solo profundo, argiloso, localizado em relevo suave e de ocorrência em uma área muito grande. O solo N5 é adequado à prática de agricultura de alta tecnologia o que se devido à sua alta capacidade de reter água.

5.4 Sub-região T

A sub-região T (Triângulo Mineiro) está localizada no oeste de Minas Gerais entre as cidades de Uberlândia e Capinópolis na bacia do Rio Paraná (Figura 4B). Como nas outras duas sub-regiões, a superfície Sul-Americana se encontra recoberta por sedimentos argilosos (Figura 4E). Assim como descrito em Marques et al. (2004) os solos dessa sub-região foram classificados em:

- a) **Solo T1** – Latossolo Vermelho distrófico típico;
- b) **Solo T2** – Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico típico – tanto T1 quanto T2 são solos profundos e argilosos, localizados em relevo suave sobre extensas áreas. Os solos T1 e T2 são equivalentes aos pares G1-G2 e N1-N2 das outras sub-regiões em estudo;
- c) **Solo T3** – Latossolo Vermelho distrófico típico – solo profundo, textura média e localizado em relevo suave. Ocorre sobre extensas áreas, sendo utilizados para pastagem, uma vez que sua capacidade de reter água é muito baixa para a prática de agricultura intensiva;
- d) **Solo T4 e T5** – ambos foram classificados como Latossolos Vermelhos distroféricos típicos – são solos profundos, argilosos e vermelhos-escuros, localizados em relevo suave. Solos semelhantes a estes ocorrem em 4% da região do Cerrado onde o basalto tem sido exposto na superfície. Os solos T4 e T5 são considerados como os mais férteis de todos os solos amostrados neste trabalho, sendo excelentes para a agricultura.

5.5 Análises laboratoriais

As análises laboratoriais descritas foram conduzidas por Marques (2002). As análises químicas e físicas do solo (tabelas 4, 5, 6 e 7) seguiram as recomendações da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA (1997). Para as análises foi utilizada a TFSA (< 2 mm).

A textura dos solos foi determinada, sem tratamento prévio, através do método do hidrômetro com NaOH 1 mol L⁻¹ como dispersante. O pH do solo foi medido em água e em KCl com a relação sólido líquido de 1:2,5 (Tabela 4). O carbono orgânico foi determinado pela oxidação úmida com K₂Cr₂O₇. Cálcio, Mg e Al trocáveis foram extraídos com KCl 1 mol L⁻¹. Enquanto o K e Na foram extraídos com HCl 0,05 mol L⁻¹. Cálcio e Mg foram medidos em espectrofotômetro de absorção atômica, Al foi determinado por titulação com NaOH, e K e Na foram medidos em fotômetro de chama. A acidez potencial (H + Al) foi extraída com acetato de cálcio tamponado a pH 7 e então determinada pela titulação com NaOH (Tabela 5).

O P disponível foi extraído com a solução Mehlich-1 e também, pelo método da resina de troca iônica, sendo a concentração determinada em colorímetro. Foram também determinados os teores de Si, Fe, Ti, Al e P através do ataque sulfúrico, o que permitiu o cálculo das relações moleculares Ki (Si/Al, mol mol⁻¹) e Kr (Si/(Al+Fe), mol mol⁻¹) (Tabela 6). Teores totais dos elementos Cr, Cu, Fe, Zn e Pb foram quantificados por espectroscopia de fluorescência de raios-x com comprimento de onda dispersivo.

Na determinação do predomínio de cargas dos solos, utilizaram-se os valores de pH em H₂O e em solução de KCl 1 mol L⁻¹ (1:2,5 v/v de solo:extrator), estimando-se o ponto de carga zero (PCZ), conforme a equação proposta por Keng e Uehara (1974) e Uehara (1988).

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

Tabela 4 Atributos químicos e físicos* dos solos em estudo

Solo	Profun. cm	m – % –	V	pH H ₂ O	pH KCl	ΔpH	PCZ	Granulometria		
								Areia	Silte	Argila
								g kg ⁻¹		
G1	0-20	41	11	4,9	4,4	-0,7	3,7	178	198	624
	80-100	0	20	5,5	5,2	-0,2	5,1	137	145	718
G2	0-20	42	11	5,1	4,4	-0,4	4,0	200	206	594
	80-100	0	23	5,4	5,2	-0,2	5,1	167	149	684
G3	0-20	59	11	4,7	4,0	-0,5	3,8	499	151	350
	60-80	35	16	4,9	4,3	-0,3	4,8	277	135	588
G4	0-20	44	13	5,2	4,3	-0,5	4,0	373	212	415
	80-100	0	24	5,4	5,4	0,2	5,7	318	200	482
G5	0-20	53	20	5,0	4,0	-0,8	3,6	368	297	335
	60-80	53	19	5,3	4,2	-0,6	4,3	250	336	414
N1	0-20	63	10	4,6	4,1	-0,8	3,6	492	123	385
	80-100	21	25	5,1	4,5	-0,1	5,2	425	74	501
N2	0-20	70	8	4,5	4,0	-0,6	3,5	500	121	379
	80-100	28	22	5,0	4,4	-0,9	3,3	434	84	482
N3	0-20	39	21	5,0	4,2	-1,0	2,9	854	42	104
	80-100	18	22	5,2	4,5	-0,8	3,3	799	52	149
N4	0-20	37	29	5,0	4,1	-0,6	3,4	903	30	67
	80-100	29	36	5,2	4,3	-0,1	4,5	869	57	74
N5	0-20	56	22	4,7	4,3	-0,9	3,1	696	138	166
	80-100	66	18	4,5	4,0	-0,2	4,7	593	60	347
T1	0-20	57	9	4,5	4,1	-0,9	3,5	417	116	467
	80-100	0	19	5,1	4,8	0,2	5,8	370	111	519
T2	0-20	64	6	4,8	4,1	-1,1	3,3	151	187	662
	80-100	0	13	5,1	4,6	-0,1	5,5	131	118	751
T3	0-20	52	18	5,0	4,1	-0,7	3,3	801	81	118
	80-100	51	17	5,2	4,3	-1,0	3,1	763	65	172
T4	0-20	3	60	5,7	5,2	-1,1	3,0	200	291	509
	80-100	0	20	5,6	5,0	-1,0	3,4	207	201	592
T5	0-20	0	66	5,7	5,0	-1,0	3,0	189	304	507
	80-100	0	31	5,5	5,0	-1,2	2,9	142	221	637

m = saturação por alumínio; V = saturação de bases; PCZ = ponto de carga zero

*Média de três repetições de campo

Fonte: adaptado de Marques (2000)

Tabela 5 Análise de fertilidade* dos solos em estudo

Solo	Profun. cm	C org g kg ⁻¹	Cátions trocáveis				H+Al	CTC efetiva	CTC a pH 7
			Al	Ca	Mg	K			
			cmol _c kg ⁻¹						
G1	0-20	19	0,5	0,4	0,2	0,09	5,2	1,1	5,9
	80-100	8	0,0	0,4	0,2	0,05	2,4	0,6	3,1
G2	0-20	20	0,5	0,4	0,1	0,09	5,2	1,1	5,8
	80-100	7	0,0	0,5	0,1	0,05	2,2	0,7	2,8
G3	0-20	21	1,3	0,5	0,2	0,14	7,4	2,1	8,2
	60-80	7	0,6	0,4	0,1	0,07	3,4	1,2	4,0
G4	0-20	19	0,6	0,4	0,2	0,15	5,0	1,4	5,7
	80-100	5	0,0	0,4	0,2	0,07	2,0	0,6	2,7
G5	0-20	15	1,4	0,7	0,3	0,20	4,9	2,6	6,1
	60-80	5	1,0	0,5	0,2	0,09	3,3	1,7	4,0
N1	0-20	19	1,2	0,4	0,2	0,09	6,5	1,9	7,2
	80-100	6	0,2	0,5	0,2	0,15	2,3	1,0	3,1
N2	0-20	17	1,2	0,4	0,1	0,07	6,4	1,8	6,9
	80-100	6	0,3	0,4	0,2	0,11	2,6	1,0	3,3
N3	0-20	8	0,5	0,5	0,2	0,03	2,6	1,2	3,3
	80-100	4	0,1	0,4	0,1	0,01	1,8	0,6	2,3
N4	0-20	5	0,5	0,6	0,2	0,03	2,2	1,3	3,0
	80-100	4	0,3	0,6	0,2	0,01	1,4	1,1	2,2
N5	0-20	9	1,3	0,8	0,2	0,07	3,7	2,3	4,8
	80-100	4	1,2	0,5	0,1	0,02	2,8	1,8	3,4
T1	0-20	17	0,9	0,4	0,2	0,08	6,3	1,5	6,9
	80-100	5	0,0	0,4	0,2	0,01	2,6	0,6	3,2
T2	0-20	18	0,9	0,3	0,2	0,07	8,2	1,4	8,7
	80-100	8	0,0	0,3	0,2	0,02	3,6	0,5	4,1
T3	0-20	9	0,8	0,4	0,2	0,06	3,2	1,5	3,9
	80-100	3	0,3	0,3	0,1	0,01	1,8	0,7	2,2
T4	0-20	28	0,1	5,3	2,1	0,22	3,7	7,7	11,3
	80-100	8	0,0	0,5	0,2	0,15	3,0	0,8	3,8
T5	0-20	26	0,0	4,6	2,2	0,24	3,6	7,0	10,6
	80-100	8	0,0	0,8	0,4	0,03	2,7	1,2	3,9

Corg = carbono orgânico; CTC = capacidade de troca catiônica

*Média de três repetições de campo

Fonte: adaptado de Marques (2000)

