



MARIA JÉSSICA VIEIRA DOS SANTOS

**PHOSPHORUS AND SULFUR ADDITION AFFECTS
SELENATE AND SELENITE AVAILABILITIES IN OXIDIC
SOILS**

**LAVRAS – MG
2018**

MARIA JÉSSICA VIEIRA DOS SANTOS

**PHOSPHORUS AND SULFUR ADDITION AFFECTS
SELENATE AND SELENITE AVAILABILITIES IN OXIDIC
SOILS**

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

Prof. Dr. Guilherme Lopes
Orientador

Prof. Dr. Luiz Roberto Guimarães Guilherme
Coorientador

**LAVRAS – MG
2018**

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

Santos, Maria Jéssica Vieira.

Phosphorus and sulfur addition affects selenate and selenite
availabilities in oxidic soils/Maria Jéssica Vieira dos Santos. -
2018.

49 p.: il.

Orientador(a): Guilherme Lopes.

Coorientador(a): Luiz Roberto Guimarães Guilherme.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal
de Lavras, 2018.

Bibliografia.

1. Competição de ânions. 2. Sorção de Selênio. 3.
Disponibilidade de Se. I. Lopes, Guilherme. II. Guilherme,
Luiz Roberto Guimarães. III. Título.

MARIA JÉSSICA VIEIRA DOS SANTOS

**PHOSPHORUS AND SULFUR ADDITION AFFECTS SELENATE AND SELENITE
AVAILABILITIES IN OXIDIC SOILS**

**EFEITO DA ADIÇÃO DE FÓSFORO E ENXOFRE NA DISPONIBILIDADE DE
SELENATO E SELENITO EM SOLOS OXÍDICOS**

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

APROVADA em 23 de abril de 2018.

Prof. Dr. Bruno Teixeira Ribeiro

UFLA

Dr. Silvio Junio Ramos

ITV-VALE

Prof. Dr. Guilherme Lopes
Orientador

Prof. Dr. Luiz Roberto Guimarães Guilherme
Coorientador

**LAVRAS – MG
2018**

A Deus.

Aos meus pais Marcos Antônio Roque e Maria Margarida Vieira.

À minha querida irmã Márcia Jeane e ao meu sobrinho Brunno Henrique.

Á toda minha família e amigos.

Dedico

AGRADECIMENTOS

Agradeço, a Deus, por ter me dado força ao longo desta conquista e pelas as maravilhas na minha vida.

Aos meus pais Marcos Antônio e Maria Margarida pela o incentivo aos estudos, e à minha irmã Marcia Jeane pelo carinho.

A todas amigas de república Cristiane, Kize, Livia, Camila e Vytoria pela amizade e apoio. Á todos os amigos e familiares.

À Universidade Federal de Lavras (UFLA) e ao Departamento de Ciência do Solo (DCS), pela oportunidade de cursar o mestrado.

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

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

Ao meu coorientador Luiz Roberto Guimarães Guilherme pelo auxílio.

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

Aos estagiários Mateus, Jéssica, Gabrielly, Liniker, Luiz, e a todos os estagiários do DCS que participaram deste trabalho. Aos meus amigos: Josimar, Suellen, Anderson, Raul, pela ajuda com os experimentos e com as disciplinas do curso, pelo companheirismo e a todos os meus colegas do curso, pela boa convivência.

Aos funcionários do DCS e a todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

MUITO OBRIGADA!

RESUMO

O selênio (Se) é um elemento essencial para animais, incluindo os humanos, e pode atuar na prevenção de doenças consideradas graves, como o câncer. Sabendo-se da importância crescente do Se nas dietas humanas, é fundamental aumentar a concentração desse elemento nos produtos agrícolas. Diversos fatores afetam a transferência de Se do solo para a planta e, conseqüentemente, para os humanos. Dentre esses fatores, destaca-se a competição por sítios de troca aniônica (e.g., fosfato e sulfato). Nesse contexto, com o objetivo de avaliar a adsorção de selenato (SeVI) e selenito (SeIV) e o efeito da adição de fósforo (P) e enxofre (S) sobre a dessorção de Se, realizou-se um experimento em solos oxídicos com diferentes propriedades físico-químicas. Inicialmente, adicionaram-se diferentes concentrações de Se (0, 1, 2 e 4 mg L⁻¹ para SeVI e 0, 4, 8, e 16 mg L⁻¹ para SeIV) nos solos, na forma de sais de Na. Em seguida, o estudo de dessorção foi realizado adicionando-se soluções contendo P (0; 2,18; 4,36; 10,90 e 21,90 mg L⁻¹) ou S (0; 3,75; 7,5; 15 e 30 mg L⁻¹), os quais foram adicionados como fosfato de sódio monobásico (NaH₂PO₄) e sulfato de sódio (Na₂SO₄), respectivamente. A adsorção de selênio variou em função da forma e doses do elemento e textura do solo, sendo o SeIV muito mais adsorvido que o SeVI. Em geral, as quantidades dessorvidas de Se aumentaram com o aumento das adições de P e S. A dessorção do SeVI foi mais afetada pelo P e S nos solos com alta porcentagem de argila, enquanto o SeIV foi liberado em maior quantidade no solo de textura média.

Palavras-Chave: Competição de ânions. Sorção de Selênio. Disponibilidade de Se.

ABSTRACT

Selenium (Se) is an essential element for animals, including humans, acting to prevent various diseases, such as cancer. Because of the ever-increasing importance of adequate Se in human diets, it is fundamental to increase Se levels in agricultural products. In this context, several factors affect Se transfer from soils to plants, and as a result, to humans. Among these factors, competition for anionic sites (e.g., phosphate and sulfate) may influence this transference. With the aim of evaluating the adsorption of selenate (SeVI) and selenite (SeIV) and the effect of adding phosphorus (P) and sulfur (S) on the Se desorption, an experiment was carried out on oxidic soils with different physicochemical properties. Initially, different concentrations of Se (0, 1, 2, and 4 mg L⁻¹ for SeVI and 0, 4, 8, and 16 mg L⁻¹ for SeIV) were added in the soils, as Na salts. Then, the desorption study was carried out by adding solutions containing P (0, 2.18, 4.36, 10.90, and 21.90 mg L⁻¹) or S (0.75, 7.5, 15, and 30 mg L⁻¹), added as monobasic sodium phosphate (NaH₂PO₄) and sodium sulfate (Na₂SO₄), respectively. Selenium adsorption varied as a function of Se speciation, Se doses, and soil texture, with SeIV being much more adsorbed than SeVI. In general, Se desorbed amounts increased upon increasing the concentrations of P and S added in solution. SeVI desorption was more affected by P and S in soils with high percentage of clay, while SeIV was released in greater quantity in the medium texture soil.

Keywords: Anions competition. Selenium sorption. Se availability.

SUMÁRIO

	PRIMEIRA PARTE.....	9
1	INTRODUÇÃO	9
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	11
2.1	A ocorrência de Se no ambiente e sua utilização global.....	11
2.2	A importância do selênio para a nutrição humana	12
2.3	O selênio e as plantas.....	14
2.4	Teor e disponibilidade de selênio em solos.....	16
2.5	Biodisponibilidade e sorção de Se em solos.....	18
2.6	Efeito da adição de fósforo e do enxofre na sorção de Se.....	20
3	CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	22
	REFERÊNCIAS.....	23
	SEGUNDA PARTE-ARTIGO.....	29
	ARTIGO-PHOSPHORUS AND SULFUR ADDITION AFFECTS	29
	SELENATE AND SELENITE AVAILABILITIES IN OXIDIC SOILS.....	
1	INTRODUCTION	30
2	MATERIALS AND METHODS.....	31
2.1	Soil samples characterization	32
2.2	Selenate (SeVI) and Selenite (SeIV) adsorption on soils.....	35
2.3	Selenate(SeVI) and Selenite(SeIV) desorption by phosphorus and sulphur..	35
2.4	Selenium, phosphorus, and sulphur analysis	36
3	RESULTS AND DISCUSSION.....	36
3.1	Soil characterization.....	37
3.2	Selenium adsorption (selenate and selenite)	37
3.3	Selenium desorption by phosphate and sulfate	39
	CONCLUSIONS.....	44
	REFERÊNCIAS.....	44

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO

Segundo o relatório global de nutrição "*The Global Nutrition Report*" de 2017 (DEVELOPMENT INITIATIVES, 2017), a má nutrição ainda é um problema em escala mundial. Dentre os países avaliados, 88% enfrentam algum problema ligado à desnutrição, o que inclui elementos como ferro, zinco, iodo e selênio, dentre outros. Visando melhorar esse contexto, a Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO, 2018) tornou como umas das prioridades mundiais, a segurança alimentar, tendo como objetivo garantir o direito à alimentação saudável de forma sustentável. Dentre os desafios para conseguir atingir esse objetivo, tem-se buscado aumentar o consumo de frutas e hortaliças com alto valor de nutrientes, diminuindo os casos de doenças relacionadas à má nutrição.

Para fornecer, com baixo custo, alimentos ricos nutricionalmente às populações mais pobres, o foco principal das pesquisas com biofortificação de culturas é utilizar elementos que sejam essenciais à saúde humana e que fazem parte da alimentação básica, diminuindo os riscos de doenças relacionadas à má nutrição como a obesidade ou também evitando o risco do consumo excessivo de vitaminas (NATASHA et al., 2018; RAMOS, 2012; REIS et al., 2014). Dentre os elementos essenciais para a saúde humana, o selênio (Se) tem sido muito estudado devido ao seu papel na prevenção de doenças consideradas graves (e.g., câncer, doenças relacionadas à má nutrição e na prevenção de doenças cardiovasculares) (COMINETTI et al. 2012; NATIONAL INSTITUTES OF HEALTH (NIH) OF UNITED STATES, 2018; ULLAH et al., 2018).

Conhecendo-se a importância deste elemento na dieta humana, é fundamental fornecer o mesmo à população por meio de produtos agrícolas, principalmente por ser esta, um estratégia de menor custo quando comparada à suplementação direta. Para que os teores de Se nos cultivos sejam adequados, é importante avaliar os fatores que podem afetar a transferência de Se do solo para as plantas (e.g., comportamento sortivo, pH, aeração, disponibilidade de água, calagem, manejo e adição fertilizantes de caráter aniônico) (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007; NAKAMARU; TAGAMI; UCHIDA, 2006; NAKAMARU; SEKINE, 2008; NATASHA et al., 2018). Dentre esses fatores, a adição de fertilizantes contendo nutrientes na forma aniônica (e.g., fósforo, enxofre e nitrato) pode influenciar na absorção de Se pelas as plantas.

A presença de ânions como o SO_4^{2-} e o PO_4^{3-} influencia na absorção de Se em plantas pois estes podem competir com as formas aniônicas de Se (selenato e selenito) por sítios de fixação no solo, tornando o Se mais disponível na solução do solo. O SO_4^{2-} pode inibir a absorção de selênio e tem mostrado efeito mais acentuado sobre o selenato do que no selenito (FORDYCE, 2013). No caso do PO_4^{3-} , a sua alta fixação no solo desloca o selenito dos sítios adsorptivos para a solução, tornando-o mais disponível para as plantas. Nesse sentido, para obter esse efeito sinérgico do Se com outros ânions e promover a assimilação desses elementos pelas plantas em quantidades adequadas é importante realizar o manejo agrônomico S-Se-P de forma correta, isto é, usando a forma química do Se, selenato quando baixas quantidades de sulfato são encontradas, e sempre fornecendo quantidades adequadas de fosfatos. Assim, a competição pelos sítios de absorção/adsorção e subsequente metabolismo não seria significativa (GONZÁLEZ-MORALES et al., 2017).

Altansuvd et al. (2014), avaliando o efeito da fertilização fosfatada a longo prazo na transferência de Se para as culturas, observaram que a adição de fósforo (P) em solos japoneses aumentou a dessorção de Se da fase sólida pela troca do Se pelo P nos sítios de ligação, aumentando assim a disponibilidade de Se na solução do solo e, conseqüentemente, sua absorção pelas culturas. Entretanto, alguns estudos têm relatado também o efeito antagônico do P e S na absorção de Se pelas as plantas (GONZÁLEZ-MORALES et al., 2017; HOPPER; PARKER, 1999; NAKAMARU; TAGAMI; UCHIDA, 2006). Com isso, torna-se necessário, estudos de adsorção e dessorção de Se envolvendo a interação deste elemento com outros ânions de forma a representar situações reais do ponto de vista de manejo do solo em áreas agrícolas brasileiras que recebem adubações elevadas com P, S e outros ânions.

Nessa perspectiva, o estudo do efeito da adição de P e S na disponibilidade de Se possibilita obter informações úteis a respeito do comportamento sortivo de selênio, principalmente nos solos utilizados pela agricultura brasileira, os quais, em grande parte, possuem caráter oxidico, i.e., podem adsorver ânions em situação de baixo pH do solo. Tais informações, futuramente, ajudarão na compreensão de como a interação aniônica de S-Se-P influencia no processo de transferência do Se do solo para planta. Diante disso, objetivou-se com essa pesquisa, estudar o efeito dos ânions P e S na dessorção de selenato e selenito em solos oxidicos com diferentes texturas.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 A ocorrência de Se no ambiente e sua utilização global

O selênio (Se) apresenta símbolo Se, número atômico 34 e massa atômica 78,96 g mol⁻¹, fazendo parte do grupo 6A e IV período da tabela periódica. Seu número de oxidação varia de -2 a +6.

Os teores de Se nos solos dependem tanto do material de origem quanto dos demais fatores de formação dos solos. Contudo, o teor médio de selênio na crosta terrestre é estimado em 0,05 mg kg⁻¹ (KABATA-PENDIAS, 2011; WINKEL et al., 2015), sendo que o teor médio de Se nos solos é de 0,4 mg kg⁻¹ (FORDYCE, 2013; SAHA; FAYIGA; SONON, 2017; WINKEL et al., 2015). No entanto, a distribuição geográfica de Se é altamente variável. O Se pode estar presente em maiores quantidades em rochas máficas ou na fração de argila no caso de rochas sedimentares devido à afinidade de Se por minerais argilosos (FORDYCE, 2007; KABATA-PENDIAS, 2011). Concentrações muito elevadas (variando de 300-6500 mg kg⁻¹) de Se em rochas fosfáticas, carvões e materiais orgânicos, respectivamente, têm sido relatadas (FORDYCE, 2007; KABATA-PENDIAS, 2011).

