

SORÇÃO DE SELÊNIO EM SOLOS DO BIOMA CERRADO⁽¹⁾

Lívia Botelho de Abreu⁽²⁾, Geila Santos Carvalho⁽³⁾,
Nilton Curi⁽⁴⁾, Luiz Roberto Guimarães Guilherme⁽⁴⁾ &
João José Granate de Sá e Melo Marques⁽⁴⁾

RESUMO

O estudo da distribuição de Se em solos é de extremo interesse devido à estreita faixa entre níveis de deficiência e toxidez. A espécie química de Se com maior potencial toxicológico é o ânion selenato, em razão de sua alta mobilidade em solos, sendo assim de grande importância a compreensão de seu comportamento em solos tropicais. Foi realizado um experimento de adsorção, utilizando-se 2 g de solo em 20 mL de solução, contendo dez diferentes concentrações de Se na forma de Na_2SeO_4 , com tempo de agitação de 24 h, em solução eletrolítica de NaNO_3 $0,03 \text{ mol L}^{-1}$. Para estudar o efeito do tempo na adsorção, realizou-se um experimento nas mesmas condições das do ensaio de adsorção, porém foi utilizada somente a concentração de 1 mg L^{-1} Se, variando o tempo de agitação de 15 min a 72 h. A isoterma de adsorção de Freundlich foi a de melhor ajuste aos dados experimentais. Para o estudo cinético, o melhor modelo foi o de pseudossegunda ordem, e o tempo necessário para a adsorção do Se atingir o equilíbrio foi de aproximadamente 4 h. De modo geral, os valores obtidos para K_d foram baixos; assim, conclui-se que o Se tende a ficar mais em solução do que retido nas partículas do solo. Portanto, os solos mais intemperizados, gibbsíticos e goethíticos e com maior conteúdo de argila foram os que tiveram maior afinidade pelo selênio. Nos solos com textura média ou arenosa, esse elemento tende a ser menos retido, razão pela qual pode ser absorvido pelas plantas ou ser facilmente lixiviado, podendo causar malefícios ao ecossistema.

Termos de indexação: selenato, isotermas, cinética de pseudossegunda ordem, K_d , dessorção.

⁽¹⁾ Parte da Dissertação de Mestrado da primeira autora. Recebido para publicação em 19 de outubro de 2010 e aprovado em 13 de setembro de 2011.

⁽²⁾ Mestre em Ciência do Solo pela Universidade Federal de Lavras – UFLA. Caixa Postal 3037, CEP 37200–000 Lavras (MG). E-mail: botelholivia@yahoo.com.br

⁽³⁾ Doutora em Ciência do Solo, UFLA. E-mail: geilacarvalho@gmail.com

⁽⁴⁾ Professor do Departamento de Ciência do Solo, UFLA. E-mail: jmarques@dcs.ufla.br

SUMMARY: SELENIUM SORPTION IN SOILS OF THE CERRADO BIOME

The study of Se distribution in soils is of general interest because of the narrow range between deficiency and toxicity. The chemical species of Se with the greatest toxicological potential is selenate, due to its high mobility in soils. The study of selenate chemistry is of great importance to understand Se behavior in tropical soils. A batch adsorption experiment was performed using 2 g soil samples in 20 mL of solution with 10 different Se concentrations in the form of Na_2SeO_4 , for 24 h, with a background electrolyte ($0.03 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$). The adsorption velocity was tested under the same experimental conditions, but only at the concentration of $1 \text{ mg L}^{-1} \text{ Se}$. The shaking time ranged from 15 min to 72 h. The Freundlich adsorption isotherms fit well to the experimental data. For the adsorption velocity study, the best model was the pseudo-second order, and the time required to reach equilibrium was about 4 hours. In general, the K_d values were low and Se tended to be more in solution than in the solid phase. The most weathered soils, with higher clay and Al and Fe oxide contents also had the highest affinity for Se. In sandy and loamy soils, Se tends to be less adsorbed and can therefore be taken up by plants or easily leached, damaging the ecosystem.

Index terms: selenate, isotherms, kinetics of pseudo-second order, K_d , desorption.

INTRODUÇÃO

O estudo da sorção de elementos químicos no solo é de fundamental importância para compreender as interações que ocorrem no sistema solo-água-plantas, o qual define a capacidade do solo em responder à adição desses elementos. Assim, esse é um dos processos primários que mais alteram o transporte de nutrientes e contaminantes em solos (Sparks, 2003).

Muitos estudos sobre o comportamento ambiental geoquímico do Se têm sido apresentados em inúmeras publicações (Li et al., 2008; Chan et al., 2009). Isso porque o Se é um elemento essencial para humanos e animais, mas que se torna tóxico em concentrações elevadas. Animais e seres humanos entram em contato com o Se por meio de água, ar, pele e alimentos, sendo esta última a principal forma de entrada do elemento nos organismos. Quanto às plantas, ainda existem controvérsias a respeito de sua essencialidade (Terry et al., 2000), porém alguns estudos reportam o efeito benéfico desse elemento no crescimento das plantas (Hartikainen et al., 2000; Rios et al., 2010). Dessa forma, quando os níveis de Se no solo são altos, ele é frequentemente acumulado em plantas e pode causar toxidez a animais e seres humanos que ingerirem esses vegetais. Por outro lado, sintomas de deficiência em animais e seres humanos são comumente observados quando os níveis de Se em alimentos vegetais são baixos (ATSDR, 2003).

Em áreas onde a biodisponibilidade natural de Se nos solos é baixa, uma alternativa é sua suplementação, via fertilizantes comerciais, para que haja melhora na qualidade nutricional dos alimentos.

Em 1984, a Finlândia iniciou a suplementação de fertilizantes minerais com selenato de sódio, observando melhora no valor nutritivo da cadeia alimentar do solo para plantas, animais e humanos (Euroala et al., 2003). A legislação brasileira não inclui o Se como um micronutriente (Brasil, 1982). Assim, não é permitida a venda de fertilizantes nacionais que contenham esse elemento.