Tabela 6 Ataque sulfúrico, índices Ki e Kr e teores de P dos solos em estudo

Solo	Profun. cm	Ataque sulfúrico					Ki	Kr	P	
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅			res	Meh
		g kg ⁻¹					mg kg ⁻¹			
G1	0-20	158	370	117	19	0,37	0,72	0,61	4	1
	80-100	159	381	120	19	0,26	0,71	0,60	4	1
G2	0-20	131	361	83	20	0,26	0,59	0,52	4	1
	80-100	122	394	88	20	0,20	0,52	0,46	4	1
G3	0-20	86	173	120	15	0,30	0,89	0,60	5	1
	60-80	135	261	124	17	0,26	0,92	0,69	4	1
G4	0-20	99	224	117	17	0,31	0,73	0,55	4	1
	80-100	102	269	126	19	0,27	0,63	0,49	4	1
G5	0-20	140	139	91	8	0,22	1,70	1,19	4	1
	60-80	175	176	85	9	0,16	1,69	1,29	4	1
N1	0-20	118	175	71	19	0,18	1,15	0,92	4	1
	80-100	151	223	87	21	0,16	1,15	0,92	4	1
N2	0-20	130	175	49	19	0,14	1,26	1,07	4	1
	80-100	161	224	60	23	0,14	1,22	1,04	4	1
N3	0-20	33	69	16	4	0,07	0,82	0,72	4	1
	80-100	48	100	21	6	0,05	0,82	0,72	4	1
N4	0-20	29	39	11	4	0,03	1,25	1,05	4	1
	80-100	41	46	13	5	0,03	1,53	1,29	4	1
N5	0-20	75	78	28	5	0,03	1,63	1,33	4	1
	80-100	96	100	36	7	0,03	1,64	1,33	4	1
T1	0-20	111	233	97	18	0,27	0,81	0,64	5	1
	80-100	121	261	108	21	0,23	0,79	0,63	4	1
T2	0-20	190	359	95	22	0,40	0,90	0,77	4	1
	80-100	196	373	98	22	0,31	0,89	0,76	4	1
T3	0-20	38	71	49	18	0,12	0,93	0,64	4	1
	80-100	43	79	55	21	0,10	0,93	0,64	4	1
T4	0-20	122	264	285	105	2,55	0,79	0,47	12	11
	80-100	127	289	291	100	1,61	0,75	0,46	6	1
T5	0-20	141	257	293	106	2,48	0,93	0,54	4	12
	80-100	141	267	305	107	1,13	0,90	0,52	4	1

Res = resina. Meh = Mehlich-1

*Média de três repetições de campo. Res = resina. Meh = Mehlich-1

Fonte: adaptado de Marques (2000)

Tabela 7 Teores totais de elementos-traço para os solos do Cerrado

Solo	Profun. cm	Cr	mg kg ⁻¹		
			Cu	Zn	Pb
G1	0-20	120	9	25	9
	80-100	137	6	25	9
G2	0-20	107	7	23	5
	80-100	105	7	23	5
G3	0-20	141	21	25	17
	60-80	128	28	31	19
G4	0-20	125	25	37	12
	80-100	127	26	33	13
G5	0-20	86	39	168	371
	60-80	87	45	105	134
N1	0-20	123	5	20	5
	80-100	135	5	23	5
N2	0-20	112	3	19	2
	80-100	126	5	22	3
N3	0-20	40	1	10	4
	80-100	45	1	11	4
N4	0-20	35	2	9	9
	80-100	37	3	10	10
N5	0-20	70	6	15	10
	80-100	74	9	17	12
T1	0-20	118	18	28	12
	80-100	125	21	29	12
T2	0-20	124	15	33	10
	80-100	125	18	32	9
T3	0-20	240	9	19	7
	80-100	275	14	21	8
T4	0-20	64	103	65	13
	80-100	69	120	78	16
T5	0-20	97	184	80	10
	80-100	102	210	86	13

*Média de três repetições de campo
 Fonte: adaptado de Marques (2000)

5.6 Determinação de selênio e mercúrio em solos

Para a determinação dos teores de Se e Hg, amostras de aproximadamente 5 g de TFSA (< 2 mm) foram trituradas em gral e pistilo de ágata e passadas em peneira de nylon de 150 µm de abertura para se proceder a digestão segundo método 3051A descrito pela United States Environmental Protection Agency - USEPA (1998).

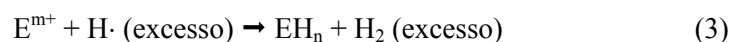
Nesta digestão, foram adicionados 10 mL de HNO₃ concentrado juntamente com 1 g de amostra de solo a tubos de teflon[®] (PTFE), os quais foram hermeticamente fechados e levados ao micro-ondas, marca CEM, modelo Mars-5, sendo submetidos a cerca de 175° C e à pressão de 0,76 MPa durante 10 minutos. Para evitar a possível perda de compostos voláteis de Hg e Se, esperou-se que os tubos atingissem a temperatura ambiente para, em seguida, proceder-se à filtração do extrato. O volume final foi completado até 20 mL com água bidestilada. Cada bateria de análise continha duas amostras de teores conhecidos como referência dos valores de elementos-traço e uma amostra em branco para fins de controle de qualidade e cálculo do limite de detecção.

A determinação analítica de Se e Hg foi feita empregando-se um espectrofotômetro de absorção atômica com atomização por gerador de hidretos (FI-MH-AAS *Flow Injection Mercury Hydride Analyses in Atomic Absorption Spectrophotometry*) em célula de quartzo, modelo AAnalyst 800 da Perkin Elmer com lâmpadas EDL (*Electrodeless discharge lamps*) de Se e Hg. Os demais parâmetros utilizados para esta determinação estão esquematizados na tabela 8.

Para a geração dos hidretos de Se e Hg, foram utilizadas soluções carreadoras de HCl (10% e 3% v/v, respectivamente) e redutora de NaOH (0,05% m/v) + NaBH₄ (0,2% m/v). No entanto, antes da determinação de Hg, foram adicionadas cerca de duas gotas de solução de KMnO₄ (5% m/v) a cada

extrato para evitar que pequenas quantidades de Hg fossem adsorvidas tanto pelas paredes do frasco com a amostra, como pelos tubos da bomba peristáltica.

Nesta técnica, a geração de hidretos ocorre a partir da reação das amostras aquosas acidificadas com um agente redutor, como o borohidreto de Na. A redução do borohidreto de Na gera hidretos segundo as equações (2 e 3):



em que E = analito de interesse

Tabela 8 Parâmetros analíticos utilizados para a determinação de Se e Hg

	Se	Hg
Solução carreadora	HCl 10% (v/v)	HCl 3% (v/v)
Agentes redutores	NaBH ₄ 0,2% (m/v)	NaBH ₄ 0,2% (m/v)
	NaOH 0,05% (m/v)	NaOH 0,05% (m/v)
Temperatura da célula	900°C	100°C
Tempo de integração (s)	15,0	20,0
Abertura do feixe (nm)	0,2	0,7
Comprimento de onda (nm)	196,0	253,7

Com as reações (equações 2 e 3), são gerados hidretos voláteis que são transportados para um célula de quartzo por meio de um gás carreador (argônio). Na célula de quartzo, os hidretos são convertidos a átomos metálicos gasosos. Acredita-se que a atomização dos hidretos ocorra a partir da colisão com os radicais hidrogênio livres. Na célula de quartzo, os átomos analíticos gerados ficam no caminho da radiação da lâmpada e um sinal é gerado para medir a quantidade de luz absorvida (PERKIN-ELMER CORPORATION, 1996).

As curvas analíticas foram feitas a partir da diluição de soluções de tritisol, marca Merck, para cada um dos elementos em análise. Todas as soluções com concentrações $\leq 1,0 \text{ mg L}^{-1}$ utilizadas para a determinação dos elementos

foram preparadas diariamente e toda a água utilizada tanto na etapa final de filtração das amostras como no preparo ou diluição das soluções foi bidestilada.

5.7 Cálculo do limite de detecção

O limite de detecção (LD) foi calculado com base no desvio-padrão e na média de sete leituras da amostra branco, considerando-se o valor t de Student para $n=7$ e empregando-se a seguinte fórmula (equação 4) (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA, 1998):

$$\text{LDM} = (\bar{x} + t \times s) \times d \quad (4)$$

em que: \bar{x} é o teor médio da substância de interesse em sete amostras em branco;

t é o valor de Student a 0,01 de probabilidade e $n-1$ graus de liberdade (para $n = 7$ e $\alpha = 0,01$, $t = 3,14$);

s é o desvio padrão das sete amostras em branco;

d é a diluição empregada no método de digestão da amostra.

5.8 Análises estatísticas

Os teores de Se e Hg foram comparadas pelo teste de Scott-Knott a 5% de significância, com o auxílio do programa SISVAR 5.3 (FERREIRA, 2007).

Os dados de caracterização química para as amostras de superfície e subsuperfície foram submetidos à Análise de Componentes Principais (PCA). Os dados foram pré-processados por autoescalamento, sendo os resultados apresentados em representações gráficas dos escores e dos pesos. Os cálculos foram realizados no programa Octave versão 3.2.4.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Caracterização dos solos

Os solos dos perfis G3 e G5 foram amostrados na profundidade de 60-80 cm, diferentemente dos demais. Para os solos do perfil G3, tal fato ocorreu por se tratarem de Plintossolos Pétricos, formados por plintita e petroplintita, com concreções duras, quase esféricas, que aumentam em quantidade e tamanho de acordo com a profundidade. Em profundidades maiores que 1 m no perfil do solo, essas concreções formam uma camada contínua, o que justifica a coleta das amostras de 60 a 80 cm. Já os solos do perfil G5 são classificados como Cambissolos, os quais podem ser formados em situações variadas. Este solo, em particular, é formado em um declive de 20%. A constante remoção de solo pela erosão fez com que a rocha sob o solo estivesse muito próxima da superfície, o que impossibilitou a coleta de 60-80 cm.

O teor de areia da maioria dos solos é muito variável (tabela 4), bem como o teor de argila, refletindo a variedade de materiais de origem. Entre os solos amostrados, apenas o G3 teve um acúmulo significativo de argila no horizonte de subsuperfície. Em todos os solos, o teor de argila foi mais alto na subsuperfície que na superfície. Esta observação foi comum para os solos em estudo, existindo três possíveis explicações:

- 1) erosão seletiva de partículas finas da superfície;
- 2) eluviação de argila da superfície para a subsuperfície e
- 3) teor de argila subestimado para as amostras de superfície devido ao efeito de agregação da matéria orgânica.

Como já discutido em Marques (2000), tabela 6, o Al é o elemento mais abundante na fração argila dos solos de Cerrado, seguido por Si e Fe. Silício, Al e Fe são os três elementos mais comuns nos solos da Terra, depois do O. Na

maioria dos solos mundiais, contudo, o Si é mais abundante que o Al. Os solos tropicais úmidos e do Cerrado, por outro lado, são altamente intemperizados, sendo o Si lixiviado, o que resulta num enriquecimento relativo de Al e Fe. A maioria dos solos tem um teor semelhante de Si, mas os teores de Al, Fe e P variam consideravelmente, refletindo principalmente o material de origem. Solos derivados de basalto, como T4 e T5, apresentam os maiores valores de Fe e P. Solos derivados de arenitos possuem os menores teores, e os outros solos apresentam valores intermediários.