Minerais de Se são pouco estáveis e raramente são encontrados na natureza na sua forma pura (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007; NATASHA et al., 2018). Esses minerais de Se são geralmente combinados com outras substâncias, como os sulfetos ou com cobre, prata, níquel e minerais de chumbo (KABATA-PENDIAS, 2011; NATASHA et al., 2018). A ocorrência de Se no meio ambiente é principalmente associado com minerais sulfetados (FORDYCE, 2007). Devido ao comportamento cristal-químico de Se e enxofre (S) serem semelhantes, grande parte da geoquímica do elemento Se é similar à do S (KABATA-PENDIAS, 2011).

O selênio pode ser encontrado no ambiente em diferentes reservatórios (ar, solo, rochas e água). O comportamento biogeoquímico do Se no sistema solo-planta é considerado a base da ciclagem de Se em organismos vivos. De fato, o conteúdo de Se em alimentos vegetais é frequentemente relacionado com o teor de Se no solo, onde as culturas são cultivadas (FORDYCE, 2007; LOPES et al., 2017). Portanto, é de fundamental importância monitorar o conteúdo de Se no solo, bem como a sua transferência do solo para a planta.

O Se pode ser encontrado na natureza na forma elementar (Se⁰), na forma menos oxidada de selenito (SeO₃⁻²), na forma seleneto (Se⁻²) e na forma de selenato (SeO₄⁻²) (BROADLEY et al., 2012; KABATA-PENDIAS, 2011). Também pode ser encontrado nas

formas orgânicas, como compostos metilados, selenoaminoácidos, selenoproteínas e seus derivados (BROADLEY et al., 2012) ou como dióxido de selênio, nas cinzas provenientes da calcinação de minérios sulfetados (KABATA-PENDIAS, 2011; MALAVOLTA, 1980).

O Se é amplamente utilizado em vários setores industriais como pigmento na fabricação de vidros e cerâmica, como o sensor de luz fotocondutora em impressoras, catalisador na síntese orgânica de compostos, antioxidante em tintas e óleos e como antifúngico em produtos farmacêuticos (FORDYCE, 2007, 2013; NATASHA et al., 2018; SAHA; FAYIGA; SONON, 2017). Na agricultura, o Se é adicionado em inseticidas e fertilizantes sólidos e líquidos (FORDYCE, 2007). O Se é amplamente utilizado, em pequenas doses, em vitaminas e outros suplementos alimentares para humanos, assim como em alguns alimentos para animais (NATASHA et al., 2018; SAHA; FAYIGA; SONON, 2017). É um componente relativamente comum de vários cosméticos e medicamentos (como agente terapêutico) (FORDYCE, 2013; KABATA-PENDIAS, 2011).

De acordo com *United States Geological Survey* (USGS, 2018), o consumo mundial de Se em diferentes setores é o seguinte: 40% em metalurgia, 25% em fabricação de vidro, 10% em eletrônica, 10% em pigmentos e produtos químicos, 10% na agricultura e 5% em outros usos. Na agricultura, o elemento é utilizado principalmente para a fertilização de cultivos agrícolas podendo assim aumentar sua qualidade nutricional, melhorando, conseqüentemente, a ingestão de Se na alimentação humana.

2.2 A importância do selênio para a nutrição humana

Dentre os nutrientes que auxiliam o organismo a manter o perfeito estado de saúde, o Se é um dos elementos de destaque para os seres humanos e animais, sendo necessário para a síntese do aminoácido selenocisteína, que está envolvido na formação de aproximadamente 25-35 proteínas (selenoproteínas) (FORDYCE, 2013; NATIONAL INSTITUTE OF HEALTH (NIH), 2018). Exemplos de selenoproteínas incluem a glutatona peroxidase (GPxs) (com função antioxidante, atuando na prevenção de cardiomiopatias e tireoide), iodotironinas desidases (associado ao hormônio tireoidiano), selenofosfato sintetase 2 (síntese do selenofosfato ativo doador de Se), selenoproteína15-kDa (SeP15) (proteína residente no retículo endoplasmático (RE) do tipo tiorredoxina), e selenoproteínas K; M; N(SeIN); P (SePP1); T, V, R(SeIR) e W (SeIW), proteínas que possuem inúmeras funções relacionadas à saúde humana, podendo atuar na mobilização do cálcio da musculatura inicial, prevenção de

câncer, sendo também associadas com a fertilidade masculina (FORDYCE, 2013; RAYMAN, 2012; REEVES et al., 2009; ULLAH et al., 2018).

Em um dos primeiros relatos de deficiência de Se em humanos, Combs (2001) estimou que aproximadamente 1 bilhão de pessoas apresentam deficiência de Se. Em humanos, a deficiência de Se pode está associada com declínio cognitivo em idosos (AKBARALY et al., 2007; SHAHAR et al., 2010), hipotireoidismo, redução da efetividade das células imunes em portadores de HIV e também está envolvido na minimização dos riscos de doenças crônicas não transmissíveis (e.g., câncer, doenças cardiovasculares e o diabetes *mellitus*) (FORDYCE, 2013; RAYMAN, 2012; YANG et al., 2015). Além dessas doenças mencionadas, a baixa ingestão de Se provoca doença de Keshan, (promovendo graus diferentes de insuficiência cardíaca) e doenças degenerativas (e.g., Kashin-Bech ocasionando o nanismo). Essas doenças decorrentes dos baixos níveis de Se no organismo ocorrem, principalmente, em algumas partes da China, o que está relacionado aos baixos teores de Se nos solos de algumas regiões. No entanto, essas doenças têm sido amenizadas com a suplementação de Se na população (FORDYCE, 2013; RAYMAN, 2012; YANG et al., 2015). Assim como na China, a ingestão média de Se na população da Finlândia também era baixa, porém, com a fertilização solo com Se, houve uma melhoria na transferência desse elemento do solo para toda cadeia alimentar (NATASHA et al., 2018).

Tratando-se do efeito benéfico do Se na minimização de doenças, Cominetti et al. (2012), avaliando o efeito do consumo diário de castanhas brasileiras ($58 \mu\text{g g}^{-1}$ de Se, alimento considerado uma excelente opção de fornecimento de Se) na redução de riscos de doenças cardiovasculares em mulheres obesas, por dois meses, concluíram que há uma relação positiva do consumo de castanhas ricas em Se com a redução dos riscos de doenças cardiovasculares. Esses autores relatam que a recomendação média de ingestão diária de Se é de $55 \mu\text{g dia}^{-1}$ para homens e mulheres e com isso, o enriquecimento de alimentos com o Se torna-se importante tendo em vista que os teores naturais nos solos brasileiros são de modo geral baixos.

Visando melhorar a qualidade nutricional das culturas, tem-se realizado a biofortificação de plantas de duas formas: por meio do melhoramento genético, buscando-se selecionar variedades que apresentem maiores quantidades de vitaminas e minerais (biofortificação genética) ou por meio da suplementação via adição de fertilizantes em solos pobres (biofortificação agrônômica) (LOPES et al., 2017; RAMOS, 2012; REIS et al., 2014). A utilização de ambas técnicas de biofortificação de plantas (Melhoramento genético +

agronômica) simultaneamente têm sido sugerida na literatura, sendo uma forma complementar e mais recomendada que a utilização de apenas uma técnica, uma vez que em solos onde os níveis de Se são baixos, não é suficiente apenas plantar espécies de plantas acumuladoras de Se (MALAGOLI et al., 2015)

No Brasil, com a preocupação de uma possível deficiência de Se na população, alguns estudos têm sido realizados para aumentar o teor do elemento nas culturas (BOLDRIN et al., 2012; BODRIN et al., 2013; LARA, 2016; MARTINEZ, 2013; RAMOS et al., 2012; REIS et al., 2018). Nesse contexto, vale ressaltar o grande avanço na legislação brasileira de fertilizantes, por meio da publicação da instrução normativa Nº 46, de 22 de novembro de 2016, que passou a regulamentar a adição de Se nos fertilizantes, exigindo, por exemplo, garantia mínima de 30 mg de Se por kg^{-1} de fertilizante portadores de macronutrientes, caso este nutriente seja declarado (MAPA, 2016). Tal iniciativa pode favorecer a melhoria do estado nutricional das culturas, podendo minimizar os problemas com a segurança alimentar. Adicionalmente, o acúmulo de Se nas partes comestíveis de plantas é um fator importante em relação à saúde humana e animal e depende do tipo de planta, teor e a forma do Se no solo (NATASHA et al., 2018).

Por fim, ressalta-se que os minerais são substâncias nutritivas indispensáveis ao organismo. Porém, como o organismo não pode fabricá-los, deve-se utilizar fontes externas, como suplementos e alimentos nutritivos, para assegurar uma ingestão adequada. Os alimentos naturais são as principais fontes de minerais, que se apresentam normalmente em formas mais facilmente assimiláveis, que já podem ser utilizadas pelo organismo diretamente.

2.3 O selênio e as plantas

A classificação de Se quanto a sua essencialidade para os vegetais é uma questão que vem sendo discutida. Contudo, pesquisadores como Pilon-Smits (2015) e Reis et al. (2018) classificam o Se como elemento benéfico, pois sua presença pode resultar em efeitos positivos, embora sua ausência não comprometa o ciclo de vida das plantas, conceito este mais aceito atualmente na literatura.

As concentrações de Se nos tecidos vegetais dependem das espécies de plantas, as quais podem ser classificadas em três grupos principais, com base nas concentrações de Se em seus tecidos: não acumuladoras ($<50 \text{ mg kg}^{-1}$), acumuladoras ($50\text{-}1000 \text{ mg kg}^{-1}$) e hiperacumuladoras ($1000\text{-}15000 \text{ mg kg}^{-1}$) (MAYLAND et al., 1989; SAHA; FAYIGA; SONON, 2017; SCHIAVON; PILON-SMITS, 2017; WINKEL et al., 2015).

As plantas acumulam Se do meio por vários processos que dependem da especiação de Se no solo. A presença de ânions competidores no solo, especialmente ânions como sulfato e fosfato, pode também afetar a absorção de Se pelas plantas (NATASHA et al., 2018). O selênio é quimicamente semelhante ao enxofre (S) (BROADLEY et al., 2012; HOPPE; PARKER, 1999; SCHIAVON; PILON-SMITS, 2017; WINKEL et al., 2015) e devido a isso, as formas disponíveis de Se para plantas tais como selenato (IV) e selenito (VI) são análogas as espécies químicas do S.

O selenato é absorvido pela planta via transportadores de sulfato (GUPTA; GUPTA, 2017). Com isso, a adição de S ao solo pode reduzir a absorção de Se pelas plantas. O selenito é transportado, provavelmente, por transportadores de fosfato (P) (SCHIAVON; PILON-SMITS, 2017; WINKEL et al., 2015), e por isso, também pode haver competição entre o Se e o P pela absorção das plantas (BROADLEY et al., 2012). Ressalta-se que o aumento na biodisponibilidade de Se no solo induzido por fosfato é mais provável que ocorra pela substituição de Se pelo P em sítios de sorção, aumentando assim a mobilidade e absorção de Se pelas plantas (BROADLEY et al., 2012; HOPPE; PARKER, 1999; NATASHA et al., 2018).

O Se é capaz de promover um reforço na capacidade das plantas de combater o estresse oxidativo causado pelos radicais livres de oxigênio, através da regulação do sistema antioxidante, podendo estimular o crescimento e a produção vegetal (PILON-SMITS, 2015), função similar à que ocorre no organismo humano. Porém, em concentrações mais altas de Se, o elemento pode induzir a peroxidação lipídica e levar à mortalidade celular (WU et al., 2016).

Feng e Wei (2012), abordando o efeito antioxidante do Se, relatam que possivelmente são três os mecanismos que diminuem os níveis de O_2^- nos vegetais, quando na presença de Se em concentrações adequadas. Primeiro, a dismutação espontânea de O_2^- em H_2O_2 (sem a catálise da enzima dismutase do superóxido-SOD) (CARTES et al., 2010). Segundo, compostos de Se podem atuar diretamente na extinção de O_2^- e OH. Terceiro, através da regulação das enzimas antioxidantes (e.g., SOD) (FENG; WEI; TU, 2013; PILON-SMITS, 2015).

A atividade da SOD pode ser influenciada em plantas expostas ao Se, em função do grau de estresse oxidativo da planta, doses de Se e estágio de desenvolvimento, ou seja, em níveis maiores de estresse oxidativo, estágios de desenvolvimento avançado e altas doses de Se, a atividade da SOD poderá ser maior (CARTES et al., 2010; SAHA; FAYIGA; SONON,

2017). A primeira enzima a atuar no ciclo do sistema antioxidante, em muitos casos, é a SOD que atua dismutando o superóxido (O_2^-) em peróxido de hidrogênio (H_2O_2), o qual pode ser convertido em água e oxigênio pela catalase (CAT). No ciclo ascorbato (ASA)–glutathione (GR), a ascorbato peroxidase (APX) converte o H_2O_2 em água, com o AsA como doador de elétrons (SAHA; FAYIGA; SONON, 2017; ZHANG et al., 2014).

Nesse contexto, Lara (2016), avaliando a biofortificação do trigo com Se, observou que o suprimento de Se no solo proporcionou o enriquecimento do grão de trigo, além de efeitos benéficos no metabolismo de carboidratos, antioxidantes e nitrogênio. Tratando-se de enzimas do sistema antioxidante, este autor observou que a enzima peroxidase do ascorbato (APX) aumentou sua atividade em plantas de trigo tratadas com selenato, indicando que o Se pode ter a capacidade de desintoxicar o tecido vegetal e influenciar positivamente na atividade da enzima. Resultado semelhante foi observado por Boldrin et al. (2016), ao avaliarem a enzima APX na presença do Se. Reis et al. (2018), estudando também o efeito do Se no sistema antioxidante do arroz, observaram esse aumento de atividade nas enzimas antioxidantes (CAT e SOD), sendo possível inferir que os radicais livres extremamente reativos podem ser neutralizados com a ajuda de Se atuando nas enzimas.

2.4 Teor e disponibilidade de selênio em solos

Embora o material de origem seja o controle primário sobre o teor de Se nos solos, a biodisponibilidade de Se (fração disponível para ser absorvido pelas plantas ou animais) é determinada por parâmetros biofísico-químicos (LOPES et al., 2017). Estes parâmetros incluem o pH, condições redox, a forma química ou especiação de Se, textura e mineralogia do solo, teor de matéria orgânica e presença de íons competitivos (FORDYCE, 2007; NATASHA et al., 2018; WINKEL et al., 2015).