As principais espécies de Se encontradas na solução do solo são selenito (SeO_3^{2-}) e selenato (SeO_4^{2-}). O selenato, além de ser mais comum em solos aerados, é menos retido pelas superfícies coloidais do solo (Goh & Lim, 2004) e, portanto, disponível para as plantas mais facilmente, sendo também considerada a espécie de Se com maior potencial toxicológico. O selenato forma preferencialmente complexo de esfera externa, com uma molécula de água entre o ânion e a superfície do solo; e o selenito, complexo de esfera interna (Martínez et al., 2006).

Os fatores fundamentais que controlam as formas e o comportamento do Se nos solos são o potencial redox e o pH (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007), mas outros fatores, como óxidos/hidróxidos (principalmente de Fe, Al e Mn), argila, matéria orgânica (Singh et al., 1981; Wang & Chen, 2003) e outros íons (Dhillon & Dhillon, 2000), também possuem papel importante. Devido à pequena quantidade, ou mesmo ausência completa, de argilominerais 2:1 em solos altamente intemperizados dos trópicos, caulinita e os óxidos de Fe e Al, embora tenham geralmente baixa superfície específica, têm papel muito importante no processo de adsorção de íons nesses solos, particularmente nos horizontes mais profundos, onde o teor de matéria orgânica é baixo (Alleoni et al., 2009).

Objetivou-se avaliar a capacidade de adsorção e dessorção do Se (SeO_4^{2-}) em solos representativos do Cerrado, com diferentes propriedades físicas e químicas, e, utilizando-se as isotermas de Langmuir e Freundlich, quantificar a retenção do Se nesses solos. Pretendeu-se também determinar o coeficiente de distribuição K_d e a velocidade de adsorção desse elemento.

MATERIAL E MÉTODOS

Os solos pertencem a áreas representativas do Cerrado brasileiro e foram classificados por Marques et al. (2004). Eles foram selecionados de acordo com seu conteúdo de argila, areia e óxidos de ferro (Quadro 1). Utilizaram-se as profundidades de 0,0–0,2 m (superfície) e 0,8–1,0 m (subsuperfície).

As análises químicas e físicas (Quadros 2, 3 e 4) seguiram as recomendações da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa, 1997). Todas as análises foram feitas empregando-se terra fina seca ao ar (TFSA). A textura dos solos foi determinada usando-se NaOH como dispersante. As frações argila e silte foram determinadas pelo método do hidrômetro, e a fração areia, por peneiramento. Foram determinados o pH em água com uma relação sólido:líquido de 1:2,5. O carbono orgânico (CO) foi determinado pela oxidação com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. O Ca, Mg e Al trocáveis foram extraídos com KCl 1 mol L^{-1} . O Al trocável foi medido pela titulação com NaOH, e Ca e Mg, pela espectrometria de absorção atômica. O K foi extraído com solução Mehlich-1 e então determinado por fotometria de chama. A acidez potencial (H + Al) foi extraída com um tampão de acetato de cálcio a pH 7 e depois titulada com NaOH. Com os resultados obtidos nas análises do complexo sortivo, foram calculadas a soma de bases trocáveis (S), a capacidade de troca catiônica (CTC) e as saturações por base (V) e por Al (m). Foram realizadas determinações de Si, Fe, Ti, Al e P após tratamento da TFSA com H_2SO_4 1:1 (volume). Calcularam-se as relações moleculares K_i (Si/Al) e K_r (Si/(Al + Fe)). Quantificou-se o conteúdo

total de Si, Ti, Al, Fe, Mn, K e P pelo método de espectroscopia de fluorescência de raios X (WD-XRF).

Foram confeccionadas lâminas para a difratometria de raios X (DRX) da fração argila desferrificada com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB) e tratada com NaOH 5 mol L^{-1} para concentrar óxidos de Fe. Foram realizadas medidas visando determinar a proporção de hematita (Hm), goethita (Gt) e maghemita (Mh), empregando-se a razão entre as áreas dos reflexos 012 da Hm, 110 da Gt e 220 da Mh. A quantificação da mineralogia da fração argila foi realizada a partir das razões obtidas nos difratogramas e da alocação dos valores de Si, Al, Fe e Ti do ataque sulfúrico (Gomes et al., 2004).

Para o ensaio de adsorção, utilizaram-se amostras de solo em pH natural. Para isso, 2 g de TFSA foram colocados em suspensão com 20 mL de solução eletrolítica-suporte 0,03 mol L^{-1} de NaNO_3 , contendo as seguintes concentrações de Se, na forma de Na_2SeO_4 : 0; 0,1; 0,25; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 8,0; 12,0; e 20,0 mg L^{-1} . As amostras foram agitadas por 24 h a 120 rpm em agitador horizontal. A temperatura do ambiente foi controlada a 25 ± 3 °C. Após agitação, as amostras foram centrifugadas a 3.000 rpm por 15 min, para obtenção do sobrenadante límpido (Soares et al., 2008).

Os dados de adsorção foram ajustados às equações de Langmuir, $q_e = (b k_L C_e)/(1 + k_L C_e)$, e de Freundlich, $q_e = k_F C_e^{1/n}$, em que q_e é a quantidade de Se adsorvida (mg kg^{-1}); C_e , a concentração de Se na solução de equilíbrio (mg L^{-1}); b , a capacidade máxima de adsorção (mg kg^{-1}); k_L , a constante de afinidade de Langmuir (L mg^{-1}); k_F , a constante relacionada com a capacidade de adsorção ($\text{mg}^{-1-1/n} \text{kg}^{-1} \text{L}^{1/n}$); e n , uma constante adimensional que expressa o índice de intensidade da adsorção.