Embora todos os solos estudados estejam sob o mesmo clima e sejam altamente intemperizados, incluindo o Cambissolo, algumas diferenças pedogenéticas são observadas entre eles através das relações moleculares K_i e K_r (tabela 6), as quais refletem a perda relativa de Si comparada aos elementos Al e Fe. Os valores mais altos de K_i e K_r indicam solos menos intemperizados. O solo que apresentou o mais alto K_i foi, como esperado, o solo G5, um Cambissolo. Em seguida, o K_i mais alto pertence ao solo N5, um Latossolo. N5 é formado a partir de rochas muito velhas (1200 a 900 milhões de anos) que foram expostas somente há cerca de 5 milhões de anos (MARQUES, 2000). Isso faz com que o N5 seja o solo menos intemperizado entre os Latossolos estudados. Em terceiro lugar, o K_i e K_r mais altos pertencem ao N4, um Neossolo Quartzarênico. O N4 consiste quase que inteiramente de quartzo. Os índices K_i e K_r são baixos porque não há minerais primários facilmente intemperizáveis ricos em Si. No entanto, os valores de K_i e K_r não são tão baixos como acontece com a maioria dos solos. Por haver muita areia, sempre há alguma dissolução de quartzo para contrabalancear a lixiviação de Si. Isto explica porque o N1 e N2, muito similares ao G1, G2, T1 e T2 apresentam os valores de K_i e K_r relativamente mais altos. O K_i e K_r nos horizontes superficiais são levemente mais altos que nos subsuperficiais para quase todos os solos. Dois fatores que podem explicar tal acontecimento são: a) as plantas

reciclam Si dos horizontes mais profundos para a superfície, e b) a matéria orgânica complexa Si evitando que ele seja lixiviado. De acordo com os resultados, os solos de textura grosseira, N3, N4 e T3 possuem os teores mais baixos de Si, embora eles também possuam mais areia. Isso reflete o fato do ataque sulfúrico ser seletivo para a fração argila.

Para os solos deste trabalho, Marques (2000) concluiu que os teores de areia e silte para os Latossolos Vermelhos distroféricos típicos foram superestimados. A maioria da areia e silte que foi determinada deve, na verdade, ser composta por agregados coesos de argila, que não foram bem dispersos durante a análise textural. O teor de argila esperado para Latossolos Vermelhos distroféricos típicos deveria ser de cerca de 800 g kg^{-1} , o que não foi observado para os mesmos solos neste estudo.

A média dos teores de carbono orgânico é de $17 \pm 7 \text{ g kg}^{-1}$ para a superfície e de $6 \pm 2 \text{ g kg}^{-1}$ para os horizontes subsuperficiais. A vegetação nos pontos T4 e T5 não é cerrado, mas uma floresta tropical semidecídua, o que explica os altos teores de carbono orgânico desses dois solos. No horizonte subsuperficial, contudo, a diferença entre os teores de carbono orgânico dos solos de cerrado e de floresta é muito menor.

Alguns solos apresentaram teores de Al acima de $1 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$, o que é considerado alto. Embora a toxicidade de Al seja um problema sério, mas comum nos solos de Cerrado, não é um problema que ocorre em todos os solos, já que algumas amostras, especialmente os Latossolos Vermelhos distroféricos típicos (T4 e T5) apresentaram quase zero de Al. As amostras que tiveram os teores mais altos desse elemento foram G5, um Cambissolo e N5, um Latossolo derivado de rochas pelíticas. O solo G5 é um solo relativamente pouco intemperizado e, com base na relação Ki, N5 é o solo menos intemperizado entre os Latossolos. O Al trocável também tende a ser menor em Latossolos de textura média. Em todos os solos, o Al trocável na superfície foi maior que o da

subsuperfície. A explicação mais óbvia é baseada no fato de que o maior teor de carbono orgânico nos horizontes superficiais resulta em maiores valores de CTC.

As bases trocáveis são baixas em todas as amostras, as exceções são para os horizontes superficiais dos Latossolos Vermelhos distroféricos típicos (T4 e T5). Nos Latossolos Vermelhos distroféricos típicos, contudo, esse efeito é claramente visível, pois o horizonte superficial é muito mais rico em bases que os horizontes subsuperficiais.

A CTC efetiva é baixa na maioria das amostras, o que reflete o intenso intemperismo. Até mesmo o Cambissolo, que é um solo relativamente jovem, tem baixa CTC efetiva. Em muitas amostras, o Al é o cátion mais abundante nos sítios trocáveis. A CTC a pH 7 é quase três vezes maior que a CTC efetiva, a qual é medida no pH natural do solo, o que indica que a maioria da CTC nesses solos é dependente de pH. A maior parte da carga dependente de pH está relacionada ao carbono orgânico, o que tem implicações importantes para o manejo, já que é possível minimizar a perda de CO através do manejo das culturas.

Os teores de P são baixos para todos os solos. No entanto, possivelmente os extratores utilizados, Mehlich-1 e resina de troca iônica, subestimam os teores desses elementos para os solos ricos em óxidos, uma vez que em baixo pH, esses óxidos tem uma grande capacidade em sorver P. As exceções são os Latossolos Vermelhos distroféricos.

Geralmente a disponibilidade de micronutrientes diminui com o aumento do pH. No entanto, os resultados obtidos neste trabalho foram contrários a esta afirmação. Os solos que apresentaram o maior valor de pH (T4 e T5), foram os que tiveram as maiores concentrações de micronutrientes, sendo o Fe o único micronutriente que reduziu sua disponibilidade com o aumento do pH. O material de origem é a justificativa para os altos teores de micronutrientes

disponíveis observados em solos derivados de basalto. Entretanto, o material de origem não funcionou para explicar os teores de micronutrientes dos solos que não são derivados desse mesmo material (basalto). Por exemplo, solos derivados de arenitos (N3, N4 e T3) mostraram teores similares de micronutrientes.

Silício, Al, Fe e Ti são os elementos mais comuns nos solos de Cerrado. Inicialmente, Marques (2000) hipotetizou que a forte agregação pela matéria orgânica seria a responsável pelos menores teores de argila nos horizontes superficiais, no entanto, um horizonte superficial com mais SiO₂ tende a desfazer esta hipótese.

Rochas basálticas da Formação Serra Geral exibem um gradiente de norte a sul. No sudeste do Brasil, rochas basálticas desta formação tendem a ter < 20 g kg⁻¹ de TiO₂, contudo os solos do Cerrado apresentaram tipicamente de 30-40 g kg⁻¹ (MARQUES, 2000). Nesses solos, os teores de Ti são mais altos que nas rochas, devido ao acúmulo residual, mas eles ainda seguem a mesma tendência de norte a sul. Os solos T4 e T5 apresentam teores consideravelmente mais altos, > 70 g kg⁻¹. O Ti é imóvel nos solos, refletindo os teores originais presentes no material de origem, embora alguma evidência para a remoção de Ti tenha sido mostrada para os solos brasileiros (MARQUES, 2000).

Todos os solos não basálticos têm < 150 g kg⁻¹ de Fe₂O₃, enquanto os solos T4 e T5 apresentam > 250 g kg⁻¹ de Fe₂O₃. Duas amostras ficaram entre esses valores: G4B que é influenciado pelo material máfico e apresentou > 200 g kg⁻¹ de Fe₂O₃ e o G3, um Plintossolo Pétrico. O Fe foi acumulado como petroplintita, sendo a justificativa para um teor de 170 g kg⁻¹ de Fe₂O₃ em uma das repetições de análise para este solo.

Os teores de SiO₂ e Al₂O₃ são muito variáveis, inclusive entre topossequências. Desde que a maioria da fração areia dos solos do Cerrado é composta por grãos de quartzo, os teores de SiO₂ e Al₂O₃ são proporcionais ao teor de argila, embora um seja o inverso do outro, pois a maior parte do Al₂O₃

seria esperada na fração argila como gibbsita, $\text{Al}(\text{OH})_3$, e caulinita, $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.

Também fica claro que, além de Ti e Fe, os solos derivados de basalto são ricos em P, embora a maior parte deste elemento presente nos solos de Cerrado seja fortemente retida pelos óxidos.

A composição mineralógica desses solos é relativamente simples. Embora a proporção de cada mineral mude consideravelmente entre as séries de solo e as frações texturais, todos apresentaram quartzo, caulinita, gibbsita, goethita e hematita (MARQUES, 2000). Com base nessas características, Gomes et al. (2004a) propuseram a divisão desses solos em três agrupamentos, sendo grupo 1 (G1, G2, N1, N2, T1 e T2): solos de textura argilosa a muito argilosa e hipo a mesoférricos; grupo 2 (N3, N4, N5 e T3): solos de textura média a arenosa e hipoférricos e grupo 3 (T4 e T5): solos de textura argilosa a muito argilosa e férricos. Dessa forma, esses autores concluíram que o grupo 1 é o mais gibbsítico, portanto o mais intemperizado. Por outro lado o grupo 2 é o mais caulínítico, enquanto o grupo 3 se diferencia pelos altos teores de Fe herdados do material de origem, constituindo-se o grupo mais homogêneo em termos mineralógicos.

O pH em água apresentou valores baixos a médios. Para os horizontes superficiais, a média foi de $5,0 \pm 0,4$. Na maioria das amostras, o pH no horizonte subsuperficial foi maior que na superfície, o que está relacionado com o maior teor de Al trocável complexado pela matéria orgânica.

Para todos os solos, a média dos dados mostra que o pH em água foi maior ou igual ao pH medido em KCl. No horizonte de subsuperfície, contudo, essa diferença tendeu a ser menor que nos horizontes superficiais. Para melhor visualização, na tabela 6 são apresentados os valores de pH em água e KCl, o cálculo do ΔpH e, também, do PCZ. Nota-se, portanto, que o valor de ΔpH foi negativo para todos os solos em estudo, independente da profundidade

amostrada, indicando o predomínio de cargas negativas na superfície dos colóides do solo. De forma geral, a diferença entre o pH em água e em KCl tendeu a ser menor em subsuperfície devido à menor influência ou ausência de matéria orgânica.

A matéria orgânica do solo possui $PCZ < 3,0$. Portanto, um solo com baixo teor de matéria orgânica e ausência de minerais 2:1, provavelmente possui PCZ na faixa de 3,5 a 4,5, o que lhe confere predomínio de cargas negativas na faixa normal de pH dos solos (ALLEONI; MELLO; ROCHA, 2009). Além da influência da matéria orgânica, outro fator que afeta as cargas variáveis entre os horizontes de um perfil são os teores de óxidos de ferro e alumínio (CORINGA; WEBER, 2008). No caso dos solos em estudo, pode ter havido uma remoção seletiva das frações finas em superfície pela erosão laminar, o que contribuiu para a elevação dos valores $PCZ_{\Delta pH}$ nos horizontes subjacentes (tabela 4).