De acordo com o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2009), os valores orientadores de Se para solos e para águas subterrâneas são de 5 mg kg^{-1} do peso seco e $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, para que estes não se tornem tóxicos para os humanos. Para a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2017) o valor de referência de qualidade (VRQ) - que representa a medida da concentração natural de elementos químicos em solos sem influência humana - é de $0,25 \text{ mg kg}^{-1}$ e o valor de intervenção agrícola (VI) é de 24 mg kg^{-1} de Se.

Estima-se que o teor médio mundial de Se apresenta variação de 0,05-1,5 mg kg⁻¹ (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007). Esses teores variam de acordo com o tipo de solo e com a riqueza em Se do material de origem, que poderá mudar de acordo com a região. Alguns estudos têm relatado altas concentrações de Se em diferentes áreas agrícolas no mundo. Por exemplo, Yuan et al. (2012), avaliando as concentrações de Se em solos chineses, relataram uma amplitude de 3,18-436 mg kg⁻¹ e teor médio de 40 mg kg⁻¹ de Se. Esses autores relataram maior concentração de Se (436 mg kg⁻¹) na região de Enshi, conhecida como a “Capital Mundial do Selênio”, onde a principal atividade que movimenta toda economia da província é a cadeia industrial do selênio (NATASHA et al. 2018).

De um modo geral, nas condições tropicais brasileiras, onde o intemperismo é mais intenso e, onde o solo é de origem de rochas sedimentares, espera-se um baixo teor de Se nesses solos assim como é descrito para outras regiões com características semelhantes no mundo (KABATA-PENDIAS, 2011). Deste modo, esses solos não apresentam a disponibilidade de Se suficiente para produzir plantas alimentícias e forrageiras com teores adequados do elemento. Conforme demonstram alguns estudos relatados na tabela 1, os teores de Se na grande maioria dos solos brasileiros são baixos (teores médios de Se variando de 0,08-0,25 mg kg⁻¹) (GABOS et al., 2014; MIRLEAN et al., 2018; SILVA JÚNIOR et al., 2017). Nos solos da região do Jequitinhonha, relatou-se média superior (1,09 mg kg⁻¹ de Se) em razão das condições desses solos, i.e., solos alcalinos e com baixo índice pluviométrico. Essa condição, entretanto, não representa aquela predominante nos solos utilizados na agricultura brasileira.

Silva Júnior et al. (2017), em levantamento dos teores de Se nos solos da região amazônica (avaliando solos dos Estados do Acre, Amapá, Amazonas, Roraima e Mato Grosso), verificaram teores médios de Se na camada superficial do solo (0-20 cm) variando de 0,144 a 0,476 mg kg⁻¹. Essa variação no teor pode ser classificada como “normal” (<0,5 mg kg⁻¹).

Dhilon e Dhilon (2014) classificaram os solos em três categorias em relação ao teor total no solo e possível bioacumulação em humanos via consumo alimentar: normal (<0,5 mg kg⁻¹), moderada toxicidade (0,5-2 mg kg⁻¹) e excessiva toxicidade (>2 mg kg⁻¹). Oldfield (1999) classificou os solos com conteúdo de Se maior que 5 mg kg⁻¹ como solos seleníferos, valor este superior às concentrações típicas de Se encontradas em solos brasileiros na camada superficial (0-20 cm) (Tabela 1). Conforme Mirlean et al. (2018), solos contendo menos que 0,5 mg kg⁻¹ de Se total são considerados deficientes.

Tabela 1- Teores de selênio em solos de diferentes países do mundo na camada de 0 a 20 cm

Países (região)	Número de amostras	Teores de Se (mg kg ⁻¹)		Referências
		Faixa	Média	
Bélgica	539	0,14-0,70	0,33	Termmerman et al. (2014)
Japão	180	0,05-2,80	0,51	Yamada et al. (2009)
Japão	22	0,20-1,00	0,50	Nakamaru et al. (2006)
China (Enshi)	14	3,18-436	40,0	Yuan et al. (2012)
China (Guangdong)	250	0,03-1,42	0,23	Zhang et al. (2008)
Escócia	144	0,12-0,88	0,43	Fordyce et al. (2010)
Espanha (Múrcia)	490	0,003-2,70	0,43	Pérez-Sirvent et al. (2010)
EUA (Califórnia)	50	0,015-0,43	0,05	Bradford et al. (1996)
EUA (Flórida)	445	0,01-4,62	0,25	Chen et al. (2014)
Brasil (São Paulo)	58	<0,08-1,61	0,19	Gabos et al. (2014)
Brasil (Jequitinhonha)	12	<0,30-5,97	1,09	Matos et al. (2017)
Brasil (Amazônia)	58	<0,06-0,62	0,25	Silva Júnior et al. (2017)
Brasil (Pampas)	57	0,01-0,21	0,08	Mirlean et al. (2018)

Fonte: Traduzido e adaptado de Lopes et al. (2017).

Neste sentido, pesquisas no Brasil envolvendo Se têm alertado para a importância de se conhecer o teor de selênio no solo e na planta, assim como entender os fenômenos que influenciam a transferência do elemento no sistema solo-planta-humanos, visando, com isso, aumentar os teores do elemento nos alimentos (BOLDRIN et al., 2012; BOLDRIN et al., 2013; LARA, 2016; RAMOS et al., 2012; SILVA JUNIOR et al., 2017). Assim, a adição de Se nos fertilizantes a serem aplicados no solo é uma estratégia interessante para aumentar a oferta de Se na alimentação da população brasileira, no entanto, para que este elemento esteja em maior quantidade nos produtos vegetais é importante entender as interações que ocorrem nos solos e que afetam a disponibilidade de Se para as plantas.

2.5 Biodisponibilidade e sorção de Se em solos

A biodisponibilidade de Se no solo não depende apenas da concentração total de Se no solo, mas varia também em função das formas de Se que estão predominantes no meio e dos processos que ocorrem como os fenômenos de interação aniônica, sorção e precipitação, fatores esses que afetam a mobilidade do Se no solo (LOPES et al., 2017). Esses processos dependem de diferentes fatores do solo, como pH (FORDYCE, 2013), condições redox, matéria orgânica, textura, condições biológicas e microbianas, teor total de Se (NATASHA et

al., 2018; SAHA et al., 2017; WINKEL et al., 2015) e da presença de ânions competidores, como o sulfato e o fosfato (GONZALEZ-MORALES et al., 2017; NAKAMARU; TAGAMI; UCHIDA, 2006).

As reações, em combinação ou isoladamente, afetam o destino e o comportamento de Se no solo. Portanto, é essencial levar em conta a espécie química de Se para compreender os fatores que governam a biodisponibilidade do elemento no solo e, conseqüentemente, a sua influência sobre a transferência deste ao longo da cadeia alimentar. Dentre os mecanismos que afetam a disponibilidade de Se para as plantas, a adsorção é um dos processos químicos mais importantes nos solos, sendo também um dos processos primários que afetam o transporte de nutrientes e contaminantes em solos (SPARKS, 2003).

A adsorção pode incluir a remoção de moléculas do soluto (uma substância dissolvida em um solvente), a partir da solução e do solvente (fase contínua de uma solução, onde o soluto está dissolvido) a partir de superfície sólida, e a ligação da molécula de soluto à superfície. Adsorção, precipitação e polimerização são todos exemplos de sorção, um termo geral utilizado quando o mecanismo de retenção numa superfície não é conhecido (SPARKS, 2003).

Dentre os elementos presentes no solo, tratando-se do elemento Se especificamente, tem-se observado que sua adsorção possui diferentes tipos, tanto em função da superfície de adsorção como da espécie química do Se. Nesse contexto, o selenito (SeIV) tem mostrado uma forte tendência em formar complexo de esfera interna, enquanto que o selenato (SeVI) tende a formar, preferencialmente, complexo de esfera externa, apresentando uma molécula de água entre o anión e a superfície adsorvente (ARAÚJO, 2016; MARTINEZ et al., 2012; SPARKS, 2003). No entanto, tem-se observado que o Se(VI) também pode formar complexo de esfera interna, dependendo do solvente e de alguns fatores, como a concentração da solução eletrolítica e o pH (MARTINEZ et al., 2012). Adicionalmente, o Se(VI) é mais solúvel e disponível, comparado ao Se(IV). Isso é devido à alta adsorção de Se(IV) em diferentes constituintes do solo, especialmente em argilas e óxidos de Fe, comparado a Se(VI) (MAYLAND et al., 1989).

Lessa et al. (2016), avaliando a adsorção e dessorção de selênio em solos cultivados e não cultivados do Cerrado, verificaram que os solos não cultivados apresentam maior capacidade máxima de adsorção de Se (CMA-Se variando de 8,06 a 17,86 mg kg⁻¹) em relação aos solos cultivados, fato esse explicado pela ocupação de partes dos sítios sortivos

por ânions, principalmente pela adição de fertilizantes fosfatados, enfatizando a importância da adubação fosfatada na contribuição da biodisponibilidade de Se.

A adição de Se nos solos via fertilizantes visando aumentar a concentração desse elemento nas culturas agrícolas é de grande relevância, sendo, portanto, possível estratégia para aumentar a ingestão natural de Se pela população brasileira por meio da ingestão dos alimentos produzidos. Contudo, para ter sucesso nessa prática, vários estudos visando compreender o comportamento sortivo do Se nos solos são requeridos, os quais auxiliarão na definição de doses seguras a serem adicionadas nos fertilizantes (LOPES et al., 2017), já que o limite entre a essencialidade e a toxidez de Se no organismo vivo é bastante estreito (LENZ, 2012). Evitando também o desperdício na utilização de fertilizantes enriquecidos com Se, garantindo a sustentabilidade do elemento para gerações futuras, tendo em vista que o Se é um recurso não renovável com grande importância para saúde humana e animal (HAUG et al., 2007).

2.6 Efeito da adição de fósforo e do enxofre na sorção de Se

No processo de absorção de nutrientes, apesar de haver certa especificidade e seletividade, pode ocorrer competição iônica, podendo ser sinérgica, quando um íon auxilia a absorção de outro, ou antagônica, quando a absorção de um íon é prejudicada pela presença de outro. Neste contexto, ressalta-se que os transportadores iônicos raramente são específicos e os íons podem competir diretamente pelo transporte. Essa competição é influenciada pela propriedade do próprio transporte, pela concentração dos íons na solução e pela característica do próprio íon (e.g., valência, raio iônico) (MARSCHNER, 2012)

Com relação à disponibilidade de ânions, sabe-se que a interação entre ânions pode influenciar na adsorção que ocorre em óxidos (óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos). Em geral, a extensão desta interação depende da afinidade destes com a superfície, a concentração relativa, a alteração no potencial de superfície sobre a adsorção e o pH. Os ânions com uma elevada afinidade com os óxidos, como o fosfato, diminuem a adsorção de ânions inorgânicos com uma afinidade igual ou inferior, tal como arsenato, molibdato, selenato e sulfato, ao longo de uma ampla faixa de pH (GOH e LIM, 2004).

O efeito de preenchimento de sítios de adsorção pelo fosfato foi observado por Nakamaru, Tagami e Uchida (2006), ao avaliarem o a influência da adição de fósforo na dessorção de Se em 22 solos agrícolas do Japão. Esses autores verificaram que o coeficiente de distribuição (K_d) do Se (expresso pela a relação entre a concentração do elemento retido no

solo e sua concentração na solução) foram diminuídos com a adição de fosfato, sugerindo que a dessorção de Se em solos japoneses ocorre pela adição de P, principalmente via fertilizantes, aumentando a disponibilidade de Se no solo e conseqüentemente a sua biodisponibilidade.

Ramos et al. (2011), avaliando o efeito da aplicação de Se nas formas de selenato e selenito de sódio em cultivares de alface nos teores de macro e micronutrientes, observaram que a aplicação de selenato aumentou os teores de S em todas cultivares de alface. Já, os teores de P na parte aérea foram reduzidos pela aplicação de selenito, mostrando uma possível inibição competitiva do selenito pela absorção de P.

O efeito do P na diminuição da sorção de Se tem sido documentado na literatura mundial (ALTANSUVD et al., 2014; NAKAMARU; TAGAMI; UCHIDA, 2006; NAKAMARU; SEKINE, 2008). Altansuvd et al. (2014), avaliando o efeito da fertilização fosfatada a longo prazo na transferência de Se para as culturas, observaram que os teores totais de Se nas plantas e no solo correlacionaram-se com o P disponível, evidenciando que a adubação fosfatada a longo prazo contribui para o aumento de absorção de Se pelos cultivos.

Nesse mesmo sentido de interação aniônica, tratando-se, porém do S, Gonzalez-Moralez et al. (2017) também relatam o efeito benéfico do nutriente (baixas concentrações) na acumulação de Se pelas plantas, desde que o manejo agrônômico de S-Se-P seja realizado de forma adequada para proporcionar o acúmulo de Se e não ocorrer competição pelos sítios de absorção/adsorção. No entanto, Lee, Woodard e Doolittle (2011), estudando o efeito da adubação fosfatada e sulfatada na absorção de Se pelo trigo em áreas de média e alta concentração de Se nos Estados Unidos, utilizando superfosfato triplo como fonte de P (doses 0 a 188 kg ha⁻¹ de P) e gesso como fonte de S (doses 0 a 80 kg ha⁻¹ de S), verificaram que aplicações de P e S diminuíram a concentração de Se nos grãos. Esses autores justificaram que pode ter ocorrido o efeito de diluição, pois o rendimento do tratamento controle foi significativamente menor do que na aplicação de P e o aumento de biomassa pode ter diminuído a concentração de Se no grão.

Em face da reconhecida ocorrência de competição do fosfato e sulfato com Se por sítios de adsorção do solo e sabendo-se que a interação entre eles influencia a disponibilidade de Se para toda cadeia alimentar, torna-se necessário, então, a realização do presente estudo, o qual visa avaliar o efeito da adição de doses de P e S sobre a dessorção de Se em solos brasileiros. Além disso, o Se pode participar de várias interações no ambiente e seu comportamento de sortivo pode diferir entre solos, onde o manejo do solo ou os sistemas de produção são diferentes, principalmente nos solos utilizados na agricultura brasileira, os quais

recebem elevadas quantidades de P e S. Portanto, pesquisas locais avaliando variáveis que podem alterar o comportamento do Se em um determinado ambiente precisam ser fomentadas para que o efeito dos ânions fosfato e sulfato sobre a disponibilidade de Se seja melhor compreendido.