Por meio da porção linear da isoterma de adsorção, pôde-se calcular o coeficiente de distribuição (K_d). As concentrações utilizadas na determinação do K_d foram as menores do estudo de adsorção (0,1; 0,25; 0,5; e 1,0 mg L^{-1}). Para isso, gráficos da quantidade de Se adsorvido (q_e) em função da concentração de equilíbrio (C_e) foram plotados, a fim de que se observasse se essa

Quadro 1. Solos do Cerrado utilizados neste estudo

| Solo | Município | Coordenadas geográficas | Atributo distintivo | Amostra | |
|----------------------------|------------------|--------------------------|------------------------|------------|---------------|
| | | | | Superfície | Subsuperfície |
| Neossolo Quartzarênico | Buritizeiro (MG) | 45°07'38"W 17°21'51"S | Arenoso | RQ-A | RQ-B |
| Latossolo Amarelo | Pirapora (MG) | 44°50'31"W 17°24'35"S | Textura média | LA-A | LA-B |
| Latossolo Vermelho-Amarelo | Uberaba (MG) | 48°04'09"W 19°19'49"S | Argiloso e pobre em Fe | LVA-A | LVA-B |
| Latossolo Vermelho | Ituiutaba (MG) | 49°43'53"W 18°42'24"S | Argiloso e rico em Fe | LV-A | LV-B |

Quadro 2. Atributos químicos e granulométricos dos solos do Cerrado usados neste estudo

| Solo | CO | Cátions trocáveis | | | | | CTC _{ef.} | m | V | pH H ₂ O | Granulometria | | |
|-------|--------------------|------------------------------------|------------------|------------------|----------------|--------|--------------------|-----|----|---------------------|--------------------|-------|--------|
| | | Al ³⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | K ⁺ | H + Al | | | | | Areia | Silte | Argila |
| | g kg ⁻¹ | cmol _c kg ⁻¹ | | | | | | % | | | g kg ⁻¹ | | |
| RQ-A | 4 | 0,4 | 0,6 | 0,2 | 0,05 | 1,9 | 1,2 | 32 | 31 | 5,1 | 931 | 2 | 67 |
| RQ-B | 3 | 0,4 | 0,7 | 0,2 | 0,03 | 1,5 | 1,3 | 30 | 38 | 5,2 | 888 | 35 | 77 |
| LA-A | 8 | 1,2 | 0,8 | 0,2 | 0,06 | 3,2 | 2,3 | 53 | 25 | 4,6 | 726 | 135 | 139 |
| LA-B | 4 | 1,3 | 0,4 | 0,1 | 0,01 | 2,9 | 1,8 | 72 | 15 | 4,3 | 610 | 60 | 330 |
| LVA-A | 18 | 0,9 | 0,4 | 0,1 | 0,05 | 7,9 | 1,5 | 62 | 7 | 4,5 | 138 | 175 | 687 |
| LVA-B | 9 | 0,0 | 0,4 | 0,2 | 0,02 | 4,0 | 0,6 | 0,0 | 13 | 5,1 | 132 | 116 | 752 |
| LV-A | 27 | 0,0 | 4,7 | 1,2 | 0,18 | 4,0 | 6,1 | 0,0 | 60 | 5,6 | 172 | 266 | 562 |
| LV-B | 9 | 0,0 | 0,9 | 0,5 | 0,02 | 2,3 | 1,4 | 0,0 | 38 | 5,6 | 140 | 202 | 658 |

Quadro 3. Atributos mineralógicos e ataque sulfúrico dos solos do Cerrado estudados

| Solo | Mineralogia da fração argila | | | | | | Ataque sulfúrico | | | | | | |
|-------|------------------------------|-----|-----|-----|----|-----|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------------------------------|------|------|
| | Ct | Gb | Gt | Hm | Mh | An | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | P ₂ O ₅ | Ki | Kr |
| | g kg ⁻¹ | | | | | | | | | | | | |
| RQ-A | 681 | 156 | 0 | 114 | 0 | 49 | 26 | 36 | 11 | 3 | 0,03 | 1,23 | 1,03 |
| RQ-B | 774 | 76 | 0 | 112 | 0 | 38 | 40 | 41 | 13 | 5 | 0,03 | 1,66 | 1,38 |
| LA-A | 789 | 0 | 70 | 119 | 0 | 22 | 69 | 77 | 25 | 5 | 0,01 | 1,52 | 1,26 |
| LA-B | 752 | 63 | 72 | 90 | 0 | 23 | 89 | 95 | 34 | 7 | 0,01 | 1,59 | 1,29 |
| LVA-A | 481 | 331 | 161 | 0 | 0 | 26 | 197 | 365 | 99 | 23 | 0,38 | 0,92 | 0,78 |
| LVA-B | 484 | 346 | 110 | 33 | 0 | 26 | 200 | 378 | 96 | 23 | 0,43 | 0,90 | 0,77 |
| LV-A | 392 | 143 | 0 | 316 | 36 | 113 | 133 | 267 | 296 | 103 | 2,11 | 0,85 | 0,50 |
| LV-B | 382 | 154 | 0 | 302 | 52 | 110 | 132 | 274 | 303 | 101 | 1,22 | 0,82 | 0,48 |

Ct: caulinita; Gb: gibbsita; Gt: goethita; Hm: hematita; Mh: maghemita; An: anatásio.

relação tendia à linearidade. Então, calculou-se o K_d ($K_d = q_e C_e^{-1}$) para cada concentração de Se utilizada e obteve-se o valor médio deles, o qual foi considerado como o valor de K_d .

A dessorção do Se foi obtida por adição de 20 mL de solução NaNO_3 0,03 mol L⁻¹ ao solo remanescente do experimento de adsorção, agitando-se por 24 h a 120 rpm e analisando os sobrenadantes, obtidos após centrifugação.

O estudo da adsorção do Se em relação ao tempo foi realizado nas mesmas condições do ensaio de adsorção. Contudo, foi utilizada somente a concentração de 1 mg L⁻¹ Se, e as amostras foram agitadas durante diferentes intervalos de tempo (0,25; 0,5; 1; 2; 4; 8; 16; 24; e 72 h), a 120 rpm em agitador horizontal. Os dados foram ajustados aos modelos cinéticos de adsorção, não lineares, de pseudoprimeira ordem, $q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$, e de pseudossegunda ordem, $q_t = (k_2 q_e^2 t) / (1 + q_e k_2 t)^{-1}$, em que q_t é a quantidade de Se adsorvido em um dado tempo t (mg kg⁻¹); q_e , a capacidade de adsorção (mg kg⁻¹); t , o tempo de contato (h); e k_1 e k_2 (mg kg⁻¹ h⁻¹), as constantes da taxa de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem, respectivamente.