6.2 Limites de detecção para Se e Hg

Os limites de detecção do método encontrados para os elementos em estudo foram de $27,0 \pm 3,4 \mu\text{g kg}^{-1}$ e $22,0 \pm 2,1 \mu\text{g kg}^{-1}$ para o Hg e Se, respectivamente. Para cada um desses limites, foi necessário considerar um fator de 20 vezes para a diluição das amostras, o que indica limites de detecção para o aparelho de $1,35$ e $1,10 \mu\text{g kg}^{-1}$ para o Hg e Se, respectivamente.

Os resultados das análises de Hg e Se nas amostras dos materiais com valores conhecidos, *Athens* (soil 2002-115) e *Orangeburg* (soil 2002-103), mostraram que houve uma boa concordância entre o valor da concentração obtido experimentalmente e o valor da concentração fornecido pelo material (Tabela 9), embora o valor obtido para o Hg tenha sido abaixo do limite de detecção do método.

Tabela 9 Concentração de Hg e Se no material de referência (Athens e Orangeburg)

Material	Elemento	Valor de referência*	
		μg kg ⁻¹	
Orangeburg	Hg	10 ± 2	< 27,0 ± 3,4
	Se	150 ± 580	120,6 ± 33,0
Athens	Hg	63 ± 47	21,0 ± 11,1
	Se	130 ± 50	121,6 ± 52,0

* Média de 50 laboratórios norte-americanos

** Média de 10 leituras realizadas

Devido ao alto desvio padrão apresentado pelo *Orangeburg* para o Se e pelo *Athens* para o Hg, foram considerados válidos os resultados de Hg obtidos para o *Orangeburg* e de Se, para o *Athens*. Dessa forma, a reprodutibilidade dos resultados dos padrões permite afirmar que os métodos analíticos empregados se mostraram eficientes para a análise de Hg e Se total em amostras naturais de solo.

6.3 Teores de selênio nos solos

Os teores de Se encontrados para os solos em estudo são apresentados na figura 5.

Os teores de Se variaram de 32 a 81 μg kg⁻¹ no horizonte superficial e de < 22 a 63 μg kg⁻¹ no horizonte subsuperficial. Como o Se é descrito como um elemento disperso na natureza, comparações com solos de outros países ou mesmo estados podem trazer resultados discrepantes, no entanto essas comparações são necessárias para verificar a necessidade da adição desse elemento via insumos agrícolas.

A concentração máxima de Se encontrada está abaixo das médias mundiais. A concentração de Se em solos apresenta média de 0,33 mg kg⁻¹

(KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001), a $0,4 \text{ mg kg}^{-1}$, com amplitude de 0,01 a 2 mg kg^{-1} (FORDYCE, 2007; FORDYCE et al., 2010).

Estudos sobre a sorção de Se em solos do Cerrado brasileiro conduzidos por Abreu (2010), mostraram que solos mais intemperizados, com maior teor de argila e óxidos de Al apresentaram maior afinidade pelos íons selenato, enquanto solos com textura média ou arenosa tenderam a reter menos o Se. Tal resultado corrobora os baixos teores de Se encontrados no presente trabalho, o que sugere que grande parte do Se presente nos solos mais arenosos tende a ficar em solução. No entanto, quando se fez uma correlação geral ($n = 90$) comparando os teores de Se em relação aos teores de argila, houve uma correlação negativa ($r = -0,250$, $p < 0,0174$).

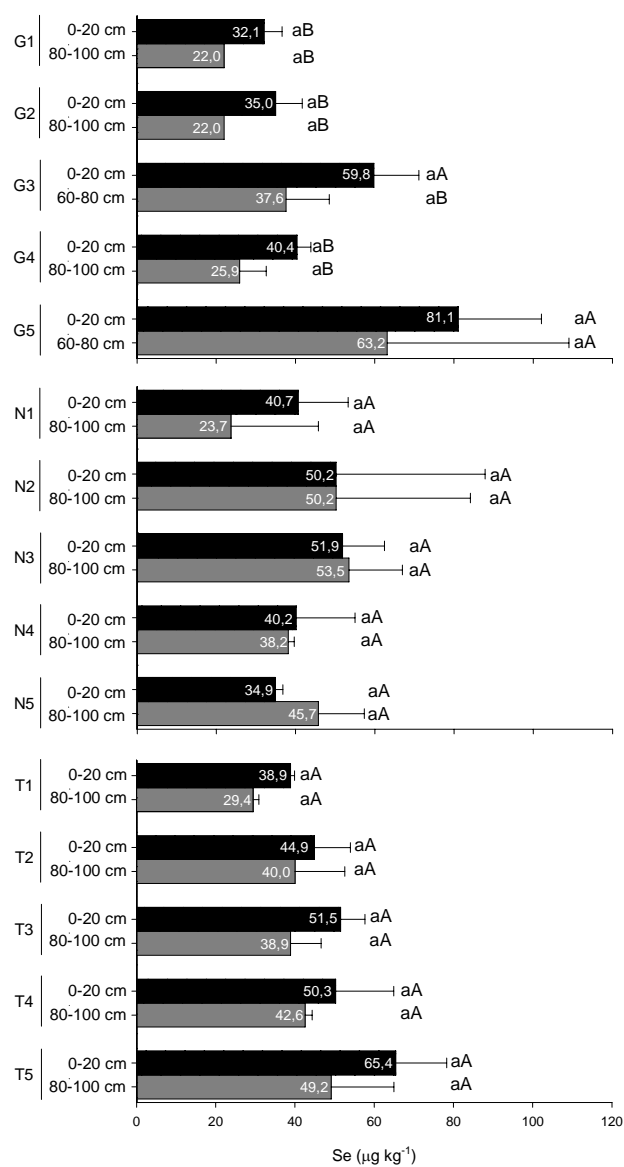


Figura 5 Teores de Se nos solos amostrados

Letras minúsculas iguais indicam que não houve diferença na profundidade amostrada e letras maiúsculas iguais indicam que não houve diferença entre os solos de mesmo sub-grupo a 5% de significância pelo teste de Scott-Knott.

Nos solos do sub-grupo G, pode-se verificar os menores valores de Se para os solos G1, G2 e G4, em relação ao G3 e G5. Segundo Gomes et al. (2004b) esse grupo de solos possui um maior teor de gibbsita, o que favoreceria a predominância de carga líquida positiva no pH natural dos solos (ALLEONI; MELLO; ROCHA, 2009). No entanto, a presença de matéria orgânica pode influenciar essas cargas, o que justificaria os baixos teores de Se encontrados nesse grupo de solos, além dos baixos valores de K_d encontrados por Abreu (2010).

Para se verificar a influência dos teores de argila sobre os teores de Se, correlacionaram-se os dados apenas entre os sub-grupos de solos. Para o sub-grupo G, a correlação apresentada foi negativa ($r = -0,629$, $p < 0,000198$, $n = 30$), enquanto para os sub-grupos N e T, embora o coeficiente também tenha sido negativo, não houve significância. Outra tentativa de se verificar a influência da argila sobre os teores de Se, foi correlacionar apenas os solos que apresentaram teores de argila acima de 60% (solos G1, G2, T2, T4 e T5), ou seja, considerando-se apenas os solos muito argilosos. Nesse caso, a correlação apresentada também foi negativa ($r = -0,447$, $p < 0,0170$, $n = 28$), o que sugere, portanto que à medida que se aumenta o teor de argila, há um declínio nos teores de Se encontrados nos solos, o que pode ser justificado em função das cargas negativas presentes em todos os solos em estudo (tabela 4, valores negativos de ΔpH) que competem com as principais formas de Se que ocorrem nos solos (oxiânions SeO_4^{2-} ; SeO_3^{2-}). Além disso, como discutido por Abreu (2010) e Wijnja e Schulthess (2000) solos gibbsíticos tendem a concentrar o Se preferencialmente sob a forma de complexos de esfera externa, o que facilitaria sua dessorção.

Em solos da China, Zhang et al. (2008), fizeram um estudo com 260 perfis de solos e encontraram teores de Se variando de 0,13 a 0,41 $mg\ kg^{-1}$. Esses autores propuseram uma classificação dos solos quanto aos teores totais de

Se presentes na superfície dos solos: faixa de deficiência ($< 0,125 \text{ mg kg}^{-1}$) faixa marginal ($0,125\text{-}0,175 \text{ mg kg}^{-1}$), faixa média ($0,175\text{-}0,4 \text{ mg kg}^{-1}$) e faixa adequada ($> 0,4 \text{ mg kg}^{-1}$). Além das faixas apresentadas, Dhillon e Dhillon (2003), propuseram o valor de $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ para o limite de concentração abaixo do qual os solos são considerados deficientes e de $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ o limite para os solos seleníferos. Com base nessa classificação, todos os solos do presente estudo estariam localizados na faixa de deficiência ($< 0,125 \text{ mg kg}^{-1}$ ou $125 \mu\text{g kg}^{-1}$).

Moraes (2008) compilou os teores totais de selênio para alguns solos brasileiros, sendo encontradas as faixas de $0,0\text{-}0,80 \text{ mg kg}^{-1}$ para solos do estado de São Paulo, $0,001\text{-}0,008 \text{ mg kg}^{-1}$ para o estado de Goiás, $38\text{-}212 \mu\text{g kg}^{-1}$ para São Paulo e $130,0 \mu\text{g dm}^{-3}$ para Nova Odessa (MORAES et al., 2009), também no estado de São Paulo. Embora a média para os solos citados por Moraes (2008) ainda estejam acima dos teores encontrados para os solos do Cerrado, este autor destaca que a concentração de Se nos alimentos de origem vegetal consumidos no Brasil é considerada baixa, em relação aos padrões internacionais e que o fator determinante seja os baixos teores de Se presentes nos solos agrícolas brasileiros, o que corrobora com os dados encontrados no presente estudo.

Em outro trabalho conduzido no Brasil, Faria (2009) encontrou teores de Se variando na faixa de $67,9$ a $220,2 \mu\text{g kg}^{-1}$ para diferentes solos estudados, o que ainda seja, em parte, superior aos teores encontrados neste trabalho, fica aquém do valor proposto por Dhillon e Dhillon (2003) de $100 \mu\text{g kg}^{-1}$, teor tido como a faixa abaixo da qual os solos são considerados deficientes.

Com base na classificação proposta por Zhang et al. (2008) e nos dados obtidos nesse trabalho e em Moraes (2008), grande parte dos solos do Brasil estariam na faixa marginal e de deficiência, sendo raros os solos com teores adequados nesse elemento. No entanto, como é destacado em Moraes (2008),

embora haja evidências da carência do consumo de Se na população brasileira, ainda não é permitida a fabricação de um fertilizante que contenha o elemento para ser empregado nos programas de biofortificação, assim como acontece em países como Finlândia, Nova Zelândia e Austrália.