3 CONSIDERAÇÕES GERAIS

A maioria dos estudos avaliando a sorção de Se em solos brasileiros avaliaram apenas o comportamento do elemento de forma isolada. Porém, para entender a biodisponibilidade e reações de Se nestes solos é importante entender também as interações que ocorrem entre o Se e outros elementos para refletir a situação real de condições de manejo de solos em agroecossistemas, pois a disponibilidade do Se no solo não depende única e exclusivamente do teor total do elemento nesse meio, mas de uma série de fatores e processos (tais como espécie de Se, condições redox, pH e presença de ânions competitivos) que ocorrem no solos de forma dinâmica e influenciam na transferência do Se do solo para as plantas.

Informações nesse contexto são ainda deficientes, sendo necessário construir um banco de dados sobre o comportamento do elemento em termos de retenção em solos brasileiros. Portanto, características dos solos que afetam a disponibilidade, como as reações de sorção-dessorção com coloides minerais e orgânicos e interações com outros elementos (e.g., S e P) precisa ser bem entendida. Tal conhecimento pode auxiliar a estabelecer as formas e doses de Se a serem adicionadas nos fertilizantes como uma maneira de melhorar o consumo de Se pela população e animais em solos pobres em Se através do aumento da disponibilidade do elemento no solo e conseqüentemente nos alimentos.

Dessa forma, esse estudo visa entender o efeito da interação dos ânions P e S na disponibilidade de Se possibilitando obter informações úteis a respeito do comportamento sortivo de selênio, principalmente nos solos utilizados pela agricultura brasileira. Este fato é relevante nesses agroecossistemas, particularmente, para solos tropicais, tendo em conta que estes solos geralmente recebem elevadas quantidades de fosfato e sulfato, que vêm do sistema de produção agrícolas, sendo estes aplicados em solos como fertilizantes e gesso.

REFERÊNCIAS

- AKBARALY, T.N. et al. Plasma selenium over time and cognitive decline in the elderly. **Epidemiology**, v. 18, n. 1, p. 52-8, Jan. 2007.
- ALTANSUVD, J. et al. Effect of long-term phosphorus fertilization on soil Se and transfer of soil Se to crops in northern Japan. **Chemosphere**, Abashiri, v. 107, p. 7–12, Feb. 2014.
- ARAÚJO, A. M; **Comportamento sortivo de selênio em solos do bioma cerrado: efeito da força iônica e do cultivo do solo**. 2016. 83p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2016.
- BIEMELT, S.; KEETMAN, U.; ALBRECHT, G. Re-aeration following hypoxia or anoxia leads to activation of the antioxidative defense system in roots of wheat seedlings. **Plant Physiology**, Berlin, v. 116, n. 2, p. 651-658, Apr. 1998.
- BOLDRIN, P. F. et al. Selenato e selenito na produção e biofortificação agronômica com selênio em arroz. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Lavras, v. 47, n. 6, p. 831–837, Jun. 2012.
- BOLDRIN, P. F. et al. Soil and foliar application of selenium in rice biofortification. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 31, n. 2, p. 238–244, Jun. 2013.
- BOLDRIN, P. F. et al. Selenium promotes sulfur accumulation and plant growth in wheat (*Triticum aestivum*). **Physiologia Plantarum**, Sweden, v. 158, p. 80–91, Mar. 2016.
- BRADFORD, G. R. et al. **Background concentrations of trace and major elements in California soils**. Riverside: Kearney Foundation Special Report, University of California, 1996. 32 p.
- BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. **Regras para análise de sementes**. 1. ed. Brasília: Mapa/ACS, 2009. 398 p.
- BROADLEY, M. et al. Beneficial elements. In: MARSCHNER'S. **Mineral Nutrition of Higher Plants**. Australia: 3. rd ed, 2012. Cap. 8, p. 263-268.
- CAKMAK, I.; STRBAC, D.; MARSCHNER, H. Activities of hydrogen peroxide-scavenging enzymes in germinating wheat seeds. **Journal of Experimental Botany**, Oxford, v. 44, n. 258, p. 127-132, Jan. 1993.
- CARTES, P. et al. Selenium improves the antioxidant ability against aluminium-induced oxidative stress in ryegrass roots. **Annals of Applied Biology**, Warwick, v. 156, n. 2, p. 297-307, Oct. 2010.
- CHEN, M. et al. Baseline concentrations of 15 trace elements in Florida surface soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 28, n. 4, p. 1173-1181, Aug. 1999.
- COMBS, G.F. Selenium in global food systems. **British Journal of Nutrition**, Ithaca, v. 85, p. 517-547, Oct. 2001.
- COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO: **Referente ao Relatório à Diretoria nº 068/2016/E, de 21.11.2016 – Processo 95/2012/310 E. Diário Oficial Estado**

de São Paulo Caderno Executivo I (Poder Executivo, Seção I), edição nº126 (219) do dia 24/11/2016 Páginas: 55 e 56. Disponível em:< <http://www.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/11/2014/12/DD-256-2016-E-Valores-Orientadores-Dioxinas-e-Furanos-2016-intranet.pdf>> Acesso em: 10 Fev. 2017.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE: **Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009, publicado no DOU nº 249**, de 30/12/2009, págs. 81-84. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res09/res42009.pdf>> Acesso em: 05 Ago. 2016.

COMINETTI, C.; COZZOLINO, S. M. F. **Funções Plenamente reconhecidas de nutrientes: Selênio**. 2. ed. São Paulo: Força-tarefa alimentos fortificados e suplementos comitê de nutrição, ILSI Brasil, 2017. 24 p.

COMINETTI, C. et al. Brazilian nut consumption improves selenium status and glutathione peroxidase activity and reduces atherogenic risk in obese women. **Nutrition Research**. New York, v. 32, p. 403-407, May. 2012.

DEVELOPMENT INITIATIVE. **Global Nutrition Report 2017: Nourishing the SDGS. Bristol, UK: Development Initiatives**. United Kingdom: Development Initiatives Poverty Research Ltd, 2017. 115 p.

DHILLON, K.S.; DHILLON, S.K. Development and mapping of seleniferous soils in northwestern India. **Chemosphere**, Punjab, v. 99, p. 56-63, Sep. 2014.

EL-RAMADY, H. R. et al. Selenium and nano-selenium in agroecosystems. **Environmental Chemistry Letters**, Kafr El-Sheikh, v. 12, n. 4, p. 495-510, Dec. 2014.

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

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF UNITED NATIONS-FAO. **Brazil and FAO: Partnering to achieve resilience and food and nutrition security**. Disponível em: < <http://www.fao.org/3/a-ax274e.pdf>> Acesso em: 01 Fev. 2018.

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

FENG, R.; WEI, C.; TU, S. The roles of selenium in protecting plants against abiotic stresses. **Environmental and Experimental Botany**, Elmsford, v. 87, p. 58-68, Mar. 2013.

FENG, R.W.; WEI, C. Y. Antioxidative mechanisms on selenium accumulation in *Pteris vittata* a potential selenium phytoremediation plant. **Plant, Soil and Environment**, Tianjin, v. 58, n. 3, p. 105-110, May. 2012.

FORDYCE, F. Selenium geochemistry and health. **Ambio**, Edinburgh, v. 36, n. 6, p. 94-97, Feb. 2007.

FORDYCE, F.M. Selenium Deficiency and Toxicity in the Environment, In: OLLE SELINUS, (Ed.). **Essentials of Medical Geology**, Dordrecht: Springer, 2013. Cap. 16, p. 375-416.

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**, Edinburgh, v. 408, n. 1, p. 5295-5305, Aug. 2010.

GABOS, M. B.; ALLEONI, L. R. F.; ABREU, C. A. Background levels of selenium in some selected Brazilian tropical soils. **Journal of Geochemical Exploration**, Piracicaba, v. 145, n. 5, p. 35-39, May. 2014.

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

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

GONZALEZ-MORALES, S. et al. Selenium and sulfur to produce *Allium* functional crops. **Molecules**, Saltillo, v. 558, n. 1, p. 1-22, Mar. 2017.

GUPTA, M.; GUPTA, S. An overview of selenium uptake, metabolism, and toxicity in plants. **Frontiers in Plant Science**, New Delhi, v. 7, n. 2074, p. 1-14, Jan. 2017.

HOPPER, J; PARKER, D. Plant availability of selenite and selenate as influenced by the competing ions phosphate and sulfate. **Plant and Soil**, Riverside, v. 210, n. 2, p. 199-207, Mar. 1999.

KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A. B. **Trace elements from soil to human**. London: Springer, 2007. 561 p.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**. 4th ed. London: Taylor and Francis Group, 2011. 505 p.

LARA, T. S. **Biofortificação agronômica com selênio e alterações metabólicas em trigo**. 2016. 119p. Tese (Doutorado em Agronomia-Fisiologia Vegetal)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2016.

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

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

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

LOPES, G. et al. Review Selenium behavior in the soil environment and its implication for human health. **Ciência e agrotecnologia**, Lavras, v. 41, n. 6, p. 605-615, Nov./Dec. 2017.

MALAVOLTA, E. **Elementos de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Ed. Agronômica Ceres, 1980. 212 p.

MALAVOLTA, E. **Manual de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Ed. Agronômica Ceres, p. 396-401, 2006.

- MALAGOLI, M. et al. Effects of selenium biofortification on crop nutritional quality. **Frontiers in Plant Science**, Padova, v. 6, n. 280, p. 1-5, Apr. 2015.
- MATOS, R. P. et al. Correlation between the natural levels of selenium and soil physicochemical characteristics from the Jequitinhonha Valley (MG), Brazil. **Journal of Geochemical Exploration**, Belo Horizonte, v. 172, n. 1, p. 195-202, Nov. 2017.
- MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (MAPA). **Instrução Normativa Nº 46, de 22 de Novembro de 2016**. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/vegetal/Fertilizantes/Legisla%C3%A7%C3%A3o%20fertilizantes/IN%2046%20de%2022-11-2016%20Fert%20Minerais%20-20DOU%207-12-16.pdf> Acesso em : 02 Fev. 2017.
- MARTINEZ, R. A.S. **Biofortificação agrônômica da soja com selênio**. 2013. 114p. Tese (Doutorado em Agronomia/Fitotecnia, área de concentração Produção Vegetal)- Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.
- MARSCHNER, P. **Mineral nutrition of higher plants**. 3. ed. Australia: Elsevier, 2012. 651 p.
- MAYLAND, H. et al. Selenium in seleniferous environments. In: JACOBS, L. W. (ed) **Selenium in agriculture and the environment**, SSSA Spec. Publ. 23, Madison, 15-50, 1989.
- MCKEAGUE, J. A. **Manual on soil sampling and methods of analysis**. Ottawa: Canadian Society of Soil Science, 1978. 212 p.
- MELO, V. F. et al. Características dos óxidos de ferro e de alumínio de diferentes classes de solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, n. 1, p. 19-32, Set. 2001.
- MIRLEAN, N. et al. Selenium deficiency in subtropical littoral pampas: environmental and dietary aspects. **Environmental Geochemistry and Health**, Nizhny Novgorod, v. 40, p. 1-14, Apr. 2018.
- MINERALOGY DATABASE. **Minerals arranged by X-Ray powder diffraction**. Disponível em: <<http://webmineral.com/MySQL/xray.php#.VriAAI-cFM>>. Acesso em : 02 Fev. 2017.
- NAKAMARU, Y. M; SEKINE, K. Sorption behavior of selenium and antimony in soils as a function of phosphate ion concentration. **Soil Science and Plant Nutrition**, Hokkaido, v. 54, p. 332-341, Dec. 2008.
- NAKAMARU, Y.; TAGAMI, K.; UCHIDA, S. Effect of phosphate addition on the sorption-desorption reaction of selenium in Japanese agricultural soils. **Chemosphere**, Oxford, v. 63, n. 1, p. 109-115, Jan. 2006.
- NAKANO, Y.; ASADA, K. Hydrogen peroxide is scavenged by ascorbate specific peroxidase in spinach chloroplasts. **Plant and Cell Physiology**, Kyoto, v. 22, n. 5, p. 867-880, Jun. 1981.

NATIONAL INSTITUTES OF HEALTH (NIH). Office of Dietary Supplements. **Selenium: Fact Sheet for Health Professionals**. Disponível em: <<https://ods.od.nih.gov/factsheets/Selenium-HealthProfessional/#h3>>. Acesso em; 22 Mar. 2018.

NATASHA; et al. A critical review of selenium biogeochemical behavior in soil-plant system with an inference to human health. **Environmental Pollution**, Vehari, v. 234, n. 1, p. 915-934, Dec. 2018.

NOVAIS, R. F. et al. Fósforo. In: **Fertilidade do solo**. Viçosa: SBCS, 2007. Cap. 8, p. 480-520.

OLDFIELD, J. Selenium world atlas. In: **Selenium-tellurium Development Association**. Belgium: Selenium-Tellurium Development Association, 1999. p. 83.

PÉREZ-SIRVENT, C. et al. Selenium content in soils from Murcia (SE, Spain). **Journal of Geochemical Exploration**, Murcia, v. 107, n. 1, p. 100-109, Oct. 2010.

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

SAHA, U.; FAYIGA, A.; SONON, L. Selenium in the Soil-Plant Environment: A Review. **International Journal of Applied Agricultural Sciences**, Athens, v. 3, n. 1, p. 1-18, Jan. 2017.

SCHIAVON, M.; PILON-SMITS, E. A. H. The fascinating facets of plant selenium accumulation – biochemistry, physiology, evolution and ecology. **New Phytologist**, Fort Collins, 213, 1582–1596, Oct. 2017.

SHAHAR A, et al. Plasma selenium is positively related to performance in neurological tasks assessing coordination and motor speed. **Movement Disorders**, Bethesda, v. 25, n. 12, 1909-1915, Aug. 2010.

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

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

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

RAYMAN, M. P. Selenium and human health. **The Lancet**, Guildford, v. 379, n. 11, p. 1256-1268, Feb. 2012.

REEVES, M.A. et al. The human selenoproteome: recent insights into functions and regulation. **Cellular and Molecular Life Science**. Honolulu, v. 66, p. 2457–2478, Apr. 2009.