Quadro 4. Concentração total dos principais elementos dos solos do Cerrado

| Solo | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | P ₂ O ₅ | K ₂ O | TiO ₂ | MnO | Fe ₂ O ₃ |
|-------|--------------------------------|------------------|-------------------------------|------------------|------------------|------|--------------------------------|
| | g kg ⁻¹ | | | | | | |
| RQ-A | 17 | 953 | 0,17 | 1,90 | 3 | 0,50 | 10 |
| RQ-B | 29 | 935 | 0,22 | 2,22 | 4 | 0,52 | 14 |
| LA-A | 56 | 866 | 0,28 | 2,24 | 5 | 0,12 | 29 |
| LA-B | 72 | 841 | 0,26 | 2,78 | 7 | 0,13 | 34 |
| LVA-A | 338 | 314 | 0,97 | 0,33 | 22 | 0,20 | 92 |
| LVA-B | 357 | 286 | 0,77 | 0,27 | 22 | 0,19 | 90 |
| LV-A | 250 | 168 | 2,81 | 0,33 | 78 | 1,98 | 293 |
| LV-B | 267 | 168 | 1,68 | 0,52 | 83 | 1,61 | 319 |

A determinação analítica do Se foi feita empregando-se um espectrofotômetro de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite (AAnalyst 800 Perkin Elmer) e lâmpada EDL de Se. A análise de variância foi feita com o programa Sisvar (Ferreira, 2007), e o ajuste das equações, por meio de métodos numéricos, usando-se o programa SigmaPlot (2008).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Adsorção e dessorção de selênio

Analisando os erros-padrão e os coeficientes de determinação do ajuste dos dados experimentais para as equações de Langmuir e de Freundlich (Quadro 5), observou-se que a equação de Freundlich foi a que proporcionou melhor ajuste aos dados experimentais para a adsorção de Se em solos do Cerrado. A equação de Langmuir, mesmo com valores de R^2 adequados, para a maioria dos solos estudados, obteve erro-padrão mais elevado que o da equação de Freundlich. Além disso, esta equação apresentou correlação negativa entre os valores de R^2 e do erro-padrão (EP_1 e R^2_1 : -0,98; EP_2 e R^2_2 : -0,95), não sendo observado o mesmo para a equação de Langmuir. Goh & Lim (2004) também concluíram que a equação de Freundlich aplica-se melhor à adsorção do selenato, e a de Langmuir, à de selenito. Em Latossolos, ambas as equações descrevem adequadamente a adsorção de selenito, porém a equação de Langmuir é mais adequada (Mouta et al., 2008).

Tanto em superfície quanto em subsuperfície, o solo que mais adsorveu Se foi o LVA, seguido

sucessivamente pelos solos LV, LA e RQ (Quadro 6). Essa sequência, para ambos os horizontes, está de acordo com o teor de argila e óxido de Al dos solos. No entanto, a sequência acima não se aplica para o conteúdo de outros óxidos (Fe, Mn e Ti), mostrando que o solo com maior conteúdo desses óxidos não foi aquele que obteve maior adsorção. Com isso, percebe-se que os atributos que mais influenciaram a adsorção do Se nos solos do Cerrado foram o conteúdo de argila silicatada e óxido de Al, e não a concentração de outros óxidos, como Fe, Ti e Mn.

Os solos LVA-B e LV-B possuem a maior capacidade de adsorção de Se (Quadro 5). Já os solos RQ-A e LA-A foram os únicos que não apresentaram diferença na quantidade de Se adsorvido em função da dose adicionada ($p < 0,05$) (Figura 1), e também apresentaram a menor capacidade de adsorção de Se (Quadro 5). Aparentemente, para estes solos, baixas concentrações de Se já são suficientes para saturar os sítios de adsorção; além disso, o teor de areia é elevado e, portanto, é de se esperar que eles adsorvam bem menos Se que os demais, já que tais solos possuem baixa superfície específica (geralmente maior tamanho de partícula) e poucas cargas (Kämpf et al., 2009).

Quadro 5. Parâmetros quantitativos das equações de Langmuir e Freundlich para a adsorção de Se em solos do Cerrado

| Solo | Langmuir | | | | | Freundlich | | | | | |
|-------|---------------------|-------------------|----------------------|-----------------|----------------|---|-----------------|-----|-----------------|----------------|-------------------------------|
| | b | EP ₁ | k _L | EP ₂ | R ² | k _F | EP ₁ | n | EP ₂ | R ² | k _u ⁽¹⁾ |
| | mg kg ⁻¹ | | L kg ⁻¹ | | | mg ^{1-1/n} kg ⁻¹ L ^{1/n} | | | | | L kg ⁻¹ |
| RQ-A | 9,7 | 4,8 | 0,12 | 0,14 | 0,680 | 1,2 | 0,8 | 1,7 | 0,7 | 0,680 | 0,7 |
| RQ-B | 37,2 | 10,9 | 0,10 | 0,06 | 0,910 | 4,1 | 1,1 | 1,6 | 0,3 | 0,920 | 2,7 |
| LA-A | 36,6 | 37,8 | 0,02 | 0,03 | 0,860 | 1,0 | 0,6 | 1,2 | 0,3 | 0,850 | 0,8 |
| LA-B | 44,4 | 3,4 | 0,73 | 0,21 | 0,960 | 16,7 | 2,7 | 2,8 | 0,6 | 0,860 | 19,9 |
| LVA-A | 57,2 | 8,3 | 0,23 | 0,09 | 0,950 | 12,2 | 1,8 | 2,0 | 0,3 | 0,950 | 9,5 |
| LVA-B | 212,2 | 28,7 | 0,24 | 0,06 | 0,980 | 43,7 | 2,0 | 1,7 | 0,1 | 0,990 | 49,6 |
| LV-A | 1,2×10 ⁵ | 8×10 ⁷ | 2,7×10 ⁻⁵ | 0,02 | 0,930 | 0,8 | 0,2 | 0,6 | 0,1 | 0,990 | 2,3 |
| LV-B | 174,8 | 25,5 | 0,18 | 0,05 | 0,980 | 29,6 | 3,0 | 1,7 | 0,2 | 0,980 | 28,3 |

⁽¹⁾ $K_u = k_f^n / (x/m)^{n-1}$: variável uniformizadora equivalente a k_F e k_d (Chen et al., 1999). EP: erro-padrão; R²: coeficiente de determinação; b: capacidade máxima de adsorção; k_L: constante de afinidade de Langmuir; k_F: constante relacionada com a capacidade de adsorção; n: constante adimensional que expressa o índice de intensidade da adsorção.