Com relação ao consumo mundial de Se, Lyons et al. (2004) concluíram que houve um declínio na concentração de Se ao redor de 20% entre os anos 1970 ao fim de 1980, que deve ter sido causado pela diminuição na concentração média de Se no trigo do sul da Austrália, dada a importância dessa fonte de Se, o que resultou de um cultivo mais intensivo, pH do solo mais baixo, aumento no uso de gesso (o qual contém S) para tratar solos sódicos, ou também uma combinação desses fatores.

Embora os teores deste estudo tenham sido baixos e inferiores às médias mundiais, houve certa tendência ao acúmulo de Se no horizonte superficial (figura 5), o que pode ser explicado pelos maiores teores de óxidos de Fe e Al contidos nessa camada. O Se, em solos tropicais, se encontra sob a forma de SeO_4^{2-} e SeO_3^{2-} e compete com a matéria orgânica pelos mesmos sítios de adsorção nas camadas superficiais dos solos. Abreu (2010) verificou que a matéria orgânica exerceu um papel positivo na dessorção do Se em solos do Cerrado, fazendo com que este ficasse retido mais fracamente em superfície por não estar ligado diretamente à superfície oxídica dos solos, sugerindo adsorção via complexo de esfera externa.

O estudo conduzido por Mouta et al. (2008) indicaram grande potencial de imobilização de Se pelo Latossolo Vermelho eutrófico, Latossolo Amarelo acriférrico e Latossolo Vermelho acriférrico, destacando que a fração argila foi a principal responsável pela adsorção de Se em solos. Além dessas observações, os autores também destacaram que, embora seja admitido o predomínio de espécies aniônicas de Se em solução, houve uma correlação entre os valores do coeficiente de Freundlich e de carbono orgânico, contradizendo a preferência de

adsorção aniônica por superfícies minerais e justificando os ajustes dos dados ao modelo estudado por eles.

No trabalho sobre sorção de Se em solos do Cerrado, conduzido por Abreu (2010), foi constatado que esse elemento apresenta uma tendência em ficar mais em solução que adsorvido nas partículas do solo, devido aos baixos valores de K_d . Assim quanto maior a quantidade do componente sorvido, neste caso, o elemento Se, na fase sólida, maior o K_d e menos provável é o movimento no solo. Tal comportamento justifica os baixos teores encontrados neste estudo, o que sugere que a maior parte do Se presente nesses solos já tenha sido perdida por algum tipo de movimentação ao longo do perfil.

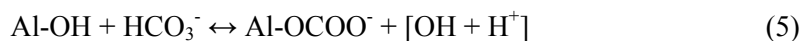
Embora já tenha sido publicada a resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA (2009) que estabelece os valores orientadores de elementos-traço para solos do Brasil, a maioria dos elementos, incluindo os dois discutidos neste trabalho, não teve seus teores de referência de qualidade estabelecidos, ficando a cargo de cada estado brasileiro a regulamentação desses valores. Sendo assim, foram considerados para comparação com os teores de Hg e Se encontrados neste estudo, os teores propostos pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB (2005). Para o caso específico do Se, há uma variação de valores de referência de qualidade ($250 \mu\text{g kg}^{-1}$) a valores de prevenção (5mg kg^{-1}). Em comparação aos outros elementos, pode-se verificar que para o Se não foram estabelecidos valores de intervenção, visto que este é um elemento presente em concentrações baixas nos solos brasileiros. Através disso, verifica-se que os solos do bioma Cerrado em estudo, não chegaram a atingir o valor de Se tido como referência de qualidade, valor que é definido como a concentração de Se que caracteriza um solo como limpo. Esse valor é estabelecido com base em interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos do Estado de São Paulo.

Em países que enfrentam problemas por contaminação por Se, cita-se um estudo de fracionamento e especiação de Se em rochas, solos, águas e plantas de uma mina poluída em Sobov, Eslováquia feito por Bujdös et al. (2005). Os autores encontraram teores totais de $0,44 \text{ mg kg}^{-1}$ em solos não afetados pela mina e $4,25 \text{ mg kg}^{-1}$ em amostras localizadas no centro de uma superfície de erosão que recebeu águas salinas da mina contaminada. Entretanto, através da especiação, verificaram que algo em torno de 70 a 90% do Se presente nesses solos estão na forma não disponível, concluindo que as formas móveis e solúveis de Se, selenato e selenito, são rapidamente convertidas por reações redox a espécies de Se reduzidas, provavelmente selenetos metálicos ou selênio elementar, que são formas menos tóxicas do elemento. Portanto, os autores verificaram que o fracionamento dos compostos de Se em rochas, minas e solos indicaram que o intemperismo da pirita e a chuva causam a mobilização, conversão e transporte de grandes quantidades de Se originalmente imóvel da mina para os ambientes circunvizinhos.

Com vistas a verificar a influência dos atributos químicos e físicos dos solos sobre os teores de Se, montou-se a tabela 10 com os dados de correlação, sendo possível observar que não houve um atributo que se destacasse em um determinado sub-grupo de solo. No entanto, considerando a semelhança entre os Latossolos (G1, G2, G4 e T1), o atributo carbono orgânico teve uma influência positiva ($r = 0,966^{**}$) nos teores totais de Se para esses quatro Latossolos, bem como a CTC. Por outro lado, atributos como pH, V, Al e Fe se correlacionaram negativamente com o Se. Quanto à diferença entre os teores de Se para os solos do mesmo sub-grupo, apenas o Cambissolo pertencente ao perfil G5 acumulou mais Se em relação aos demais solos. Talvez o baixo intemperismo deste perfil tenha contribuído para evitar as perdas de Se para o ambiente.

Wijnja e Schulthess (2000), em um estudo sobre a interação da adsorção de ânions orgânicos e carbonato com sulfato e selenato em óxidos de

alumínio, mostraram que o efeito da matéria orgânica pode promover uma geração de sítios extras de adsorção pela protonação dos grupos de superfície que coexistem com o CO_3^{2-} adsorvido. Neste trabalho, os autores afirmam, ainda, que os ânions orgânicos adsorvidos à superfície dos minerais do solo podem afetar a adsorção de outros íons como PO_4^{2-} , SO_4^{2-} e SeO_3^{2-} , dependendo do tipo de ligante orgânico. Ou seja, ligantes policarboxílicos como oxalato, citrato, malato e tartarato que apresentam uma afinidade de adsorção relativamente alta à superfície de hidróxidos de Al, podem competir com a adsorção de oxiânions. Por outro lado, ligantes orgânicos monocarboxílicos como formato e acetato são adsorvatos fracos e competem menos com os oxiânions pelos sítios de adsorção. A partir deste pressuposto, os autores sugeriram as seguintes equações (5 e 6) de reação de adsorção:



Dessa forma, as espécies de CO_2 e CO_3^{2-} , que são adsorvatos fracos, afetam as propriedades químicas de superfície dos minerais, favorecendo a adsorção de oxiânions como o SeO_4^{2-} e SeO_3^{2-} . Os autores destacaram ainda que, em $\text{pH} > 6,5$, o CO_3^{2-} teve uma maior afinidade de adsorção que os ânions sulfato e selenato, sendo observado um comportamento inverso em $\text{pH} < 6,5$, pH este predominante nos solos brasileiros, incluindo os solos do Cerrado deste estudo.

Outras hipóteses em relação ao ligeiro acúmulo de Se no horizonte superficial em comparação ao subsuperficial, podem ser explicadas por uma possível deposição atmosférica.

6.4 Teores de mercúrio nos solos

Os teores de Hg encontrados para os solos em estudo são apresentados na figura 6. Eles variaram de < limite de detecção a $211 \mu\text{g kg}^{-1}$ no horizonte superficial e de < limite de detecção a $153 \mu\text{g kg}^{-1}$ no horizonte subsuperficial.

De forma geral, os teores encontrados ficaram abaixo ou próximos do valor de referência de qualidade ($50 \mu\text{g kg}^{-1}$) proposto para os solos do Estado de São Paulo (CETESB, 2005). Apenas os solos T4 e T5 apresentaram teores de mercúrio acima do valor de referência, sem, no entanto, atingirem o valor de prevenção ($500 \mu\text{g kg}^{-1}$) (CETESB, 2005), que é a concentração acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo.

Kabata-Pendias e Pendias (2001), destacaram que raramente, os teores totais de Hg excedem $400 \mu\text{g kg}^{-1}$, sendo que os teores naturais mais altos foram encontrados para solos do Canadá ($400 \mu\text{g kg}^{-1}$), alguns solos do Japão ($350 \mu\text{g kg}^{-1}$) e do Vietnã ($300 \mu\text{g kg}^{-1}$). Comparativamente, em solos argilosos e com alta matéria orgânica dos Estados Unidos já foram encontrados $280 \mu\text{g kg}^{-1}$ de Hg. As concentrações de Hg obtidas neste trabalho estão em concordância com os teores apresentados por Kabata-Pendias e Pendias (2001).

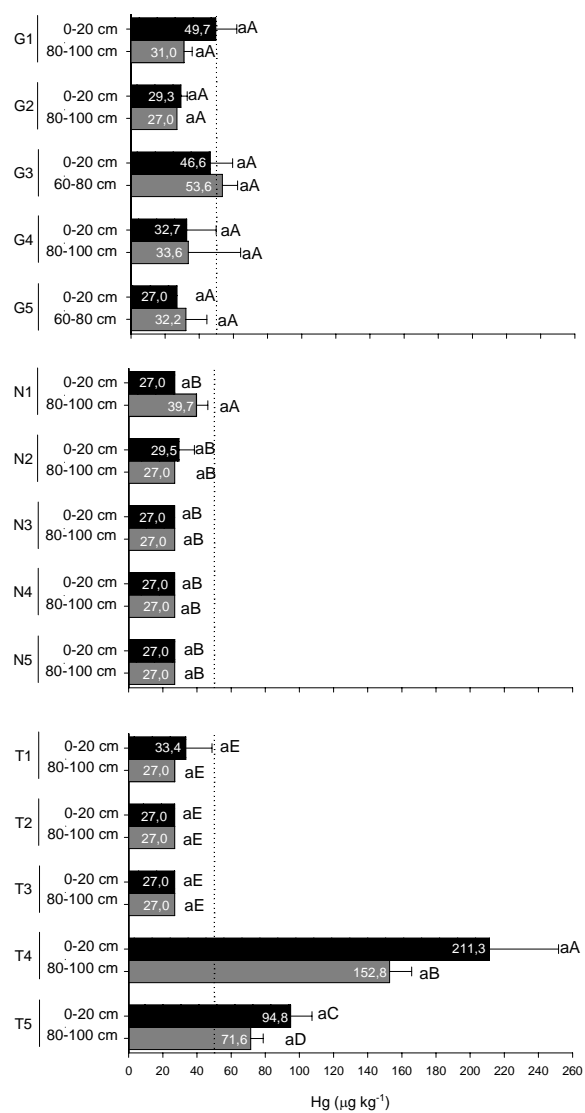


Figura 6 Teores de Hg nos solos amostrados

Letras minúsculas iguais indicam que não houve diferença em profundidade amostrada e letras maiúsculas iguais indicam que não houve diferença entre os solos de mesmo sub-grupo a 5% de significância pelo teste de Scott-Knott. Linha tracejada indica o valor de referência de qualidade estabelecido pela CETESB (2005) para solos do estado de São Paulo