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

- REIS, A. R. dos. et al. Biofortificação agrônômica com selênio no Brasil como estratégia para aumentar a qualidade dos produtos agrícolas. **Brazilian Journal of Biosystems Engineering** São Paulo, v. 8, n. 2, p. 128-138, 2014.
- REIS, H. P.G. et al. Agronomic biofortification of upland rice with selenium and nitrogen and its relation to grain quality. **Journal of Cereal Science**, Tupã, v. 79, p. 508-515, Jan. 2018.
- SILVA JÚNIOR, E.C. et al. Natural variation of selenium in Brazil nuts and soils from the Amazon region. **Chemosphere**, Lavras, v. 188, p. 650-658, Sep. 2017.
- TERMMERMAN, L. D. et al. Selenium content of Belgian cultivated soils and its uptake by field crops and vegetables. **Science of the Total Environment**, Tervuren, v. 468-469, p.77-82, Aug. 2014.
- ULLAH, H. et al. Developmental selenium exposure and health risk in daily foodstuffs: A systematic review and meta-analysis. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, Hefei, v. 149, p. 291–306, Dec. 2018.
- USGS, 2018. United States Geological Survey. **Selenium Statistics and Information**. Disponível em: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/selenium/mcs-2018-selen.pdf>.
- VETTORI, L. **Métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: Escritório de Pedologia e Fertilidade de Solos, 1969. 34p.
- WINKEL, L.H. et al. Selenium cycling across soil-plant-atmosphere interfaces: a critical review. **Nutrients**, Zurich, v. 7, p. 4199-4239, May. 2015.
- WU, Z. et al. Indications of selenium protection against cadmium and lead toxicity in oilseed rape (*Brassica napus* L.). **Frontiers in Plant Science**, Hefei, v. 7, n. 1875, p. 1-10, Dec. 2016.
- YAMADA, H. et al. Total selenium content of agricultural soils in Japan. **Soil Science and Plant Nutrition**, Kyoto, v. 55, p. 616-622, May. 2009.
- YANG, L. et al. Selenium and Iodine Levels in Subjects with Kashin-Beck Disease: a Meta-analysis. **Biological Trace Element Res**, Shaanxi, v.170, p. 43–54, Aug. 2015.
- YUAN, L. et al. Selenium in Plants and Soils, and Selenosis in Enshi, China: Implications for Selenium Biofortification, **Phytoremediation and Biofortification**, Enshi, Springer, p. 7-31, 2012.
- ZHANG, M. et al. Selenium uptake, dynamic changes in selenium content and its influence on photosynthesis and chlorophyll fluorescence in rice (*Oryza sativa* L.). **Environmental and Experimental Botany**, Guangzhou, v. 107, p. 39-45, Apr. 2014.
- ZHANG, H. H. et al. Spatial distributions and potential risk analysis of total soil selenium in Guangdong Province, China. **Journal of Environmental Quality**, Guangdong, v. 37, n. 3, p. 780-787, May. 2008.

SEGUNDA PARTE-ARTIGO**ARTIGO 1:
PHOSPHORUS AND SULFUR ADDITION AFFECTS SELENATE AND SELENITE
AVAILABILITIES IN OXIDIC SOILS**

(Manuscrito submetido para revista Chemosphere)*

Maria Jéssica Vieira dos Santos^a, Josimar Henrique de Lima Lessa^a, Guilherme Lopes^a, Luiz Roberto Guimarães Guilherme^a, Jéssica Francisco Raymundo^a, Mateus Bilisário de Assis^a

a Department of Soil Science, Federal University of Lavras, Lavras, Minas Gerais, 37200-000, Brazil, mariajessicaagro@gmail.com, josimar.lessa.solos@gmail.com, guilherme.lobes@dcs.ufla.br, guilherm@dcs.ufla.br, jessicafrancisco96@hotmail.com, mateus.b.assis@gmail.com

*Elaborado conforme normas do periódico

ABSTRACT

46

47 Selenium (Se) is an essential element for animals and humans and can reach
48 humans by plants cultivated in soils with adequate amounts of Se. However, Se
49 availability on soils depends on many factors and can be affected by additions of
50 other anions, such as phosphate and sulfate. This study aimed to evaluate selenate
51 (SeVI) and selenite (SeIV) adsorption and the effect of adding phosphate and sulfate
52 on Se desorption in oxidic soils with different physicochemical properties. Initially,
53 both Se species (selenate and selenite) were reacted with the studied soils (very
54 clayey, clayey, and sandy clay loam soils) at increasing concentrations of Se (0, 1, 2,
55 and 4 mg L⁻¹ for selenate and 0, 4, 8, and 16 mg L⁻¹ for selenite), added as sodium
56 salts. Then, desorption was carried out using the remaining material, to which we
57 added solutions containing five different concentrations of P (0, 2.18, 4.36, 10.90,
58 and 21.90 mg L⁻¹) or S (0, 3.75, 7.5, 15, and 30 mg L⁻¹), added as monobasic sodium
59 phosphate (NaH₂PO₄) and sodium sulfate (Na₂SO₄), respectively. Se adsorption
60 varied as a function of Se speciation (selenate or selenite), Se doses, and soil
61 texture, with selenite (SeIV) being much more adsorbed than selenate (SeVI). In
62 general, Se desorbed amounts increased upon increasing the additions of P and S.
63 SeVI desorption was more affected by P and S in the soils with high clay
64 percentages, while Se was released in higher amounts in the sandy clay loam soil,
65 which can be attributed to the lower SeVI adsorbed amounts found for this soil
66 (sandy clay loam soil). This study concluded that the P can release Se previously
67 adsorbed on soils when Se is present as SeIV, while both P and, to a higher extend,
68 S may release Se retained in soils in the form of SeVI.

69

70 **Keywords:** Anions competition. Selenium sorption. Se availability.

71 **1 INTRODUCTION**

72

73

74

75

76

77

78

79

80

81

82

83

84

85

86

87

88

89

90

91

92

93

94

95

96

97

98

99

100

101

102

103

104

Selenium is an essential element and it plays an important role in the human and animal organism, acting against diseases such as cancer, malnutrition, and cardiovascular disorders (Cominetti et al., 2017; National Institutes of Health (NIH) of United States, 2018; Schomburg, 2017). In addition, the literature has shown that adequate nutrition with Se alleviates diseases linked to the thyroid hormone, thus improving the human-antioxidant system (Cominetti et al., 2017; NIH, 2018).

Knowing the importance of Se for animals and humans, plants play a relevant role to include Se in the food chain. Plants may absorb Se from inorganic forms that are predominant in the environment (selenate and/or selenite) and convert them into Se organic forms (selenomethionine and selenocysteine) (Gonzalez-Morales et al., 2017; Natasha et al., 2018), which have high bioavailability, being considered functional forms to be incorporated into human and animal organisms (Pilon-Smits and Quinn, 2010). It is known that Se levels in agricultural crops are strongly dependent of the Se contents in soils where crops are growing, and that Brazilian soils have low Se contents (Faria, 2009; Gabos et al., 2014; Matos et al., 2017).

Soil application of Se-carrying fertilizers (agronomic biofortification) has shown to be a promising technique to increase Se contents in soils, and as a results, in the food crops and in the population (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007; Lopes et al., 2017; Reis et al., 2014). However, taking into account that the limit between the essentiality and toxicity for Se is very narrow and also the relevance of a sustainable use of limited Se resources (Haug et al., 2017), it is important to understand in details the Se adsorption/desorption reactions in soils with different physical-chemical characteristics before applying fertilizers containing Se (Lopes et al., 2017), especially in oxidic soils, which are prone to retain the anionic forms of Se. Selenium bioavailability in soils depends on various processes, such as sorption/desorption, precipitation/dissolution, and Se-ligand complex formation (Natasha et al., 2018). These processes depend on different soil factors as soil pH (Fordyce, 2007; Goh and Lim, 2004), organic matter (Li et al., 2017), soil texture (Araujo, 2015; Lessa et al., 2016; Matos et al., 2017; Wang et al., 2017), biological and microbial conditions (Di Gregorio et al., 2006), Se contents (Gabos et al., 2014; Matos et al., 2017; Saha et al., 2017; Stroud et al., 2010; Winkel et al., 2015), and the presence of competing

105 anions such as sulfate and phosphate (Gonzalez-Morales et al., 2017; Liu et al.,
106 2015; Nakamaru, Tagami, and Uchida 2006; Zhang et al., 2017).

107 Interactions between the anionic forms of Se- selenate and selenite - and the
108 soil are affected by other anions, such as phosphate, sulfate, and silicate (Sparks,
109 2003; Sposito, 2008; Zhang et al., 2017). In general, the presence of anions that are
110 strongly bound to Fe and Al oxides, such as phosphate, decrease the adsorption of
111 other anions such as arsenate, selenite, molybdate, selenate, and sulfate, in a wide
112 range of pH (Goh and Lim, 2004; Sposito, 2008). The effect of phosphate addition on
113 selenium desorption from soils was verified by Nakamaru, Tagami, and Uchida
114 (2006) in 22 soil samples from Japan. The authors showed that the presence of
115 phosphate caused higher Se desorption, which enhanced Se availability in the soils.
116 Moreover, the nutrient sulphur (as sulfate) may also change Se adsorption capacity
117 of different soils, which depend mainly of the soil characteristics and the Se species
118 added (selenate or selenite).

119 Thus and taking into consideration that agronomic biofortification can be an
120 efficient strategy to improve the Se intake in countries where Se contents in soils are
121 low, such as in Brazil, basic studies, involving the proof-of-concept, assessing Se
122 availability and/or desorption following the addition of phosphorus and sulphur in
123 Brazilian soils are of great relevance. It has to be stated that little is known about Se
124 behavior in Brazilian tropical soils, in terms of adsorption/desorption reactions,
125 especially regarding how Se behaves after applications of P and S, which are
126 nutrients highly applied in these soils through phosphate fertilizers and agricultural
127 gypsum, respectively.

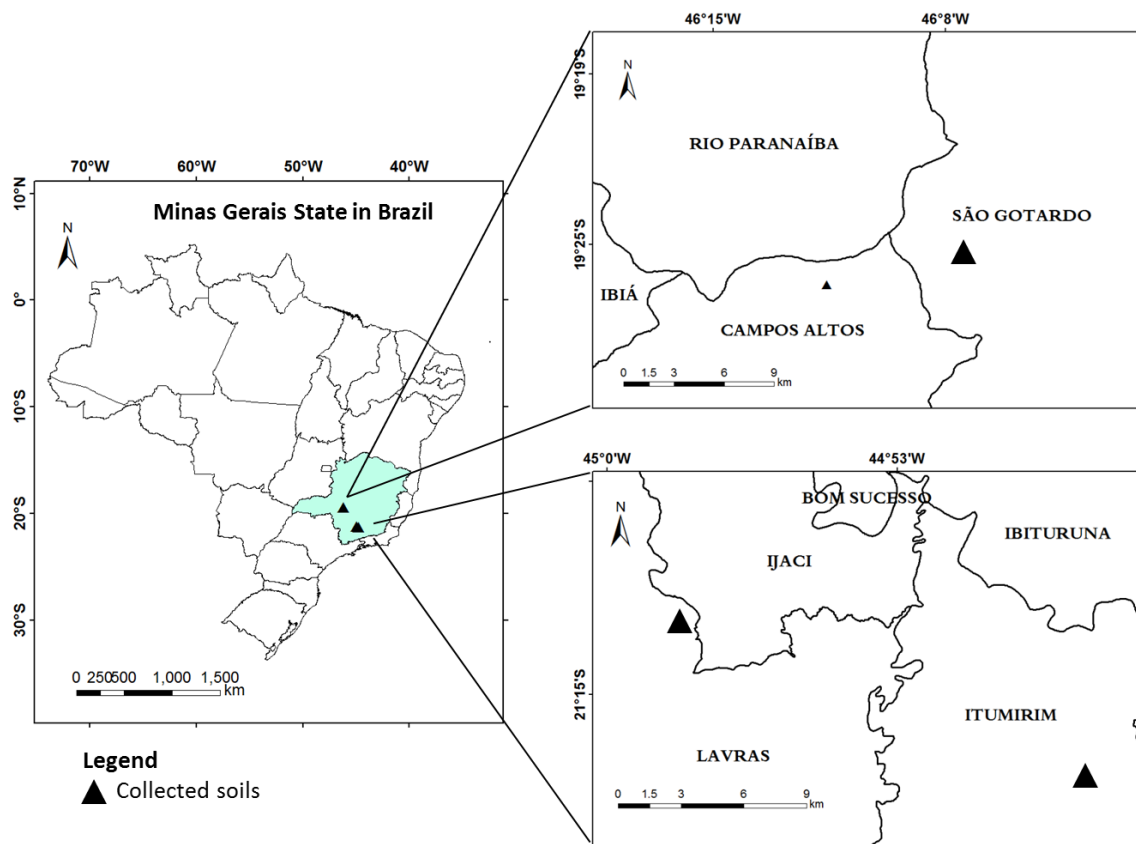
128 Therefore, this study aimed to evaluate the adsorption of selenate (SeVI) and
129 selenite (SeIV) on soils, assessing the effect of phosphorus and sulphur addition on
130 Se mobility/release in oxidic soils with different physicochemical properties. With that,
131 we hope to contribute for a better management of soil-applied Se-carrying fertilizers,
132 which is especially relevant in tropical agroecosystems.

133 **2. MATERIALS AND METHODS**

134 **2.1 Soil samples characterization**

135

136 Soil samples of the present study were collected in the municipalities of Lavras
 137 (very clayey), Itumirim (sandy clay loam), and São Gotardo (clayey), all in the state of
 138 Minas Gerais, Brazil (Figure 1). The locations where the soils were sampled are
 139 approximately 250, 264, and 306 km far away from Belo Horizonte, the capital of the
 140 Minas Gerais state. Soil samples from the three sites were collected in native areas
 141 (uncultivated soils) from 0 to 20 cm depth and their physicochemical properties are
 142 presented in Table 1 and were determined according to Brazilian Company of
 143 Agricultural Research (Embrapa, 1997).



144

145

Figure 1 Location where the soils were collected in Minas Gerais state, Brazil.

146 Table 1 Geographic coordinates and physicochemical properties of the studied soil samples.

Soil Samples	Latitude	Longitude	pH in whater	P	S	K	Fe	Zn	Mn	Cu	B
----- mg dm ⁻³ -----											
Sandy Clay Loam (A)	70S 43' 01"	58W 39' 11"	5.3	0.40	5.79	60.6	35.45	0.61	3.5	0.64	0.08
Clayey (B)	19S 26' 18"	46W 11' 21"	5.5	1.42	7.03	23.4	61.77	1.33	2.59	1.39	0.19
Very clayey (C)	21S 13' 39"	44W 58' 02"	4.6	1.81	13.41	61.9	171.29	1.30	6.58	1.73	0.16
Soil Samples	Ca ²⁺	Mg ²⁺	CEC	Al ³⁺	H+Al	SOM	Fe _{AO} ^a	Fe _{DCB} ^a	Clay	Silt	Sand
----- cmol _c dm ⁻³ -----						----- g kg ⁻¹ -----					
Sandy Clay Loam (A)	0.42	0.18	2.9	0.31	2.15	13.5	0.54	4.66	230	60	710
Clayey (B)	0.3	0.1	8.7	0.3	5.64	44.5	2.21	45.72	490	210	300
Very clayey (C)	0.45	0.28	12.5	1.18	11.62	32.7	2.06	11.06	610	110	280

147 ^aCrystalline and amorphous forms of Fe after extraction with ammonium oxalate (AO) and dithionite-citrate-bicarbonate (DCB), according to
 148 Mehra and Jackson (1960) and Schwertmannu (1973), respectively. Other soil properties determined according to Brazilian Company of
 149 Agricultural Research (Embrapa, 1997). CEC is the cation exchange capacity at pH 7.0. SOM is organic matter of soil.