Quadro 6. Percentagem média de Se adsorvido e dessorvido em cada horizonte dos solos estudados

| Solo | Adsorção ⁽¹⁾ | | Dessorção ⁽²⁾ | |
|------|-------------------------|----------------|--------------------------|----------------|
| | Superficial | Subsuperficial | Superficial | Subsuperficial |
| | % | | | |
| RQ | 4,6 cB | 15,8 dA | 15,3 bB | 52,1 aA |
| LA | 6,1 cB | 28,9 cA | 14,0 bB | 35,8 bA |
| LVA | 30,0 aB | 69,4 aA | 42,0 aA | 9,0 dB |
| LV | 20,1 bB | 59,9 bA | 33,3 aA | 24,0 cA |

Médias seguidas da mesma letra minúscula, nas colunas, e maiúscula, nas linhas de adsorção e dessorção separadamente, não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5 %. Coeficiente de variação: 59 %⁽¹⁾ e 83 %⁽²⁾.

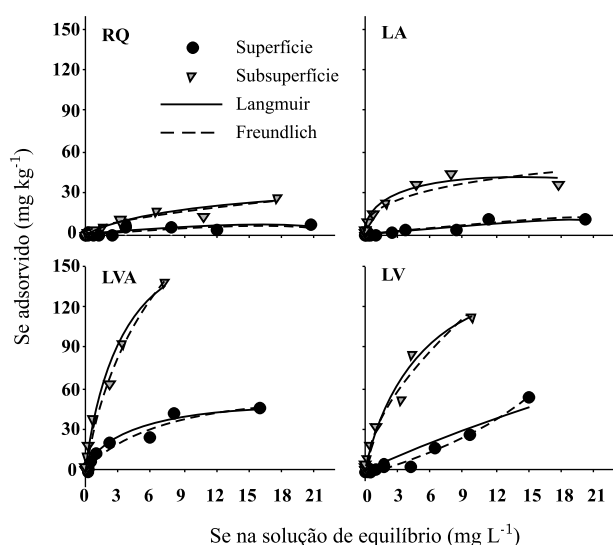


Figura 1. Isothermas obtidas para Se na solução de equilíbrio, em função do teor adsorvido em solos do Cerrado estudados. Circulos e triângulos correspondem à média dos valores experimentais para os horizontes superficiais e subsuperficiais, respectivamente. Linhas contínuas e pontilhadas correspondem aos modelos de Langmuir e Freundlich, respectivamente. Coeficiente de variação: 56 %.

Em todos os solos estudados, a adsorção do Se foi maior em subsuperfície (Figura 1 e Quadro 6). Isso pode ser atribuído à diferença nos teores de argila (maiores em subsuperfície) e matéria orgânica (maiores em superfície) entre os horizontes. A elevada CTC da fração orgânica e seu efeito de recobrimento da superfície dos óxidos de Fe e Al, bloqueando parte dos seus sítios de adsorção, exercem interferência significativa no comportamento de ânions, influenciando negativamente em sua adsorção (Alleoni et al., 2009). Além disso, seu teor mais elevado proporciona valores mais altos de carga elétrica líquida negativa no horizonte superficial de solos intemperizados (Alleoni et al., 2009; Kaiser & Guggenberger, 2003).

O LV, que poderia ser aquele com maior capacidade adsorptiva por ser argiloso e possuir altos teores de óxidos de Fe e Mn, apresentou menor capacidade de adsorção que o LVA. Além do menor teor de argila daquele solo (Quadro 2), uma das explicações talvez seja a ausência (ou diminuta presença) de goethita, já que esta é considerada um dos principais adsorvedores de ânions em solos (Balistrieri & Chao, 1987), e também seu teor mais elevado de óxidos de Mn (Quadro 4). Mesmo estes não estando presentes em teor tão elevado quanto os demais óxidos, os óxidos de Mn com baixo PCZ (< 4) (Kämpf et al., 2009), no pH no qual o estudo foi conduzido (5,6), apresentam significativa quantidade de cargas negativas,

diminuindo assim o efeito das cargas positivas dos óxidos de Fe, Al e Ti. Isso pode ter causado a repulsão dos ânions selenato e, conseqüentemente, ter diminuído a retenção do elemento por esse solo. O LV é derivado de basalto e rico em Ti, Fe e P (Quadros 3 e 4). A presença do P pode ter sido outro fator que influenciou na menor retenção de Se, já que o P inibe a adsorção de Se como um competidor para as reações de troca de ligantes (Nakamura & Sekine, 2008).

Os dados do LV-A, mesmo apresentando coeficiente de determinação adequado, não permitiram o ajuste da equação de Langmuir, como pode ser observado nos valores discrepantes obtidos para os parâmetros b e k_L , no elevado valor do erro-padrão (Quadro 5) e também pelo formato da isoterma (Figura 1). Esse solo pode ter tido seus resultados influenciados pelo elevado teor de matéria orgânica e elevada CTC (Quadro 2), visto que ele, diferentemente dos demais, está sob floresta tropical em vez de Cerrado e, em comparação com o LVA-A, possui menor teor de argila e ausência de goethita. O LV-A é o único solo com o parâmetro n de Freundlich menor do que 1, indicando que a adsorção não é favorável (Tseng & Wu, 2008).