Plawiak, Figueiredo e Licht (2008) analisaram os teores de Hg em amostras de rochas, solo e sedimento fluvial na Bacia do Rio Iguaçu no Estado do Paraná e encontraram teores de Hg variando entre 0,2-0,4 $\mu\text{g kg}^{-1}$; 286-430 $\mu\text{g kg}^{-1}$, $103\pm 57 \mu\text{g kg}^{-1}$ (fração < 177 μm) e $37\pm 18 \mu\text{g kg}^{-1}$ em rochas vulcânicas, folhelhos negros, solo e sedimentos fluviais, respectivamente. Os autores afirmaram que os teores obtidos nesse estudo são de origem de processos geogênicos, devido à ausência de fontes antrópicas de contaminação pelo metal na região. Em comparação com os teores obtidos para os solos de Cerrado (<LD a 211 $\mu\text{g kg}^{-1}$ no horizonte superficial e de <LD a 153 $\mu\text{g kg}^{-1}$ no horizonte subsuperficial) e os encontrados por Plawiak, Figueiredo e Licht (2008), verifica-se que há certa similaridade entre os dados, o que mostra que os solos de Cerrado amostrados para o presente estudo, não continham interferências antrópicas, além de estarem dentro das faixas de Hg para solos brasileiros.

Os solos possuem uma elevada capacidade de reter e armazenar mercúrio, devido à forte ligação existente entre este elemento e o carbono. Assim, seria de se esperar que os horizontes superficiais retivessem mais esse metal em relação aos horizontes subsuperficiais devido ao efeito da matéria orgânica (tabela 11). No entanto, não foi isso que aconteceu para os solos de Cerrado, o que pode estar associado a uma possível perda do metal para a atmosfera ou até mesmo, sua redução no potencial de oxidação e conseqüente movimentação para camadas mais profundas.

Com base na influência da matéria orgânica no ciclo biogeoquímico do mercúrio, Oliveira et al. (2007) realizaram um trabalho em solos da Bacia do médio Rio Negro, no Estado do Amazonas para verificar a distribuição de Hg nas regiões alagáveis e não alagáveis desta bacia. Esta região, embora seja considerada sem histórico de atividades de garimpo, apresentou concentrações do metal comparáveis aos solos próximos às atividades de mineração.

Encontraram, também, que a matéria orgânica teve forte influência em reter o mercúrio, sendo que em regiões alagáveis, as concentrações médias de Hg foram 1,5 a 3 vezes maiores que aquelas de regiões não-alagáveis. Dessa forma, eles concluíram que as regiões alagáveis constituídas por solos ricos em materiais húmicos têm importante função no ciclo biogeoquímico do Hg na bacia em estudo, acumulando o metal aportado via atmosfera durante as vazantes e, também, via interface água-sedimento no período das cheias.

Em solos tratados com diferentes doses de biossólidos durante cerca de 20 anos, localizados na região de Minnesota, Estados Unidos, Sloan et al. (2001) verificaram concentração elevadas de Hg tanto na superfície (0-15 cm) quanto na subsuperfície (15-30 cm), sendo maiores em superfície. No geral, não encontraram correlações significativas entre os teores de Hg com os dados de textura do solo e de pH. Os solos que receberam 224 t ha⁻¹ do material, acumularam de 180 a 390 µg kg⁻¹, enquanto o controle apresentou de 30-50 µg kg⁻¹ de Hg.

Além da influência da matéria orgânica, o PCZ apresentado (tabela 4) indica o predomínio de cargas negativas no valor de pH presente nos solos, o que seria outra justificativa para a adsorção de Hg²⁺. Entretanto, há que se considerar que as espécies deste elemento presente nos solos podem estar sob diferentes formas, inclusive sob formas metiladas, o que justificaria a maior presença em subsuperfície.

A influência dos teores de argila sobre os de Hg foi verificada através de uma correlação geral entre todos os solos estudados. Os resultados mostraram uma fraca correlação positiva ($r = 0,244$, $p < 0,0203$, $n = 90$). Quando houve separação dos sub-grupos (tabela 11), apenas o sub-grupo N apresentou correlação positiva e significativa ($r = 0,362$, $p < 0,0490$, $n = 30$). No entanto, quando se consideraram apenas os solos argilosos (G1, G2, T2, T4, e T5), houve um comportamento inverso, ou seja, a correlação foi negativa ($r = -0,447$,

$p < 0,0170$, $n = 28$). Vale ressaltar, porém, que esses solos argilosos possuem, segundo Gomes et al. (2004a), presença de minerais gibbsíticos e hematíticos, o que gera, no pH natural dos solos, uma carga líquida positiva, que compete com os íons de Hg presentes nos solos.

Os solos argilosos apresentam aparentemente uma elevada capacidade de reter mercúrio, podendo acumulá-lo ao longo dos anos. Quando o Hg entra no ecossistema terrestre, parte deste pode ser volatilizada retornando à atmosfera e parte pode ser rapidamente complexada com material orgânico, especialmente ácidos húmico e fúlvico. No entanto, a quantidade de mercúrio acumulada no solo dependerá da história de deposição, da idade e das características deste (BISINOTI; JARDIM, 2004), destacando sua composição mineralógica.

Em trabalho conduzido por Matilainen et al. (2000) foi estudado o comportamento do mercúrio frente a uma alta precipitação e ao uso excessivo de fertilizantes. Os resultados mostraram que com o aumento do pH pela adição de corretivos, há também aumento na metilação do Hg e a alta precipitação tende a favorecer os processos de redução e a transferência do mercúrio fracamente ligado aos ácidos húmicos para as camadas mais profundas do solo, podendo vir a aumentar os teores desse elemento em águas subterrâneas.

6.5 Influência dos atributos dos solos sobre os teores de selênio e mercúrio

Normalmente, solos poluídos são simultaneamente contaminados por vários elementos e a competição entre eles pode influenciar a sua mobilidade e biodisponibilidade (MCBRIDE, 1994). No entanto, ao correlacionar os dados, observou-se que não houve uma influência significativa nos teores dos metais sobre os teores de Se e Hg, de forma geral. Exceções foram evidenciadas apenas para alguns solos (G2, T4 e N5) em relação à influência da presença de Hg, Pb e Cu sobre os teores de Se ($r = 0,904$; $r = -0,958$ e $r = 0,906$) respectivamente; e

também, quanto à influência de Se, Cu e Zn ($r = 0,904$, $r = 0,905$ e $r = 0,855$) sobre os teores de Hg para os solos G2, G4 e G4, respectivamente.

Para verificar a influência dos atributos químicos sobre os solos, incluindo os teores de Se e Hg identificados nesse trabalho, foi feita uma análise de componentes principais (figuras 7 e 8). Na análise de componentes principais, assim como discutido em Valladares et al. (2008), cada componente principal (fator) é uma combinação linear das variáveis originais. Quando os dois primeiros componentes principais (fator 1 e fator 2) conseguem reter cumulativamente quantidade suficiente da informação total contida no conjunto das variáveis originais, cada perfil de solo, que era definido por variáveis, pode ser definido por duas novas variáveis (fator 1 e fator 2), o que possibilita sua localização como um ponto em um gráfico bidimensional. Quanto mais próximos forem os pontos, maiores tenderão a serem suas semelhanças, podendo ser, então, utilizadas como ferramenta no agrupamento de indivíduos. Pela observação dessa figura é possível verificar que foi possível o agrupamento dos solos em função dos atributos químicos e físicos estudados, assim como identificados em cada figura.

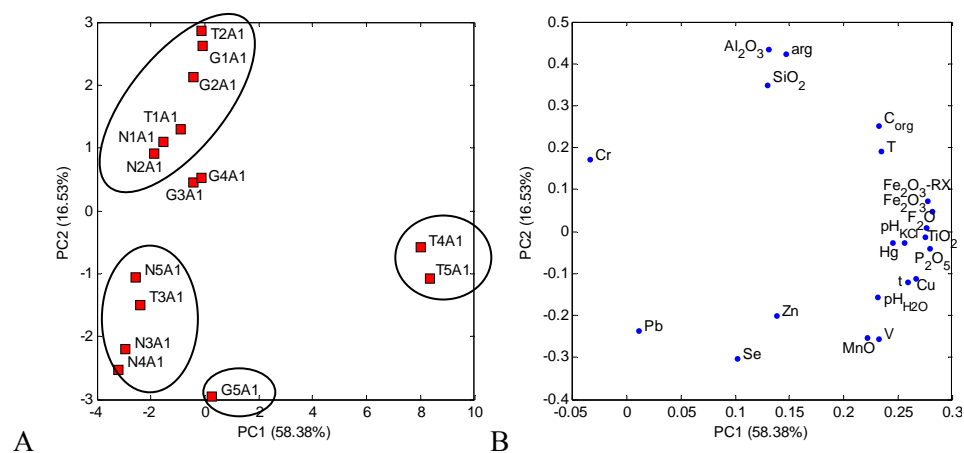


Figura 7 Escores (A) e pesos (B) para amostras de superfície

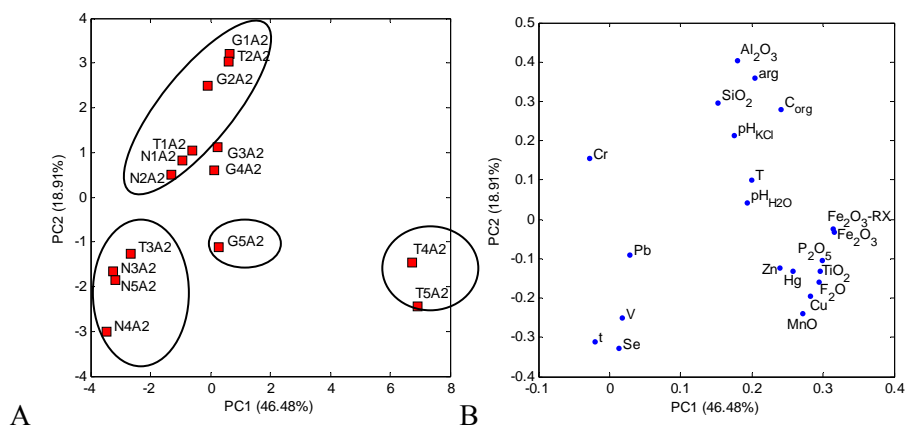


Figura 8 Escores (A) e pesos (B) para amostras de subsuperfície

Assim, os solos agrupados na parte superior das figuras 7 e 8 são caracterizados por serem solos de textura fina e não férricos. Por outro lado, os solos T4 e T5 formam um outro grupo, o qual apresenta como característica principal o alto teor de óxidos de ferro e manganês, além de ambos serem Latossolos. O grupo G5 representado por Cambissolos, que é um solo mais jovem, tendeu a ficar isolado dos demais solos. Enquanto os solos N3, N4, N5 e T3 foram isolados em um mesmo grupo por representarem solos de textura mais grosseira. Esses agrupamentos ocorreram tanto em superfície quanto em subsuperfície como pode ser observados nas figuras 7 e 8, respectivamente.