150

151 Soil particle distribution (soil texture) analysis was performed using NaOH as
 152 the dispersing agent. The sand fraction was determined by sieving, being the
 153 determination of clay and silt fractions carried out by the hydrometer method. In the
 154 fertility chemical analyzes, the following attributes of the soils were determined: pH in
 155 water with a soil:water ratio of 1:2.5. Available contents of calcium (Ca), magnesium
 156 (Mg) and aluminum (Al), extracted with 1.0 mol L⁻¹ KCl solution, and the following
 157 available nutrients, phosphorus (P), potassium (K) and micronutrients (zinc (Zn), iron
 158 (Fe), manganese (Mn) and copper (Cu)), all nutrients extracted with Mehlich-I
 159 solution. For the measurements, Al was obtained by titration with NaOH. Ca, Mg, Zn,
 160 Fe, Mn and Cu were analyzed by atomic absorption spectrometry, while P and K
 161 were determined by colorimetry and flame photometry, respectively. Soil organic
 162 matter (OM) was measured with potassium dichromate ferrous sulfate titration. Sulfur
 163 (S) and boron (B) were determined by turbidimetry and colorimetry methods
 164 (curcumin method), respectively.

165 **2.2 Selenate (SeVI) and selenite (SeIV) adsorption on soils**

166

167 For the Se adsorption experiment, 2.0 g soil were weighed in triplicate in 50
 168 mL centrifuge tubes, to which we added 20 mL of the solutions containing Se at
 169 concentrations of 1, 2, and 4 mg L⁻¹ for SeVI (as Na₂SeO₄) and 4, 8, and 16 mg L⁻¹
 170 for SeIV(as Na₂SeO₃·5H₂O). Sodium Chlorite 15 mmol L⁻¹ was used as the
 171 background electrolyte solution and all solutions had been previously adjusted to pH
 172 5.5 ± 0.2 by adding hydrochloric acid (HCl), or sodium hydroxide (NaOH), both at 0.1
 173 mol L⁻¹. This pH value of 5.5 was chosen because it is the pH favorable to the
 174 cultivation of the major agricultural crops in Brazil. Centrifuge tubes were shaken
 175 during 24 h (adsorption reaction time), and after this period, the suspension of each
 176 soil was centrifuged at 2300 rpm for 20 min, and the supernatant was collected for
 177 further analysis of Se.

178 The amount of Se adsorbed (mg kg⁻¹) in the soil was calculated by the
 179 following Equation 1:

180

$$\text{Seads} = \frac{(C_i - C_e)V}{M} \quad (\text{Equation 1})$$

181

182 In which: Se_{ads} is the amount of Se adsorbed in the soil ($mg\ kg^{-1}$); C_i is the
 183 initial Se concentration in the solution ($mg\ L^{-1}$); C_e is the equilibrium Se concentration
 184 after 24 h reaction with the soil ($mg\ L^{-1}$); V is the final volume (L); and M_s , is the soil
 185 mass (kg).

186 **2.3 Selenate(SeVI) and selenite(SeIV) desorption by phosphorus and sulphur**

187

188 Desorption was carried out using the adsorption remaining material, to which
 189 it was added 20 mL of solutions containing five different concentrations of
 190 phosphorus or sulphur. In the case of phosphorus, solutions of monobasic sodium
 191 phosphate (NaH_2PO_4) were prepared with the following concentrations of P: 0, 2.18,
 192 4.36, 10.90, and 21.90 $mg\ L^{-1}$. Sulphur was added in the form of sodium sulfate
 193 (Na_2SO_4), at the following rates: 0, 3.75, 7.5, 15, and 30 $mg\ L^{-1}$ of S. Desorption time
 194 was also 24 h, and the Se desorbed amount was calculated after subtracting the Se
 195 concentration in the equilibrium solution of the previous adsorption.

196 The doses of phosphorus and sulphur added for Se desorption are equivalent
 197 to the applications of 0, 100, 200, 500, and 1000 $kg\ ha^{-1}$ of P_2O_5 and 0, 500, 1000,
 198 2000 and 4000 $kg\ ha^{-1}$ of gypsum, respectively. It has to be stated that the amounts
 199 of P and S adsorbed in the soils were also calculated according to the equation
 200 showed before for selenium adsorption.

201 The amount of Se desorbed ($mg\ kg^{-1}$) in the soil was calculated by the
 202 following Equation 2:

203

$$Sedes = \frac{(C_e - C_r)V}{M} \quad (\text{Equation 2})$$

204

205 In which: Se_{des} is the amount of Se desorbed in the soil ($mg\ kg^{-1}$); C_e is the
 206 equilibrium Se concentration after 24 h reaction with the remaining soil of the
 207 adsorption ($mg\ L^{-1}$); C_r is the Se concentration coming from the residual solution of
 208 the adsorption; V is the final volume (L); and M_s , is the soil mass (kg).

209

210 **2.4 Selenium, phosphorus, and sulphur analysis**

211

212 Selenium in the equilibrium solutions was determined by graphite furnace
213 atomic absorption spectroscopy (GFAAS), while P and S were measured by
214 inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES).

215 Data were submitted to analysis of variance and means were compared by the
216 Scott-Knott test at 5% significance ($p < 0.05$), using the Sisvar software (Ferreira,
217 2011). Line/Scatter plots were created by Sigmaplot 12.5 software (Systat, Chicago,
218 IL, USA, 2014).

219 **3 RESULTS AND DISCUSSION**

220 **3.1 Soil characterization**

221

222 As showed in table 1, soils used in the present study have different clay
223 percentages, ranging from 23 (sandy clay loam) to 61% (very clayey soil). Note that
224 the crystalline forms of Fe are higher than the amorphous ones in the clay fraction of
225 the soils. Also, P and S availabilities in the soils are low, which was expected due to
226 the fact that the soils were sampled in native areas, where soil management, such as
227 fertilizer application, was not applied. Thus, P and S present in the soil before the
228 sorption experiments will not interfere in the Se adsorption and desorption results.

229 In terms of mineralogy, it has to be stated that the studied soils have minerals
230 commonly found in highly weathered soils, such as kaolinite, quartz, gibbsite,
231 goethite, and hematite, as reported by Alexandrino (2014) and Araujo (2015).

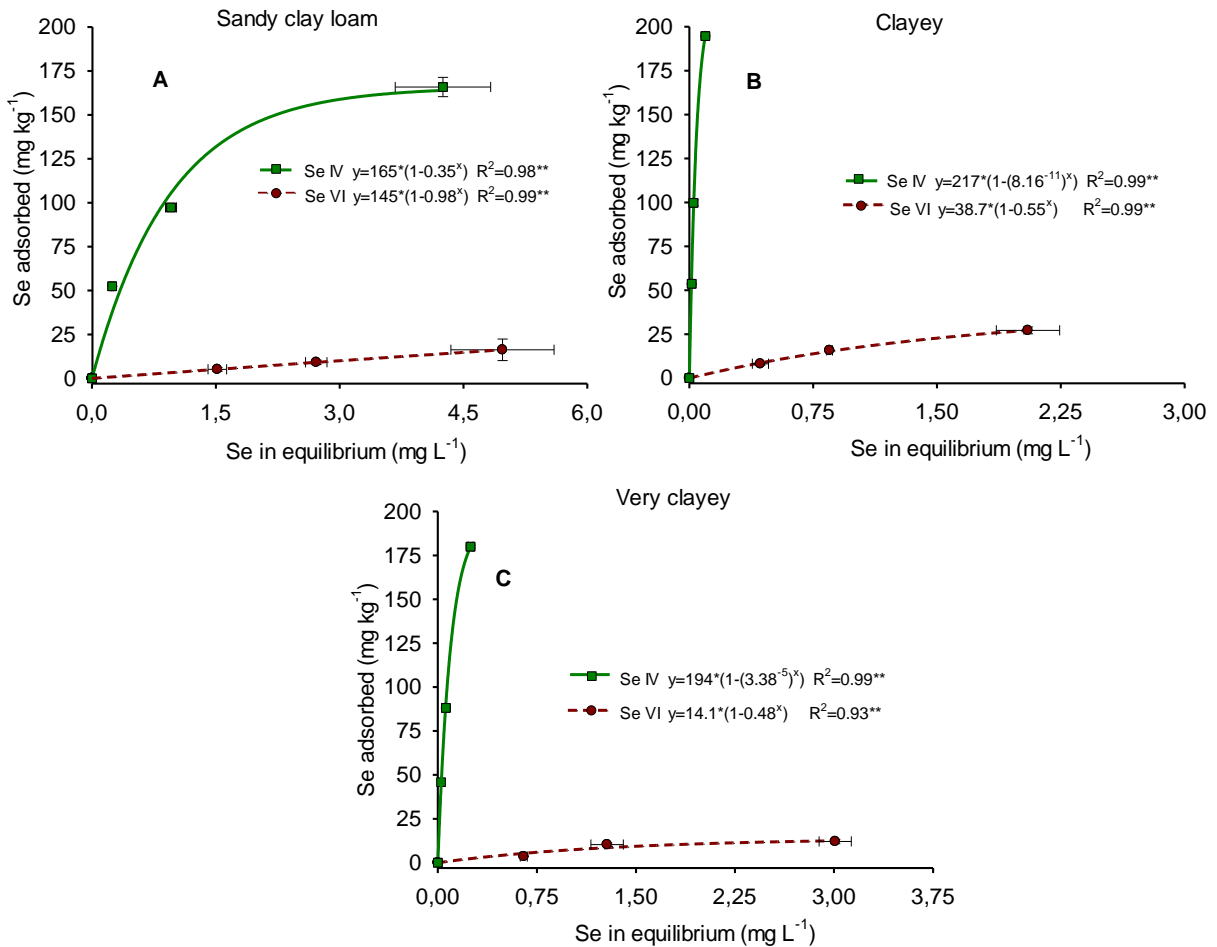
232

233 **3.2 Selenium adsorption (selenate and selenite)**

234 The amounts of SeVI and SeIV adsorbed as a function of the Se in equilibrium
235 in the solution are shown in Figure 2. For all soils, Se adsorption increased upon
236 increasing the Se equilibrium concentration in solution, with selenite being much
237 more retained than selenate in all soils. Note that the adsorption of Se tended to
238 reach a maximum plateau, except for selenite in the soils with higher clay contents
239 (clayey and very clayey), where the amounts of Se added were not enough to
240 saturate the adsorption sites due to their high retention capacity.

241 Selenium adsorption varies as a function of the adsorption surface and with Se
242 species (Martinez et al., 2013). In this context, selenate (SeVI) is preferentially bound

243 in soil components by outer-sphere complexes, while selenite (SeIV) has showed to
 244 be retained by formation of inner-sphere complexes, i.e., is strongly bounded. Araujo
 245 (2015), assessing the Se sorptive behavior in soils from the Cerrado biome in Brazil
 246 verified this same trend studying the effect of ionic strength upon Se adsorption.
 247



248
 249 Figure 2 Selenate and selenite adsorbed (mg kg⁻¹) as a function of the Se equilibrium
 250 concentration (mg L⁻¹) in the solution. Sandy clay loam (A), clayey (B), and very clayey soil
 251 (C).

252
 253 Table 2 shows Se adsorbed percentages in relation to the Se amounts initially
 254 added in solution. Firstly, it is possible to note that almost 100% of the added selenite
 255 was adsorbed, except when 16 mg L⁻¹ of Se (SeIV) was included in the sandy clay
 256 loam soil, where approximately 80% were retained on the soil. In acidic soils, selenite
 257 is often associated with iron hydroxides, making it highly fixed by the soil (Natasha et
 258 al., 2018). On the other hand, observing the mean values of the percentages of
 259 selenate adsorbed, it can be inferred that the soil of sandy clay loam presented lower

260 values in relation to the clayey soils. Effect of soil texture on selenate adsorption on
 261 soils has been also reported in other studies (Araujo, 2015; Lessa et al., 2016; Matos
 262 et al., 2017; Wang et al., 2017).

263 It is well-known that the selenium bioavailability in soil generally correlates
 264 negatively with clay contents due to the great adsorption capacity of the clay fraction
 265 of soils. Moreover, iron oxides also play a relevant control on selenium mobility,
 266 being this element retained by iron oxides in higher amounts compared with clay
 267 minerals (Fordyce, 2013). This fact could explain the higher adsorbed amounts of
 268 SeVI verified for the clay soil than for very clayey soil (Tables 1 and 2).

269

270 Table 2 Selenium adsorbed percentages in relation to the Se amounts initially added
 271 in solution.

Soils	Concentration of Se added (mg L ⁻¹)					
	----- SeVI -----			----- SeIV -----		
	1	2	4	4	8	16
	Se _{Ads} (%)			Se _{Ads} (%)		
Sandy clay loam	25.54 a	25.38 a	24.89 a	95.59 a	91.11 a	79.75 b
Clayey	65.21 a	64.90 a	56.88 a	99.76 a	99.54 a	99.18 a
Very clayey	35.06 a	44.18 a	28.72 a	99.48 a	99.31 a	99.64 a

272 Means followed by the same letter in the lines, for each Se specie, do not differ by Scott-
 273 Knott test at 95% probability or each speciation of Se.