Nos horizontes superficiais, os solos que mais adsorveram Se (LVA > LV > LA = RQ) foram também aqueles que mais o desorveram (LVA = LV > LA = RQ) (Quadro 6). Isso porque a matéria orgânica faz com que o Se não fique ligado diretamente às partículas do solo e, assim, fique retido mais fracamente em superfície, já que os ácidos orgânicos ocupam os sítios de adsorção e, ou, modificam a carga de superfície, tornando o selênio mais lábil e disponível (Øgaard et al., 2006; Wijnja & Schulthess, 2000a). Logo, com a mesma facilidade com que esses solos adsorvem o Se, eles o desorvem, o que é típico de adsorção via complexo de esfera externa. Em subsuperfície, os solos que mais adsorveram Se (LVA > LV > LA > RQ) foram os que menos o desorveram (RQ > LA > LV > LVA), evidenciando a maior retenção de Se pelo óxido de Al e argila.

Os valores de K_d são muito importantes do ponto de vista ambiental, pois refletem a afinidade dos elementos químicos pelos constituintes da fase sólida do solo (Fontes & Alleoni, 2006). Quanto maior a quantidade do componente adsorvido na fase sólida, maior o K_d e menos provável é o seu movimento no solo.

O K_d no horizonte superficial (Quadro 7), para todos os solos, foi bem baixo, indicando que o Se tende a ficar mais em solução do que retido no solo. Harada & Takahashi (2008) também observaram alta solubilidade do selenato, mostrando que o K_d para esse ânion entre água e ferridrita é de $3,2 \text{ L kg}^{-1}$. Sauv  et al. (2000) concluíram que, entre cátions e ânions, o Se é aquele com menor K_d médio (15 L kg^{-1}). No horizonte subsuperficial, o K_d foi maior para o solo LVA (Quadro 7). Com isso, em subsuperfície de solos argilosos e teores mais elevados de gibbsita e goethita,

o Se tende a ficar mais retido no solo e menos em solução. Em solos japoneses, elevados valores de K_d também são causados principalmente pela adsorção de Se em óxidos de Al, sendo esse o principal influente na mobilidade e biodisponibilidade potencial do elemento (Nakamura et al., 2005). Os outros solos apresentaram valores de K_d bem inferiores aos do LVA, indicando que, mesmo em subsuperfície e talvez pela baixa ou ausência concentração de goethita, o Se é muito pouco retido e pode ser facilmente lixiviado e estar prontamente disponível para as plantas.

Dependência da adsorção do selênio com o tempo

A adsorção do Se em solos do Cerrado atingiu o equilíbrio em torno de 4 h (Figura 2), não sendo notada diferença acentuada de um solo para outro ou mesmo de um horizonte para outro, ou seja, a velocidade de adsorção do Se não mostrou-se dependente do solo. O contrário é observado para a adsorção de P em solos do Cerrado, já que esse elemento atinge o tempo de equilíbrio em menos de meia hora para solos com alta capacidade de adsorção e em 12 h para aqueles com capacidade de adsorção inferior (Gonçalves et al., 1985). Mostra-se com isso que, no tocante a íons como o selenato, os quais possuem baixa afinidade pelos coloides dos solos, variações nos atributos físicos e

Quadro 7. Coeficiente de distribuição (K_d) para cada solo do Cerrado estudado em seus respectivos horizontes

| Horizonte | Solo | | | |
|----------------|--------------------|---------|----------|---------|
| | RQ | LA | LVA | LV |
| | L kg ⁻¹ | | | |
| Superficial | 2,2 aA | 2,0 aB | 20,8 aB | 3,6 aB |
| Subsuperficial | 4,8 cA | 34,5 bA | 110,6 aA | 58,0 bA |

Médias seguidas da mesma letra minúscula, nas linhas, e maiúscula, nas colunas, não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5%. Coeficiente de variação: 64%.

Quadro 8. Parâmetros q_e , k_1 e k_2 das equações cinéticas de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem para os dados de adsorção de Se em solos do Cerrado

| Solo | Pseudoprimeira ordem | | | | | Pseudossegunda ordem | | | | |
|-------|----------------------|------|-------------------------------------|------|----------------|----------------------|------|-------------------------------------|----------------------|----------------|
| | q_e | EP | k_1 | EP | R ² | q_e | EP | k_2 | EP | R ² |
| | mg kg ⁻¹ | | mg kg ⁻¹ h ⁻¹ | | | mg kg ⁻¹ | | mg kg ⁻¹ h ⁻¹ | | |
| RQ-A | 2,46 | 1,10 | 0,08 | 0,09 | 0,160 | 2,33 | 1,09 | 0,92 | 0,18 | 0,18 |
| RQ-B | 3,54 | 0,22 | 4,63 | 1,90 | 0,810 | 3,74 | 0,21 | 1,78 | 0,92 | 0,87 |
| LA-A | 2,07 | 0,22 | 0,89 | 0,39 | 0,750 | 2,16 | 0,27 | 0,67 | 0,49 | 0,72 |
| LA-B | 9,60 | 0,52 | 3,91 | 1,30 | 0,850 | 10,15 | 0,46 | 0,56 | 0,21 | 0,91 |
| LVA-A | 9,01 | 0,21 | 10,09 | 3,37 | 0,960 | 9,23 | 0,18 | 2,56 | 1,01 | 0,98 |
| LVA-B | 14,31 | 0,16 | 8,35 | 1,08 | 0,990 | 14,57 | 0,08 | 1,68 | 0,19 | 1,00 |
| LV-A | 1,71 | 6,90 | 4,5×10 ⁵ | 0,00 | 0,360 | 1,71 | 0,55 | 8,8×10 ⁷ | 1,4×10 ¹⁵ | 0,40 |
| LV-B | 11,71 | 0,27 | 4,79 | 0,75 | 0,970 | 12,13 | 0,17 | 0,75 | 0,11 | 0,99 |

EP: erro-padrão; R²: coeficiente de determinação; q_e : capacidade de adsorção; k_1 e k_2 : constantes da taxa de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem, respectivamente.

químicos destes exercem pouca influência na velocidade de adsorção desse elemento.

