UNIVERSIDADE FEDERAL DE LAVRAS

LÍVIA BOTELHO DE ABREU

SORÇÃO DE SELÊNIO EM SOLOS DO BIOMA CERRADO

LAVRAS – MG

2010

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

LÍVIA BOTELHO DE ABREU

SORÇÃO DE SELÊNIO EM SOLOS DO BIOMA CERRADO

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

Orientador

Dr. João José Granate de Sá e Melo Marques

LAVRAS – MG

2010

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

Abreu, Lívia Botelho de.
Sorção de selênio em solos do Bioma Cerrado / Lívia Botelho de Abreu. – Lavras : UFLA, 2010.
108 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2010.
Orientador: João José Granate de Sá e Melo Marques.
Bibliografia.

1. Selenato. 2. Adsorção. 3. Dessorção. 4. Kd. 5. Isotermas. 6. Cinética. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 631.41

LÍVIA BOTELHO DE ABREU

SORÇÃO DE SELÊNIO EM SOLOS DO BIOMA CERRADO

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

APROVADA em 27 de julho de 2010.

Dr. Mário César Guerreiro	UFLA
Dr. Nilton Curi	UFLA

Dr. João José Granate de Sá e Melo Marques
Orientador

LAVRAS – MG
2010

AGRADECIMENTOS

À Deus por ter me concedido inteligência, saúde e principalmente capacidade de concluir esta etapa.

À Universidade Federal de Lavras, juntamente com o Departamento de Ciência do Solo (DCS), pela oportunidade e infraestrutura para a realização deste curso.

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

Ao Professor João José Marques, que desde a graduação vem me auxiliando nos estudos e pesquisas, sempre muito dedicado, atencioso e paciente. Meu sincero e eterno agradecimento.

Aos demais professores do DCS, os quais também fizeram parte da construção do meu conhecimento, estando sempre dispostos a ajudar.

Aos Professores Nilton Curi e Mário Guerreiro pelas sugestões e colaboração nas correções.

Aos laboratoristas, João Gualberto, Roberto, Hilton e Humberto, os quais contribuíram muito durante a etapa de experimento.

Aos demais funcionários, em especial à Dirce, Eliane e "Pezão".

Aos estagiários, Toni e Paulo Henrique, pela ajuda durante a condução do experimento.

À minha família, Tereza, Geraldo, Laís e Laene, por acreditarem na minha capacidade e sempre torcerem por mim.

Ao Maurício, pela companhia e principalmente pelo compartilhamento de angústias e alegrias.

Aos colegas de curso pelos conselhos, dicas e trocas de experiências.

Enfim, MUITO OBRIGADA a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização e conclusão desta etapa.

RESUMO

O estudo da distribuição de Se em solos é de extremo interesse devido à estreita faixa entre níveis de deficiência e toxidade. A espécie química de Se com maior potencial toxicológico é o selenato, devido à sua alta mobilidade em solos, sendo então de grande importância a compreensão de seu comportamento em solos tropicais. Objetivou-se, neste trabalho, avaliar a capacidade de adsorção/dessorção do selenato e também, determinar o coeficiente de distribuição (K_d) e a velocidade de adsorção desse elemento em quatro solos representativos do Cerrado brasileiro. Para isso, foi realizado um experimento de adsorção em batelada utilizando-se 2 g de amostra de solo em 20 mL de solução, contendo dez diferentes concentrações iniciais de Se na forma de Na_2SeO_4, tendo como eletrólito de fundo $NaNO_3$ 0,03 mol/L. As amostras foram agitadas por 24 horas e a concentração de Se no sobrenadante foi determinada com o uso de espectrofotômetro de absorção atômica, em forno de grafite. Para verificar a dependência da adsorção em relação ao tempo, realizou-se um experimento nas mesmas condições do experimento de adsorção, porém foi utilizada somente a concentração de 1 mg Se/L e o tempo de agitação variou de 15 min a 72 h. As isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich ajustaram-se bem aos dados experimentais. Para o estudo cinético, o melhor modelo foi o de pseudo-segunda ordem, sendo que o tempo necessário para a adsorção do Se entrar em equilíbrio foi de aproximadamente 4 horas. Os solos com maior capacidade de adsorção de Se foram aqueles com maiores conteúdos de argila e óxido de Al, sendo que a presença de outros óxidos como Fe, Mn e Ti, não foram fatores determinantes na adsorção desse ânion. De forma geral, os valores obtidos para K_d foram baixos e assim conclui-se que o Se tende a ficar mais em solução do que retido nas partículas do solo. Portanto, os solos mais intemperizados, com maior conteúdo de argila e predomínio de óxidos de Al, foram os que tiveram maior afinidade pelo selenato e nos solos com textura média ou arenosa, esse elemento tende a ser menos retido e assim pode ser facilmente lixiviado ou mesmo ser absorvido pelas plantas, podendo causar malefícios ao ecossistema.

Palavras-chave: Selenato. Isoterma de Langmuir. Isoterma de Freundlich. Cinética de pseudo-segunda ordem. K_d. Adsorção. Dessorção.