274

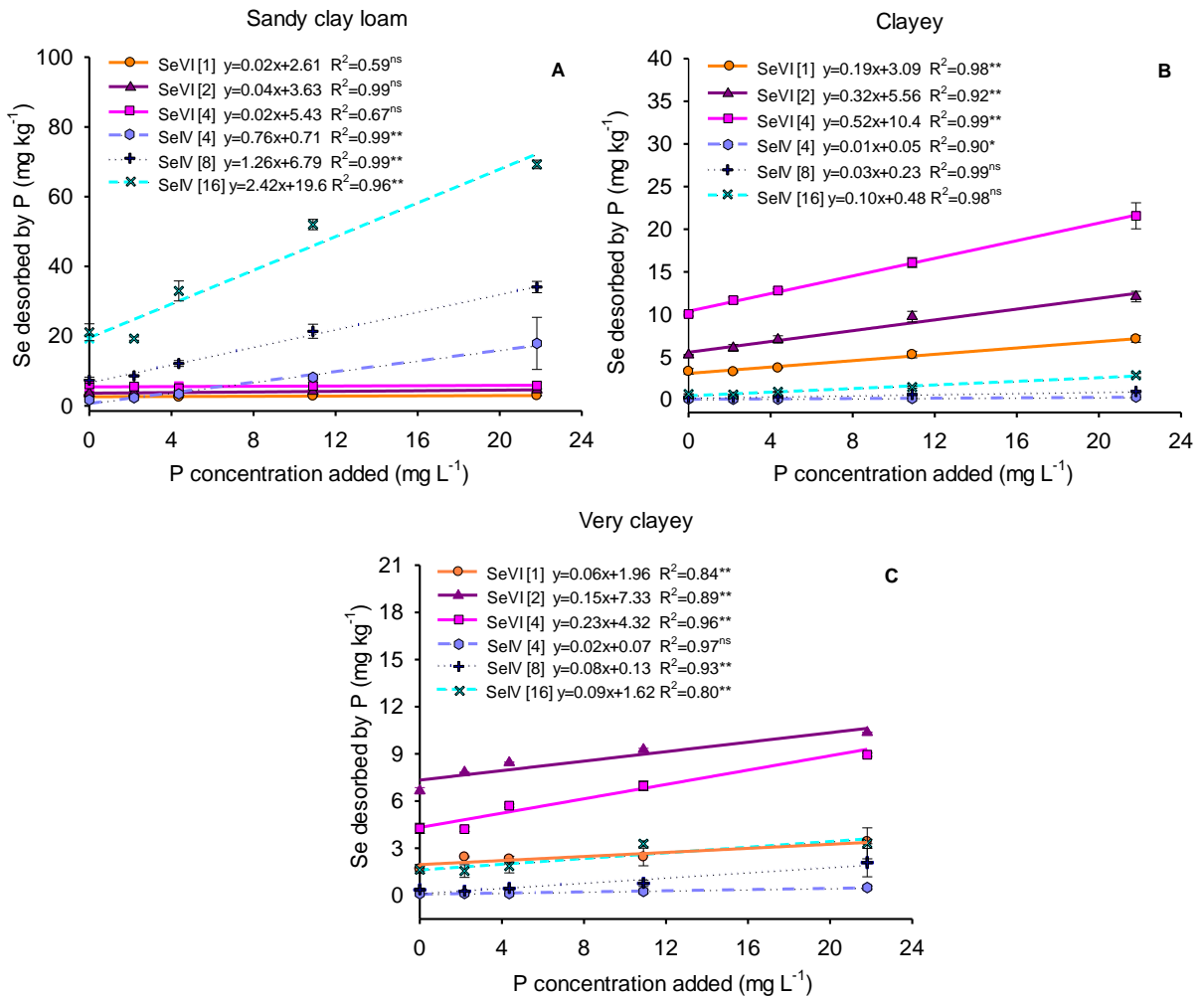
275 3.3 Selenium desorption by phosphate and sulfate

276 The influence of adding PO₄³⁻ on the mobility and/or desorption of Se forms
 277 (selenate and selenite) for the studied soils are shown in Figure 3. Firstly, it was
 278 observed that soils with higher clay content increased selenate desorption (SeVI)
 279 with the increase of the added PO₄³⁻, being higher amount of desorbed verified for
 280 the clay soil compared to the very clayey soil. In addition, in the soils with more clay
 281 the desorption of selenate increased with increasing doses of if tested in the
 282 adsorption step, which can be attributed to the fact that the adsorption capacity
 283 increased with the increase of Se doses (Fig. 3).

284 The amount of selenium desorbed from the sandy clay loam soil were different
 285 from that observed for clayey soils (Fig. 3). In the sandy clay loam soil, a linear and
 286 positive response was observed in the selenite desorption with the addition of the
 287 PO₄³⁻, while the selenate desorption was not affected by the solution phosphate. This
 288 fact may be explained due to the low amounts of selenate that were previously

289 adsorbed on the sandy clay loam soil (Fig. 2), having no significant amounts of
 290 selenate to be released by PO_4^{3-} .

291



292
 293

294 Figure 3 Selenium desorbed (mg kg^{-1}) as a function of the P concentration added in the
 295 solution (mg L^{-1}). Sandy clay loam soil (A), clayey (B), and very clayey soil (C).

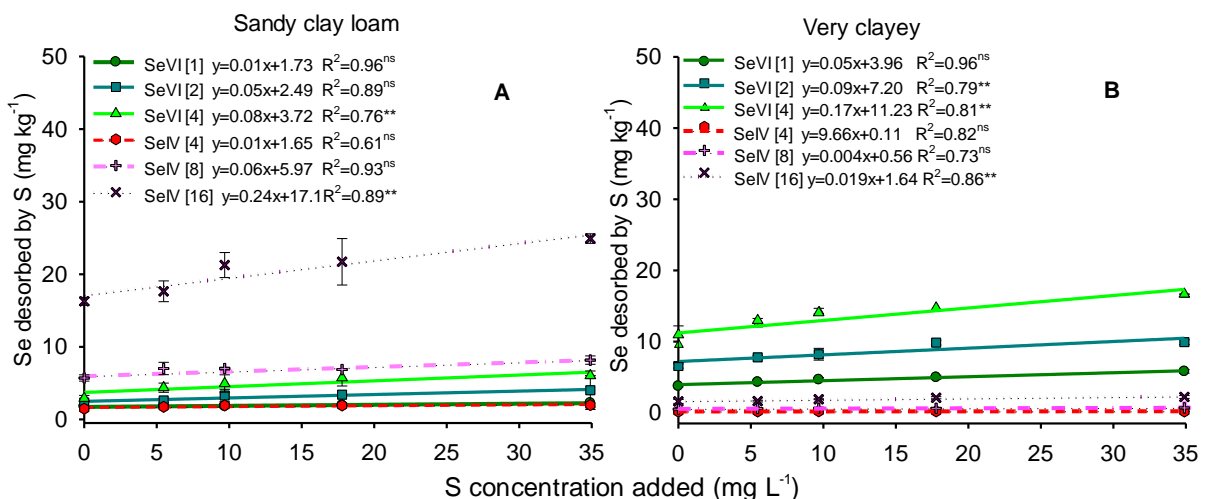
296

297 Several studies in literature reported the PO_4^{3-} effect in reducing the Se
 298 adsorption on soils (Araújo, 2015; Lessa et al., 2016; Nakamaru; Tagami; Uchida,
 299 2006; Nakamaru and Sekine, 2008). Such effect has been attributed to the fact that
 300 PO_4^{3-} may block adsorption sites with positive charges, decreasing the capacity of the
 301 soil to retain other anions, as Se. Knowing this adsorptive behavior of PO_4^{3-} in soils,
 302 we infer that phosphate fertilization may increase the availability of selenium in oxidic
 303 soils in general. However, few information is available for such soils in terms of the
 304 PO_4^{3-} ability to replace the previously Se adsorbed.

305 A recent study published in literature has showed that besides the high P
 306 fixation in oxidic soils, the immobilization of the soil P may gradually decrease as the
 307 soil P fixation sites are blocked, thus allowing to increase both, the labile P of the soil
 308 and the efficiency index. Moreover, the continuous accumulation of P in the soil must
 309 therefore increase labile P (Winthers et al., 2018). In this context, and considering
 310 that Se is an anion, the addition of other anion, such as P and S, may block the
 311 adsorption sites for Se, increasing its availability.

312 Lessa et al. (2016), evaluating the sorption of selenium in cultivated and non-
 313 cultivated soils of the Cerrado biome, verified that the uncultivated soils presented
 314 higher Se adsorption capacity in relation to cultivated soils. The authors has
 315 attributed this fact to the presence of higher amounts of PO_4^{3-} and SO_4^{2-} in the
 316 cultivated soils due to the soil management practices (e.g., fertilizers and gypsum
 317 applications), which reduces the capacity of these soils to adsorb Se. Nakamaru,
 318 Tagami, and Uchida (2006), assessing the Se desorption caused by phosphorus
 319 addition in 22 soil samples from Japan, verified that the Se distribution coefficient,
 320 which measures the affinity of the soil with the Se, decreased with the phosphorus
 321 addition. The authors suggested that the Se desorbed amounts were enhanced in
 322 the presence of phosphorus, increasing its availability in the soils, and, as a result,
 323 for plants.

324 Desorbed amounts of Se as affected by SO_4^{2-} addition for the sandy clay loam
 325 and for the very clayey soils are shown in Figure 4. In general, it is possible to note
 326 that the Se desorption for both soils and Se species increased upon increasing the
 327 sulphur concentration added in solution, except for the low doses of Se (SeVI and
 328 SeIV).



331 Figure 4 Selenium desorbed (mg kg^{-1}) as a function of the S concentration added in the
332 solution (mg L^{-1}). Sandy clay loam soil (A) and very clayey soil (B).

333

334

335

336

337

338

339

340

341

342

343

344

345

346

347

348

349

350

351

352

353

354

355

356

357

358

359

360

361

362

363

364

365

Selenium desorption increase caused by SO_4^{2-} addition was inherent of the soil and of the Se speciation. In this context, due to the SO_4^{2-} addition, selenate was desorbed in higher amounts for the very clayey soil, while selenite was more desorbed for the Sandy clay loam soil (Fig. 4). For the same selenite concentration (16 mg L^{-1}), the addition of 1 mg L^{-1} of sulphur increased in 12.63 fold the Se (IV) desorbed amounts for the sandy clay loam soil, when compared with the very clayey soil (Fig. 4). These data show the influence of the physicochemical properties of the soils and the effect of the SO_4^{2-} presence on the mobility of Se.

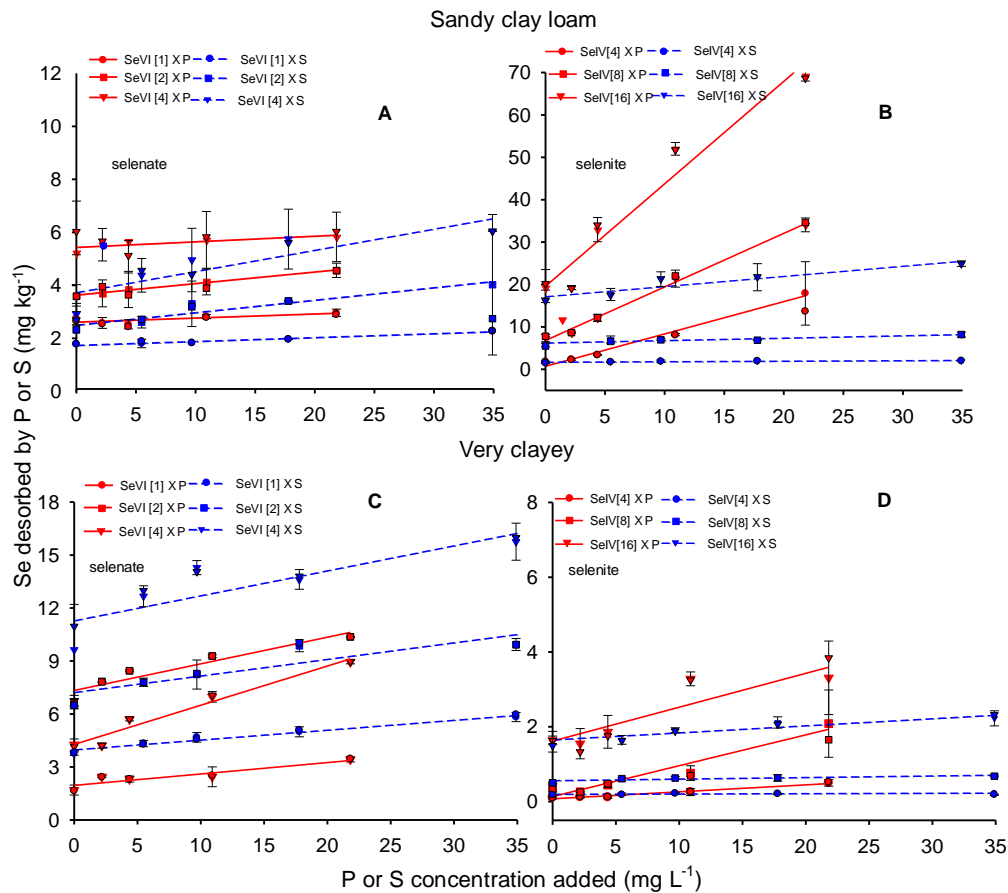
As described for the study of the PO_4^{3-} in sandy loam soil, in the case of SO_4^{2-} there was also a low desorption of selenate when compared to selenite. This fact is attributed to the lower adsorption capacity in this soil, whereas in the more clayey soil, higher selenate desorbed amounts were observed in the presence of sulfur, which can be explained due to the chemical similarity of these ions (SeO_4^{2-} and SO_4^{2-}) (Gonzalez-Morales et al., 2017; Liu et al., 2015; Liu et al., 2017; Natasha et al., 2018). Also, it may be attributed to the fact that selenite is usually strongly bound on soils by inner-sphere (Araujo, 2015; Snyder and Um, 2014; Söderlund et al. 2016; Violante et al., 2010). In relation to the adsorption of SO_4^{2-} they occur in two ways: by interaction of charges (electrostatic attraction) or specific adsorption, forming covalent bonds with the surface of the clays. As for H_2PO_4^- , the adsorption is specific (covalent bonding) (Sparks, 2003). Thus, H_2PO_4^- is retained with higher energy than SO_4^{2-} , which causes it to adsorb in higher amounts (Alvarez et al., 2007; Novais et al., 2007). This can be attributed to the higher adsorption sites available in the very clayey soil, as well as the lower adsorption capacity of sulfur compared to the phosphorus commonly reported for oxidic soils (Alvarez et al., 2007; Novais et al., 2007). Therefore, the application of PO_4^{3-} and SO_4^{2-} increases the bioavailability of Se, which have a positive effect in the capacity of plants to accumulate selenium in tropical soils.