Para o estudo da dependência da adsorção de Se com o tempo, dois modelos cinéticos – pseudoprimeira e pseudossegunda ordem – foram ajustados aos dados de adsorção (Quadro 8). O modelo de pseudossegunda ordem foi o que melhor ajustou-se aos dados de adsorção do Se em solos do Cerrado. Para a adsorção em solos, são bastante raros os casos em que a equação de pseudoprimeira ordem apresenta melhor ajuste que a de pseudossegunda ordem (Plazinski et al., 2009).

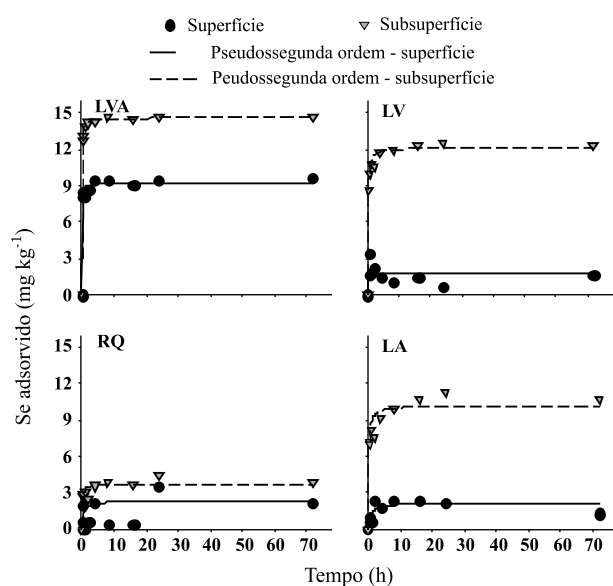


Figura 2. Concentração de selênio adsorvido em função do tempo. Círculos e triângulos representam a concentração média de Se adsorvido em superfície e em subsuperfície, respectivamente; linhas contínua e seccionada representam o ajuste dos dados experimentais à equação de pseudossegunda ordem em superfície e subsuperfície, respectivamente. Coeficiente de variação: 35%.

Isso porque esta última descreve melhor sistemas multicomponentes (Ho et al., 1996).

Embora os dados disponíveis sejam ainda insuficientes para modelar o comportamento sortivo do Se, eles podem permitir algumas deduções. O processo de adsorção atingiu o equilíbrio consideravelmente rápido (em torno de 4 h). Para os solos onde o teor de óxido de Al é menos expressivo e sobretudo naqueles solos com teores de matéria orgânica mais elevados, o processo mostrou-se reversível, como pôde ser observado no experimento de dessorção, sugerindo, assim, provável ocorrência de complexo de esfera externa. No entanto, para o solo LVA-B, com predomínio de óxido de Al e goethita (Quadro 3), o processo de adsorção não mostrou-se tão reversível, já que grande parte do Se adsorvido não foi dessorvida. Dessa forma, deduz-se que, possivelmente, o Se tende a ficar ligado via complexo de esfera interna, como observado por Chan et al. (2009) e conforme demonstrado no trabalho de Wijnja & Schulthess (2000b). Esses autores afirmam que, em óxido de Al, o Se forma preferencialmente complexos de esfera externa, porém, em pH < 6, uma pequena fração também está presente como complexo de esfera interna. Os solos RQ-A e LA-A apresentaram dessorção percentual relativamente pequena, o que poderia sugerir a ocorrência de complexos de esfera interna, porém pouco Se havia sido adsorvido previamente, prevalecendo assim a formação de complexos de esfera externa.

CONCLUSÕES

1. Os solos mais intemperizados, com maior teor de argila e predomínio de óxidos de Al e Fe (solos gibbsíticos e goethíticos) foram os que tiveram maior afinidade pelo Se, apresentando comportamento mais regular e previsível.

2. Em solos com textura média ou arenosa, os quais representam porção significativa do Cerrado, o Se tende a ser menos retido, podendo atingir facilmente a cadeia alimentar e causar efeitos maléficis aos humanos e animais. Atenção precisa ser dada às doses de Se adicionadas aos solos, principalmente as mais elevadas, pois eles podem ficar saturados; assim, o elemento pode não ser totalmente retido, ficando, em grande parte, prontamente disponível.

3. A matéria orgânica exerceu papel positivo na dessorção do Se, fazendo com que este ficasse retido mais fracamente na superfície dos solos, por não estar ligado diretamente à superfície oxidada, o que indica uma possível adsorção via complexo de esfera externa.

LITERATURA CITADA

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY – ATSDR. 2003. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp92.pdf>>. Acesso em: 13 nov. 2009.

ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A.; CASAGRANDE, J.C. & SOARES, M.R. Química dos solos altamente intemperizados. In: MELO, V.F. & ALLEONI, L.R.F. Química e mineralogia do solo. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. v.2. p.381-447.

BALISTRIERI, L.S. & CHAO, T.T. Selenium adsorption by goethite. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51:1145-1151, 1987.

BRASIL. Decreto-lei n. 86.955, de 18 de fevereiro de 1982. Dispõe sobre a inspeção e a fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, estimulantes ou biofertilizantes destinados à agricultura. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, p. 3241, 24 fev. 1982. Seção 1.

CHAN, Y.T.; KUAN, W.H.; CHEN, T.Y. & WANG, M.K. Adsorption mechanism of selenate and selenite on the binary oxide systems. *Water Res.*, 43:4412-4420, 2009.

CHEN, Z.; XING, B. & MCGILL, W.B. A unified sorption variable for environmental applications of the Freundlich equation. *J. Environ. Qual.*, 28:1422-1428, 1999.

DHILLON, S.K. & DHILLON, K.S. Selenium adsorption in soils as influenced by different anions. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 163:577-582, 2000.

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

EUROLA, M.; ALFTHAN, G.; ARO, A.; EKHOLM, P.; HIETANIEMI, V.; RAINIO, H.; RANKANEM, R. & VENÄLÄINEN, E.R. Results of the Finnish Selenium Monitoring Program. 2000-2001. MTT Agrifood Research Finland, 2003. 42p. Disponível em: <<http://orgprints.org/14831/1/met36.pdf>>. Acesso em: 11 jun. 2010.