Com base no agrupamento dos solos proposto por Marques (2000) em função das características apresentadas, foram feitas as tabelas 10 e 11 com os teores de Hg e Se presentes em superfície e subsuperfície, respectivamente.

Pela visualização dos dados (tabela 10), observa-se que, de forma geral, o grupo 6 tendeu a um maior acúmulo de Hg (mediana de $108 \mu\text{g kg}^{-1}$), sendo o único que se diferenciou estatisticamente dos outros cinco grupos quanto aos teores desse elemento. Explicação coerente para os maiores teores de Hg no grupo 6 pode estar ligado ao tipo de material de origem, que para os solos T4 e

T5 é basalto e, para o G4 é um material máfico. Tal comportamento pode ser explicado pelo alto teor de óxidos presentes no grupo 6. Por outro lado, para o Se, apenas o grupo 5 (mediana de $80,90 \mu\text{g kg}^{-1}$) foi o que apresentou maior concentração de Se, o que pode ser devido ao menor intemperismo deste grupo. Outra explicação para os altos teores de Se, está associada ao fato dos solos deste grupo 5 possuir teores médios elevados de hematita, maguemita e anatásio e ausência de goethita, segundo dados apresentados no trabalho de Gomes et al. (2004a). Esse grupo é o mais homogêneo em termos mineralógicos, com todos os perfis hematíticos. Essa baixa relação entre Gt/ (Gt+Hm) e a presença de Mh são aspectos comuns de latossolos vermelhos com elevados teores de Fe, situados em locais bem drenados e desenvolvidos de rocha máfica.

Em subsuperfície (tabela 11), os teores de Se não apresentaram diferenças estatísticas entre os grupos analisados na tabela 11. Por outro lado, os teores de Hg foram maiores nos grupos 6 e 2, os quais são solos ricos em materiais oxidicos.

Tabela 10 Dados estatísticos para as concentrações de Hg e Se nos horizontes superficiais (0-20 cm) dos solos de Cerrado

Parâmetro	Hg		Se
	$\mu\text{g kg}^{-1}$		
Grupo 1: Solos com textura fina, Latossolos não férricos (n=20): G1, G2, G4A, G4C, N1, N2, T1 e T2			
Mediana	27,33		38,27
Média aritmética	29,76		40,28
Desvio-padrão	12,97		14,72
Media geométrica	27,30		38,47
Máximo	63,72		93,65
Mínimo	13,50		26,96
Grupo 2: Plintossolos Pétricos (n=3): G3			
Mediana	39,39		56,55
Média aritmética	46,58		59,80
Desvio-padrão	13,06		11,34
Media geométrica	45,46		59,12
Máximo	61,65		72,42
Mínimo	38,69		50,44
Grupo 3: Latossolos Vermelhos com textura grosseira (n=6): T3 e N5			
Mediana	13,50		41,82
Média aritmética	14,69		43,20
Desvio-padrão	2,92		9,97
Media geométrica	14,49		42,27
Máximo	20,66		58,42
Mínimo	13,50		33,37
Grupo 4: Neossolos Quartzarênicos e Latossolos Amarelos com textura grosseira (n=6): N3 e N4			
Mediana	23,69		46,01
Média aritmética	21,09		46,00
Desvio-padrão	6,03		13,20
Media geométrica	20,27		44,27
Máximo	27,05		63,52
Mínimo	13,50		26,22
Grupo 5: Cambissolos (n=3): G5			
Mediana	22,99		80,90
Média aritmética	24,80		81,07*
Desvio-padrão	6,98		21,01
Media geométrica	24,17		79,22
Máximo	32,51		102,17
Mínimo	18,90		60,15
Grupo 6: Latossolos Vermelhos férricos (n=7): G4B, T4 e T5			
Mediana	107,88		52,50
Média aritmética	138,18*		55,45
Desvio-padrão	74,49		14,99
Media geométrica	120,56		53,68
Máximo	239,99		78,29
Mínimo	48,70		35,47

* Diferença a 5% de significância pelo teste de Scott-Knott dos demais grupos.

Tabela 11 Dados estatísticos para as concentrações de Hg e Se nos horizontes subsuperficiais (80-100 cm) dos solos de Cerrado

Parâmetro	Hg		Se
	$\mu\text{g kg}^{-1}$		
Grupo 1: Solos com textura fina, Latossolos não férricos (n=20): G1, G2, G4A, G4C, N1, N2, T1 e T2			
Mediana	19,97		23,07
Média aritmética	23,70		28,42
Desvio-padrão	9,07		18,97
Media geométrica	22,29		23,35
Máximo	46,76		72,06
Mínimo	13,50		11,00
Grupo 2: Plintossolos Pétricos (n=3): G3			
Mediana	53,87		37,34
Média aritmética	53,60*		37,60
Desvio-padrão	8,87		10,92
Media geométrica	53,10		36,52
Máximo	62,34		48,65
Mínimo	44,60		26,82
Grupo 3: Latossolos Vermelhos com textura grosseira (n=6): T3 e N5			
Mediana	18,38		42,87
Média aritmética	19,63		42,31
Desvio-padrão	6,14		9,59
Media geométrica	18,86		41,37
Máximo	28,12		52,57
Mínimo	13,51		30,89
Grupo 4: Neossolos Quartzarênicos e Latossolos Amarelos com textura grosseira (n=6): N3 e N4			
Mediana	20,87		39,79
Média aritmética	22,31		45,82
Desvio-padrão	6,07		12,00
Media geométrica	21,73		44,67
Máximo	33,87		66,58
Mínimo	17,29		37,13
Grupo 5: Cambissolos (n=3): G5			
Mediana	29,08		81,01
Média aritmética	32,20		63,15
Desvio-padrão	12,29		45,90
Media geométrica	30,71		44,28
Máximo	45,76		97,43
Mínimo	21,77		11,00
Grupo 6: Latossolos Vermelhos férricos (n=7): G4B, T4 e T5			
Mediana	79,97		43,15
Média aritmética	106,00*		42,82
Desvio-padrão	44,62		12,67
Media geométrica	98,28		41,22
Máximo	165,75		66,08
Mínimo	67,16		24,52

* Diferença a 5% de significância pelo teste de Scott-Knott dos demais grupos.

Em trabalho conduzido por Fordyce et al. (2010), foi estudado se o material de origem seria um indicativo do teor natural de Se em solos da Escócia. Esses autores realizaram este estudo para explicar a redução substancial no consumo de Se pela população. Para isso, eles avaliaram o teor do elemento em amostras de solo, pastagem, leite, carne, trigo, batata e brócolis de diferentes regiões. A partir dos dados obtidos, foi constatado que apenas os teores de Se encontrados no trigo e na batata correlacionaram-se positivamente com o Se total do solo. A faixa média de selênio presente em solos foi de 0,115 a 0,877 mg kg⁻¹. Dessa forma, concluíram que a concentração de Se em solos da Escócia é geralmente baixa e destacaram que muitos fatores físicos e químicos, além da rocha subjacente, podem afetar a concentração de Se no solo, o que sugere que a predição de áreas com alto ou baixo Se está sujeita a níveis significantes de incerteza.

7 CONCLUSÃO

Em geral, as amostras apresentaram baixos teores de Se, independentemente da profundidade amostrada, indicando que a região do Cerrado brasileiro se encontra entre as regiões com deficiência no elemento, o que sugere que a adição desse elemento via fertilizantes pode apresentar resultado positivo para combater uma possível deficiência na nutrição, tanto animal, quanto humana.

A argila foi o atributo que melhor explicou o declínio nos teores de Se, o que se associou à geração de cargas negativas que competem com as principais formas do Se presentes em solos.

Os teores de Hg ficaram, em média, dentro dos limites mundiais propostos para solos, havendo maior tendência ao acúmulo do elemento em solos oxidicos. Cerca de 16% das amostradas em estudo, apresentaram teores elevados de Hg (média de $106 \mu\text{g kg}^{-1}$), sem, no entanto, ultrapassarem os valores de prevenção propostos pela CETESB (2001) e CONAMA (2009).

A análise de componentes principais mostrou-se adequada no agrupamento dos solos estudados com base nos atributos químicos apresentados pelos solos.

REFERÊNCIAS

ABREU, L. B. de. **Sorção de selênio em solos do bioma Cerrado**. 2010. 108 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010.

ALLEONI, L. R. F. et al. Definição de valores orientadores de metais pesados em solos. **Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 34, n. 3, p. 20-22, set./dez. 2009.

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

ALVES, R. T. Apresentação. In: SOUSA, D. M. G. de; LOBATO, E. **Cerrado: correção do solo e adubação**. Brasília: EMBRAPA Informação Tecnológica, 2004. p. 13-14.

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

ARBESTAIN, M. C. et al. Assessment of mercury-polluted soils adjacent to an old mercury-fulminate production plant. **Applied and Environmental Soil Science**, Amsterdam, v. 2009, p. 1-8, 2009.

AZEVEDO, F. A. de; NASCIMENTO, E. S.; CHASIN, A. A. M. Mercúrio. In: AZEVEDO, F. A. de; CHASIN, A. A. da M. (Ed.). **Metais: gerenciamento da toxicidade**. São Paulo: Atheneu, 2003. p. 299-352.

BAIRD, C. **Química ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 439 p.

BISINOTI, M. C.; JARDIM, W. F. O comportamento do metilmercúrio (MetilHg) no ambiente. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 4, p. 593-600, jul./ago. 2004.

BUDJÖS, M. et al. Selenium fractionation and speciation in rocks, soils, waters and plants in polluted surface mine environment. **Environmental Geology**, Berlin, v. 47, n. 3, p. 353-360, Feb. 2005.