It has to be mentioned that with the addition of SO_4^{2-} , Se availability for plants tends to be enhanced. However, the competition of these anions can also occur in membrane level in the nutrient uptake processes, since Se uses the same membrane transporter used by SO_4^{2-} in the absorption process (Broadley et al., 2012;

366 Gonzalez-Morales et al., 2017; Natasha et al., 2018). In this case, although of the
367 greater Se availability in the soil, the presence of higher amounts of SO_4^{2-} competes
368 with Se in the absorption process, reducing the selenium uptake by the plants and
369 consequently its contents in food (Gonzalez-Morales et al., 2017; Liu et al., 2015; Liu
370 et al., 2017; Natasha et al., 2018).

371 Figure 5 shows the effect of both anions, PO_4^{3-} and SO_4^{2-} , upon the Se
372 desorbed amounts. Overall, it is possible to note that Se desorption behavior was
373 differently affected depending on Se speciation, soil texture, and anion added in the
374 solution.

375 When Se is adsorbed as selenite, the response in terms of Se desorption is
376 more pronounced adding PO_4^{3-} , having no significant effect with the addition of SO_4^{2-}
377 for both soils. On the other hand, SO_4^{2-} addition tends to cause a higher increase on
378 Se desorbed amounts when the selenate form is on the soil, as reported for the very
379 clayey soil (Fig. 5). It is known that, in terms of chemical similarities, selenate is
380 analogue of sulfate (Broadley et al., 2012; Lopes et al., 2017; Natasha et al., 2018;
381 Liu et al., 2015; Liu et al., 2017) and H_2PO_4^- behaves as selenite in soils (Eich-
382 Grotorex et al., 2010; Nakamaru and Sekine, 2008; Zhang et al., 2017). Thus, this
383 study showed the importance of the management of PO_4^{3-} and SO_4^{2-} in oxidic soils in
384 order to increase the availability of Se for plants.



385
386
387
388

Figure 5 Selenium desorbed by phosphorus and/or sulphur (mg kg^{-1}) as a function of the P and/or S concentration added in the solution (mg L^{-1}). Sandy clay loam soil (A and B) and very clayey soil (C and D).

389 CONCLUSIONS

390

391 Selenium adsorption varied as a function of Se speciation (selenate or
392 selenite) and Se doses, as well as of soil physicochemical properties. Selenite (SeIV)
393 has shown to be much more retained on soils than selenate (SeVI). Also, soil texture
394 showed to have an influence on the Se adsorption capacity.

395

The influence of phosphorus and sulphur in the Se desorption was detected
396 and different depending on the studied soils and Se species. But, in general, Se
397 desorbed amounts increased upon enhancing P and S concentrations added in
398 solution, with some exceptions. More specifically, the present study conclude that if
399 selenite is the Se form adsorbed in the soil, only P can releasing this Se retained on
400 soil particles, while P and, to higher extend, S may desorbed Se as selenate in soils.

401

The present study provided useful information for the field of Se agronomic
402 biofortification, since it showed that PO_4^{3-} , and SO_4^{2-} additions (which are usually

403 performed by fertilizer and gypsum applications) affect the Se availability in the soils.

404 **REFERÊNCIAS**

405

406 Abreu, L. B. de., et al. 2011. Sorção de selênio em solos do Bioma Cerrado. R. Bras.
407 Cienc. Solo 35,1995-2003.

408 Alexandrino, R. C. S., 2014. Determinação do valor de prevenção, para solos
409 contaminados por chumbo no estado de Minas Gerais. Thesis (Master Soil Science).
410 Federal University of Lavras, Lavras, Brazil, pp. 146.

411 Alvarez, V., et al. 2007. Enxofre. In: Novais, R.F., Alvarez, V.H., Fontes, R.L. F.,
412 Cantarutti, R. B., Neves, J. C. L.(Eds). Fertilidade do solo, Sociedade Brasileira de
413 Ciência do Solo, Viçosa, MG, Brazil, pp. 565-635.

414 Araújo, A; M., 2015. Comportamento sortivo de selênio em solos do bioma cerrado:
415 efeito da força iônica e do cultivo do solo. Thesis (Master Soil Science). Federal
416 University of Lavras, Lavras, Brazil, pp. 83.

417 Broadley, M., et al. 2012. Beneficial elements-chapter 8, In; Marschner'S Mineral
418 Nutrition of Higher Plants. Third Edition, Australia, pp. 249-269.

419 Brazilian Company of Agricultural Research, National Center Soil Research, 1997.
420 Manual de métodos de análise de solo, 2 ed. Embrapa Solos, Rio de Janeiro.

421 Cominetti, C., Bortoli, M. C. de., Garrido Jr, A. B., Cozzolino, S. M .F., 2012. Brazilian
422 nut consumption improves selenium status and glutathione peroxidase activity and
423 reduces atherogenic risk in obese women. Nutr. res. 32, 403-407.

424 Di Gregorio, S., et al. 2006. Brassica juncea can improve selenite and selenate
425 abatement in selenium contaminated soils through the aid of its rhizospheric bacterial
426 population. Plant Soil 285, 233-244.

427 Eich-Greatorex, S., Krogstad, T., Sogn, T. A., 2010. Effect of phosphorus status of
428 the soil on selenium availability. J. Plant Nutr. Soil Sci. 173, 337- 344.

429 Faria, L. de A., 2009. Levantamento sobre Selênio em solos e plantas do Estado de
430 São Paulo e sua aplicação em plantas forrageiras. Thesis (Master Animal Science).
431 University of São Paulo, Pirassununga, Brazil, pp. 75.

432 Ferreira, D. F., 2011. Sisvar: a computer statistical analysis system. Ciência e
433 Agrotecnologia 35, 1039-1042.

434 Fontes, M.P.F., Alleoni, L.R.F., 2006. Electrochemical attributes and availability of
435 nutrients, toxic elements, and heavy metals in tropical soils. Sci. Agric. 63, 589-608.

436 Fordyce, F., 2007. Selenium geochemistry and health. AMBIO A J. Hum. Environ. 36,
437 94-97.

438 Fordyce, F.M., 2013. Selenium Deficiency and Toxicity in the Environment. In:
439 Essentials of Medical Geology. Springer, Dordrecht, 375-416.

- 440 Gabos, M. B., Alleoni, L. R. F., Abreu, C. A., 2014. Background levels of selenium in
441 some selected Brazilian tropical soils. *J. Geochemical Exploration*.145, 35-39.
- 442 Goh, K. H., Lim, T. T., 2004. Geochemistry of inorganic arsenic and selenium in a
443 tropical soil: effect of reaction time, pH and competitive anions on arsenic and
444 selenium adsorption. *Chemosphere* 55, 849-859.
- 445 Goldberg, S. and Sposito, G., 1985. On the mechanism of specific phosphate
446 adsorption by hydroxylated mineral surfaces: A review. *Comm. Soil Sci. Plant. Anal.*
447 16, 801-821.
- 448 Gonzalez-Morales, S., et al. 2017. Selenium and sulfur to produce *Allium* functional
449 crops. *Molecules* 558, 1-22.
- 450 Haug, A., et al. 2007. How to use the world's scarce selenium resources efficiently to
451 increase the selenium concentration in food. *Microb Ecol Health Dis.* 19, 209–228.
- 452 Hsu, P.H., 1989. Aluminum hydroxides and oxyhydroxides. In: Dixon, J.B.; Weed,
453 S.B. (Ed.), *Minerals in soil environments*, Soil Science Society of America, Madison,
454 pp. 331-378.
- 455 Kabata-Pendias, A., Mukherjee, A. B., 2007. Trace elements from soil to human.
456 Springer, New York, pp. 550.
- 457 Lessa, J. H. L., et al. 2016. Adsorption-desorption reactions of selenium (VI) in
458 tropical cultivated and uncultivated soils under Cerrado biome. *Chemosphere.* 164,
459 271-277.
- 460 Li, Z., et al. 2015. Selenite adsorption and desorption in main Chinese soils with their
461 characteristics and physicochemical properties. *J. Soils Sediments* 15, 1150–1158.
- 462 Li, Z., et al. 2017. Interaction between selenium and soil organic matter and its
463 impact on soil selenium bioavailability: A review. *Geoderma* 295, 69–79.
- 464 Liu, X., et al. 2015. Effect of applied sulphur on the uptake by wheat of selenium
465 applied as selenite. *Plant Soil* 386, 35-45.
- 466 Liu. X., et al. 2017. Effects of sulfur and sulfate on selenium uptake and quality of
467 seeds in rapeseed (*Brassica napus* L.) treated with selenite and selenate.
468 *Environmental and Experimental Botany* 135, 13–20.
- 469 Lopes, A.S., Guilherme, L.R.G., 2016. A career perspective on soil management in
470 the Cerrado region of Brazil. *Adv. Agron.* 137, 1–72.
- 471 Lopes, G., et al. 2017. Review Selenium behavior in the soil environment and its
472 implication for human health. *Ciência e Agrotecnologia* 41, 605-615.
- 473 Martinez, R. A.S., 2013. Biofortificação agrônômica da soja com selênio. Tesis
474 (Agronomy Doctor / Plant Science). Federal University of Lavras, Lavras, Brazil pp.
475 114.
- 476 Matos, R.P., et al. 2016. Correlation between the natural levels of selenium and soil
477 physicochemical characteristics from the Jequitinhonha Valley (MG), Brazil. *J.*
478 *Geochemical Exploration* 172, 195–202.

- 479 Mehra, O.P., Jackson, M.L., 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a
480 dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays Clay Miner.* 7, 317-
481 327.
- 482 Munier-Lamy, C., et al. 2007. Selenium bioavailability and uptake as affected by four
483 different plants in a loamy clay soil with particular attention to mycorrhizae inoculated
484 ryegrass. *J. Environ. Radioact* 97, 148-158.
- 485 Nakamaru, Y. M., Sekine, K., 2008. Sorption behavior of selenium and antimony in
486 soils as a function of phosphate ion concentration. *Soil Sci. Plant Nutr.* 54, 332–341.
- 487 Nakamaru, Y., Tagami, K., Uchida, S., 2006. Effect of phosphate addition on the
488 sorption-desorption reaction of selenium in Japanese agricultural soils.
489 *Chemosphere.* 63, 109-115.
- 490 Natasha., et al. 2018. A critical review of selenium biogeochemical behavior in soil-
491 plant system with an inference to human health. *Environmental Pollution.* 234, 915-
492 934.
- 493 National Institutes of Health (NIH)., 2018. Office of Dietary Supplements. Selenium:
494 Fact Sheet for Health Professionals. Disponível
495 em:<<https://ods.od.nih.gov/factsheets/Selenium-HealthProfessional/#h3>>. Acesso
496 em; 22 Mar. 2018.
497
- 498 Novais, R. F., et al. 2007. Fósforo. In: Novais, R.F., Alvarez, V.H., Fontes, R.L. F.,
499 Cantarutti, R. B., Neves, J. C. L.(Eds), *Fertilidade do solo*, Sociedade Brasileira de
500 Ciência do Solo, Viçosa, MG, Brazil, pp. 471-537.
501
- 502 Pilon-smits, E. A. H., Quinn, C. F., 2010. Selenium metabolism in plants. In: Hell, R.;
503 Mendel, R. R. (Ed.), *Cell biology of metals and nutrients*, Plant Cell Monographs,
504 Heidelberg, pp. 225-241.
- 505 Ramos, S. J. et al. 2011. Selenato e selenito na produção, nutrição mineral e
506 biofortificação com selênio em cultivares de alface. *R. Bras. Ci. Solo* 35, 1347-1355.
- 507 Ramos, S. J. et al., 2012. Response of brachiaria grass to selenium forms applied in
508 a tropical soil. *Plant, Soil Environment* 58, 521–527.
- 509 Reis, A. R. dos., et al. 2014. Biofortificação agrônômica com selênio no Brasil como
510 estratégia para aumentar a qualidade dos produtos agrícolas. *Brazilian J.*
511 *Biosystems Engineering.* 8, 128-138.
- 512 Rolim Neto, F. C., et al. 2004. Adsorção de fósforo, superfície específica e atributos
513 mineralógicos em solos desenvolvidos de rochas vulcânicas do Alto Paranaíba(MG).
514 *R. Bras. Ci. Solo* 28, 953-964.
- 515 Saha, U., Fayiga, A., Sonon, L., 2017. Selenium in the soil-plant environment: a
516 review. *Int. J. Appl. Agric. Sci.* 3, 1-18.
- 517 Schwertmann, U., 1973. Use of oxalate for Fe extraction from soils. *Can. J. Soil Sci.*
518 53, 244-246.
- 519 Schomburg, L., 2017. Dietary Selenium and Human Health. *Nutrients.* 9, 1-22.
520 doi:10.3390/nu9010022.

- 521 Snyder, M. M., Um, W. 2014. Adsorption Mechanisms and Transport Behavior
522 between Selenate and Selenite on Different Sorbents. *International J. Waste*
523 *Resources* 4, 1-8.
- 524 Söderlund, M., et al. 2016. Sorption and speciation of selenium in boreal forest soil. *J.*
525 *environmental radioactivity*, 164, 220-231.
- 526 Sparks, D. L., 2003. *Environmental soil chemistry*. Academic Press, London, pp. 351.
- 527 Sposito, G., 2008. *The chemistry of soils*. University Press, Oxford, pp. 342.
- 528 Stroud, J., et al. 2010. Soil factors affecting selenium concentration in wheat grain
529 and the fate and speciation of Se fertilisers applied to soil. *Plant Soil* 332, 19-30.
- 530 Systat software I. SigmaPlot for Windows, version 12.0., 2014. Systat Software Inc.,
531 California.
- 532 Thomson, C. D. 2004. Assessment of requirements for selenium and adequacy of
533 selenium status: A review. *European J. Clinical Nutr.* 58, 391-402.
- 534 Violante, A. et al. 2010. Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in
535 soil environments. *J. Soil. Sci. Plant Nutr.* 10, 268–292.
- 536 Wang, D., et al. 2017. Selenate redistribution during aging in different Chinese soils
537 and the dominant influential factors. *Chemosphere.* 182, 284-292.
- 538 Winkel, L.H., et al. 2015. Selenium cycling across soil-plant-atmosphere interfaces: a
539 critical review. *Nutrients* 7, 4199-4239.
- 540 Winthers et al. 2018. Transitions to sustainable management of phosphorus in
541 Brazilian agriculture. *Nature.* 2537, 1-13. DOI:10.1038/s41598-018-20887-z.
- 542 Zhan, D. et al. 2017. Selenium accumulation in wheat (*Triticum aestivum* L) as
543 affected by coapplication of either selenite or selenate with phosphorus. *Soil Sci.*
544 *plant Nutr.* 1-8.