FERREIRA, D.F. Sisvar: versão 5.3 build 74. Lavras, Universidade Federal de Lavras, 2007.

FONTES, M.P.F. & ALLEONI, L.R.F. Electrochemical attributes and availability of nutrients, toxic elements, and heavy metals in tropical soils. *Sci. Agric.*, 63:589-608, 2006.

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

GOMES, J.B.V.; CURI, N.; MOTTA, P.E.F.; KER, J.C.; MARQUES, J.J.G.S.M. & SCHULZE, D.G. Análise de componentes principais de atributos físicos, químicos e mineralógicos de solos do bioma cerrado. *R. Bras. Ci. Solo*, 28:137-153, 2004.

GONÇALVES, J.L.M.; FIRME, D.J.; NOVAIS, R.F. & RIBEIRO, A.C. Cinética de adsorção de fósforo em solos de cerrado. *R. Bras. Ci. Solo*, 9:107-111, 1985.

HARADA, T. & TAKAHASHI, Y. Origin of the difference in the distribution behavior of Tellurium and selenium in a soil-water system. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72:1281-1294, 2008.

HARTIKAINEN, H.; XUE, T.L. & PIIRONEN, V. Selenium as an antioxidant and pro-oxidant in ryegrass. *Plant Soil*, 225:193-200, 2000.

- HO, Y.S.; WASE, D.A.J. & FORSTER, C.F. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by Sphagnum Moss Peat. *Environ. Technol.*, 17:71-77, 1996.
- KABATA-PENDIAS, A. & MUKHERJEE, A.B. Trace elements form soil to human. New York, Springer, 2007. 550p.
- KAISER, K. & GUGGENBERGER, G. Mineral surfaces and soil organic matter. *Europ. J. Soil Sci.*, 54:219-236, 2003.
- KÄMPF, N.; CURTI, N. & MARQUES, J.J. Óxidos de alumínio, silício, manganês e titânio. In: MELO, V.F. & ALLEONI, L.R.F., eds. *Química e mineralogia do solo*. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. v.1. p.573-610.
- LI, Y.; WANG, W.; LUO, K. & LI, H. Environmental behaviors of selenium in soil of typical selenosis area, China. *J. Environ. Sci.*, 20:859-864, 2008.
- MARQUES, J.J.; SCHULZE, D.G.; CURTI, N. & MERTZMAN, S.A. Major element geochemistry and geomorphic relationships in Brazilian Cerrado soils. *Geoderma*, 119:179-195, 2004.
- MARTÍNEZ, M.; GIMÉNEZ, J.P.; ROVIRA, M. & DURO, L. Sorption of selenium (IV) and selenium (VI) onto magnetite. *Appl. Surf. Sci.*, 252:3767-3773, 2006.
- MOUTA, E.R.; MELO, W.J.; SOARES, M.R.; ALLEONI, L.R.F. & CASAGRANDE, J.C. Adsorção de selênio em Latossolos. *R. Bras. Ci. Solo*, 32:1033-1041, 2008.
- NAKAMURA, Y.M. & SEKINE, K. Sorption behavior of selenium and antimony in soils as a function of phosphate ion concentration. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 54:332-341, 2008.
- NAKAMURA, Y.; TAGAMI, K. & UCHIDA, S. Distribution coefficient of selenium in Japanese agricultural soils. *Chemosphere*, 58:1347-1354, 2005.
- ØGAARD, A.F.; SOGN, T.A. & EICH-GREATOR, S. Effect of cattle manure on selenate and selenite retention in soil. *Nutr. Cycl. Agroecosyst.*, 76:39-48, 2006.
- PLAZINSKI, W.; RUDZINSKI, W. & PLAZINSKA, A. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 152:2-13, 2009.
- RIOS, J.J.; BLASCO, B.; ROSALES, M.A.; SANCHEZ-RODRIGUEZ, E.; LEYVA, R.; CERVILLA, L.M.; ROMERO, L. & RUIZ, J.M. Response of nitrogen metabolism in lettuce plants subjected to different doses and forms of selenium. *J. Sci. Food Agric.*, 90:1914-1919, 2010.
- SAUVÉ, S.; HENDERSHOT, W. & ALLEN, H.E. Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH, total metal burden, and organic matter. *Environ. Sci. Technol.*, 34:1125-1131, 2000.
- SIGMAPLOT for Windows: versão 11.0. Systat Software, 2008.
- SINGH, M.; SINGH, N. & RELAN, P.S. Adsorption and desorption of selenite and selenate selenium on different soils. *Soil Sci.*, 132:134-141, 1981.
- SOARES, M.R.; CASAGRANDE, J.C. & ALLEONI, L.R.F. Adsorção de boro em solos ácidos em função da variação do pH. *R. Bras. Ci. Solo*, 32:111-120, 2008.
- SPARKS, D.L. *Environmental soil chemistry*. 2.ed. Amsterdam, Academic, 2003. 352p.
- TSENG, R.-L. & WU, F.-C. Inferring the favorable adsorption level and the concurrent multi-stage process with the Freundlich constant. *J. Hazard. Mater.*, 155:277-287, 2008.
- TERRY, N.; ZAYED, A.M.; SOUZA, M.P. & TARUN, A.S. Selenium in higher plants. *Ann. Rev. Plant Physiol. Plant Molec. Biol.*, 51:401-432, 2000.
- WANG, M.C. & CHEN, H.M. Forms and distribution of selenium at different depths and among particle size fractions of three Taiwan soils. *Chemosphere*, 52:585-593, 2003.
- WIJNJA, H. & SCHULTHESS, C.P. Interaction of carbonate and organic anions with sulfate and selenate adsorption on an aluminium oxide. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 64: 898-908, 2000a.
- WIJNJA, H. & SCHULTHESS, C.P. Vibrational spectroscopy of selenate and sulfate adsorption mechanisms on Fe and Al (hydr) oxide surfaces. *J. Colloid Interface Sci.*, 229:286-297, 2000b.