CAMARGO, O. A. Uma visão política sobre contaminação de solos. **Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 34, n. 3, p. 27-28, set./dez. 2009.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo**. São Paulo, 2001. 73 p.

_____. **Valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo**: decisão de diretoria n. 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005. São Paulo, 2005. Disponível em:
<http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf>. Acesso em: 24 nov. 2006.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução n. 420**, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Brasília, 2009. Disponível em:
<<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acesso em: 2 fev. 2010.

CORINGA, E. A. O.; WEBER, O. L. dos S. Ponto de efeito salino nulo de Latossolos da microbacia Chico Nunes, Mato Grosso. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 32, n. 1, p. 441-448, jan./fev. 2008.

COTTA, T. A. P. G. Aspectos analíticos. In: AZEVEDO, F. A. de; CHASIN, A. A. da M. **Metais: gerenciamento da toxicidade**. São Paulo: Atheneu, 2003. p. 513-539.

DHILLON, K. S.; DHILLON, S. K. Distribution and management of seleniferous soils. In: SPARKS, D. (Ed.). **Advances in agronomy**. Amsterdam: Elsevier, 2003a. p. 119-184.

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

ENVIRONMENT AGENCY. **Soil guideline values for selenium in soil: using science to create a better place**. Bristol, 2009. 8 p.

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

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

FERREIRA, D. F. **Sisvar**. Versão 5.3 build 74. Lavras: DEX/UFLA, 2007. Software.

FORDYCE, F. M. Selenium geochemistry and health. **Ambio**, Stockholm, v. 36, n. 1, p. 94-97, Feb. 2007.

FORDYCE, F. M. et al. An initial study to assess the use of geological parent materials to predict the Se concentration in overlying soils and in five staple foodstuffs produced on them in Scotland. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 408, n. 22, p. 5295-5305, Oct. 2010.

GOEDERT, W. J. **Solos dos Cerrados: tecnologias e estratégias de manejo**. São Paulo: Nobel; Brasília: EMBRAPA - Centro de Pesquisa Agropecuária dos Cerrados, 1985. 422 p.

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

_____. Mineralogia e micromorfologia de solos esqueléticos do bioma Cerrado, no leste de Goiás. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 31, n. 5, p. 875-886, set./out. 2007.

_____. Mineralogia, morfologia e análise microscópica de solos do bioma Cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 28, n. 4, p. 679-694, jul./ago. 2004b.

GUILHERME, L. R. G. et al. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. **Tópicos em Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 4, p. 345-390, 2005.

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

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

KENG, J. C. W.; UEHARA, G. Chemistry, mineralogy and taxonomy of Oxisols and Ultisols. **Proceedings Crop Soil Science Society**, Madison, v. 33, p. 119-126, 1974.

KOSHLE, A. et al. Environmental pathways and distribution pattern of total mercury among soils and groundwater matrices around an integrated steel plant in India. **Journal of Scientific & Industrial Research**, New Delhi, v. 67, n. 7, p. 523-530, July 2008.

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

LI, Y. et al. Environmental behaviors of selenium in soil of typical selenosis area, China. **Journal of Environmental Sciences**, Los Angeles, v. 20, n. 7, p. 859-864, July 2008.

LOBATO, E. **Cerrado brasileiro é exemplo na produção agrícola tropical**. Disponível em:

<<http://www.embrapa.br/imprensa/noticias/2006/foldernoticia.2006-07-03.1126368809/noticia.2006-07-18.6987174436>>. Acesso em: 10 jan. 2011.

LOPES, A. S.; GUILHERME, L. R. G. **Solos sob Cerrado: manejo da fertilidade para a produção agropecuária**. 2. ed. São Paulo: Associação Nacional para Difusão de Adubos e Corretivos Agrícolas, 1994. 64 p.

LOPES, A. S.; GUILHERME, L. R. G.; SILVA, C. A. P. **Vocação da terra**. São Paulo: Associação Nacional para Difusão de Adubos e Corretivos Agrícolas, 2003. 23 p.

LYONS, G. H. et al. Trends in selenium status of South Australians. **Medical Journal of Australia**, Melbourne, v. 180, n. 8, p. 383-386, Aug. 2004.

MARQUES, J. J. et al. Major element geochemistry and geomorphic relationships in Brazilian Cerrado soils. **Geoderma**, Amsterdam, v. 119, n. 3/4, p. 179-195, Apr. 2004.

_____. Trace element geochemistry in Brazilian Cerrado soils. **Geoderma**, Amsterdam, v. 121, n. 1/2, p. 31-43, July 2004.

MARQUES, J. J. G. S. M. **Trace element distributions in Brazilian cerrado soils at the landscape and micrometer scales**. 2000. 183 p. Thesis (Ph.D. in Soil Chemistry) - Purdue University, West Lafayette, 2000.

MARQUES, J. J. G. S. M.; CURI, N.; SCHULZE, D. G. Trace elements in Cerrado soils. **Tópicos em Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 2, p. 47-102, 2002.

MATILAINEN, T. et al. Behavior of mercury in soil profiles: impact of increased precipitation, acidity, and fertilization on mercury methylation. **Water, Air and Soil Pollution**, Netherlands, v. 125, n. 1, p. 105-119, Jan. 2000.

MCBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University, 1994. 406 p.

MELAMED, R.; VILAS-BÔAS, R. C. **Mecanismos de interação físico-química e mobilidade do mercúrio em solos, sedimentos e rejeitos de garimpo de ouro**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002. 48 p. (Série Tecnologia Ambiental, 25).

MEURER, E. J. **Fundamentos de química do solo**. 3. ed. Porto Alegre: Evangraf, 2006. 285 p.

MICARONI, R. C. C. M.; BUENO, M. I. M. S.; JARDIM, W. F. Compostos de mercúrio, revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 487-495, jul./ago. 2000.

MIKLAVCIC, A. et al. Mercury, selenium, PCBs and fatty acids in fresh and canned fish available on the Slovenian market. **Food Chemistry**, London, v. 124, n. 3, p. 711-720, Feb. 2011.

MORAES, M. F. Relação entre nutrição de plantas, qualidade de produtos agrícolas e saúde humana. **Informações Agrônomicas**, Piracicaba, n. 123, p. 21-23, set. 2008.

MORAES, M. F. et al. Evidences of selenium deficiency in Brazil: from soil to human nutrition. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SELENIUM IN THE ENVIRONMENT AND HUMAN HEALTH, 1., 2009, Suzhou. **Proceedings...** Hefei: University of Science and Technology of China, 2009. p. 73-74.

MOUTA, E. R. M. et al. Adsorção de selênio em Latossolos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 32, n. 3, p. 1033-1041, maio/jun. 2008.

NICODEMO, M. L. F. **Reflexões sobre o uso de selênio em misturas minerais**. Brasília: EMBRAPA, 2002. 3 p. (Comunicado Técnico, 77).

OLIVEIRA, C. G. R. **Desenvolvimento de bioprocesso para a produção de biomassa de levedura (*Saccharomyces cerevisiae*) rica em organoselênio**. 2006. 77 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

OLIVEIRA, L. C. de et al. Distribuição de mercúrio em diferentes solos da Bacia do Médio Rio Negro, AM: influência da matéria orgânica no ciclo biogeoquímico do mercúrio. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 274-280, mar./abr. 2007.

OLIVEIRA, M. L. J. et al. Mercúrio total em solos de manguezais da Baixada Santista e Ilha do Cardoso, Estado de São Paulo. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 519-524, maio/jun. 2007.

PERKIN-ELMER CORPORATION. **Recommended analytical conditions and general information for flow injection mercury/hydride analyses**. Ueberlingen: Bodenseewerk Perkin-Elmer GmbH, 1996. 78 p.

PLAWIAK, R. A. B.; FIGUEIREDO, B. R.; LICHT, O. A. B. Ocorrência de mercúrio em rochas, solo e sedimento fluvial na Bacia do Rio Iguaçu, Estado do Paraná, Brasil. **Geociências**, São Paulo, v. 25, n. 4, p. 437-447, set./dez. 2006.

RODRIGUES, A. S. de; NALINI JÚNIOR, H. A. Valores de background geoquímico e suas implicações em estudos ambientais. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 62, n. 2, p. 155-165, 2009.

SEIXAS, T. G.; KEHRIG, H. A. O selênio no meio ambiente. **Oecologia Brasiliensis**, Rio de Janeiro, v. 11, n. 2, p. 264-276, 2007.

SELIN, N. E. Global biogeochemical cycling of mercury: a review. **Annual Review of Environmental and Resources**, London, v. 34, p. 43-63, Nov. 2009.

SLOAN, J. J. et al. Distribution of mercury in soil and its concentration in runoff from a biosolids-amended agricultural watershed. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 30, n. 6, p. 2173-2179, Nov./Dec. 2001.

TIGLEA, P.; CAPITANI, E. M. de. Selênio. In: AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. (Ed.). **Metais: gerenciamento da toxicidade**. São Paulo: Atheneu, 2003. p. 239-262.

UEHARA, G. Acric properties and their significance to soil classification. In: INTERNATIONAL CLASSIFICATION WORKSHOP, CLASSIFICATION, CHARACTERIZATION AND UTILIZATION OF OXISOLS, 8., 1988, Rio de Janeiro. **Proceedings...** Rio de Janeiro: EMBRAPA, 1988. p. 19-22.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Test methods for evaluation solid waste physical and chemical methods: microwave assisted acid digest of sediments, sludges, soils and oils, SW-846**. Washington, 1998. 98 p.

VALLADARES, G. S. et al. Análise dos componentes principais e métodos multicritério ordinais no estudo de organossolos e solos afins. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 32, n. 1, p. 285-296, jan./fev. 2008.

WASSERMAN, J. C.; HACON, S. S.; WASSERMAN, M. A. O ciclo do mercúrio no ambiente amazônico. **Mundo & Vida**, Niterói, v. 2, n. 1/2, p. 46-53, 2001.

WIJNJA, H.; SCHULTHESS, C. P. Interactions of carbonate and organic anions with sulfate and selenate adsorption on an aluminium oxide. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 64, n. 3, p. 898-908, May/June 2000.

WINDMÖLLER, C. C. et al. Distribuição e especiação de mercúrio em sedimentos de áreas de garimpo de ouro do Quadrilátero Ferrífero, MG. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 5, p. 1088-1094, set./out. 2007.

ZHANG, H. H. et al. Spatial distributions and potential risk analysis of total soil selenium in Guangdong Province, China. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 37, n. 3, p. 780-787, May/June 2008.

ZHANG, T.; HSU-KIM, H. Photolytic degradation of methylmercury enhanced by binding to natural organic ligands. **Nature Geoscience**, London, v. 3, n. 7, p. 473-476, July 2010.