ABSTRACT

The study of Se distribution in soils is of general interest because of its 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 in understanding Se behavior in tropical soils. This study aimed to evaluate the capacity of adsorption/desorption and adsorption velocity of selenate, and its distribution coefficient (K_d) in four soils from the Brazilian Cerrado. An experiment was performed in batch adsorption using 2 g of soil samples in 20 mL of solution containing ten different initial concentrations of Se in the form of Na_2SeO_4, with a background electrolyte, (0,03 mol/L $NaNO_3$). The samples were shaken for 24 hours and Se concentration in the supernatant was determined by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry. The adsorption velocity experiment was performed under the same experimental conditions of adsorption, but only at the concentration of 1 mg Se/L. The shaking time ranged from 15 min to 72 h. The adsorption isotherms of Langmuir and Freundlich adjusted well to the experimental data. For the adsorption velocity study the best model was the pseudo-second order, and the time required to enter Se adsorption equilibrium was about 4 hours. The soils with higher adsorption capacity of Se were those with higher clay and Al oxide contents. The presence of other oxides such as Fe, Mn, and Ti were not factors in the adsorption. In general, the values for K_d were low and Se tends to be more in solution than in the solid phase. The most weathered soils, with higher clay content and Al oxides, were also those that had higher affinity for selenate. For sandy and loamy soils, selenate was less adsorbed and thus can be easily leached down or uptaken by plants harming the ecosystems.

Keywords: Selenate. Langmuir isotherm. Freundlich isotherm. Kinetics pseudo-second order. K_d. Adsorption. Desorption.

SUMÁRIO

1	**INTRODUÇÃO**	9
2	**REFERENCIAL TEÓRICO**	10
2.1	**Selênio**	10
2.2	**Selênio na saúde humana e animal**	13
2.3	**Selênio no meio ambiente**	15
2.4	**Comportamento do selênio em solos**	18
2.5	**Solo**	22
2.6	**Adsorção**	24
2.7	**Coeficiente de distribuição**	27
2.8	**Velocidade de adsorção**	28
3	**MATERIAL E MÉTODOS**	30
3.1	**Solos**	30
3.2	**Análise dos solos**	32
3.2.1	**Análises físicas**	33
3.2.2	**Análises químicas**	33
3.3	**Ensaio de adsorção**	36
3.4	**Dessorção**	37
3.5	**Isotermas de adsorção**	38
3.6	**Coeficiente de distribuição (K_d)**	39
3.7	**Velocidade de adsorção**	39
3.8	**Modelos cinéticos**	40
3.9	**Determinação analítica do selênio**	41
3.10	**Análise estatística dos dados**	42
4	**RESULTADOS E DISCUSSÃO**	42
4.1	**Caracterização dos solos**	42
4.2	**Isotermas de adsorção do selênio: Resultados**	51

4.3 **Isotermas de adsorção do selênio: Discussão**..... 58
4.4 **Dessorção**..... 67
4.5 **Coeficiente de distribuição (K_d)**..... 73
4.6 **Dependência da adsorção do selênio com o tempo**..... 77
4.7 **Teor biodisponível de selênio**..... 86
5 **CONCLUSÃO**..... 89
REFERÊNCIAS..... 90
APÊNDICE A..... 104
APÊNDICE B..... 105

1 INTRODUÇÃO

A simples determinação do teor total de elementos traço no meio ambiente não é bastante para estimar os riscos potenciais à saúde humana/animal e ao meio ambiente. A importância de conhecer o comportamento de elementos químicos no solo se faz necessária quando há como finalidade a aplicação agrícola e ambiental dos mesmos. A presença de selênio no solo vem provocando alterações no ecossistema, além de oferecer riscos à saúde pública.

O selênio é um dos elementos que possuem a relação mais estreita entre níveis tóxicos e deficiência. Ele é um micronutriente essencial para humanos e animais, mas quando os níveis desse elemento no solo são altos, ele é frequentemente acumulado em plantas e pode causar toxidez a animais/humanos que ingerirem a vegetação. Por outro lado, sintomas de deficiência são comumente observados quando níveis de Se em plantas são baixos.

As principais espécies de Se encontradas na solução do solo são selenito (Se^{4+}) e selenato (Se^{6+}). Sua toxidez está relacionada com o estado de oxidação, sendo o selenito mais tóxico que o selenato. No entanto, selenato é menos retido pelas superfícies coloidais do solo, e portanto, lixiviado e disponível para as plantas mais facilmente, e assim é considerado a espécie de Se com o maior potencial toxicológico. Logo, a compreensão do comportamento químico do selenato no solo é importante para minimizar efeitos ambientais indesejados.

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

O entendimento do movimento de substâncias potencialmente tóxica é necessário para caracterizar o risco associado com a contaminação e para

desenvolver, quando necessário, planos de emergência ou ação de remedição. O coeficiente de distribuição (K_d) é um dos mais importantes parâmetros usados para a estimação da migração potencial de contaminantes presentes na solução do solo, em contato com a superfície e subsuperfície.

Outra maneira de se obter informações sobre mecanismos de adsorção do selênio em solos e em seus constituintes é através da velocidade de adsorção. Esse estudo é especialmente útil na previsão da taxa de retenção e liberação de espécies de selênio no solo. Com tais informações, é possível prever o destino desse elemento nos solos, como ele afeta qualidade de águas superficiais e subterrâneas e, consequentemente a saúde humana e animal.

Objetivou-se, neste trabalho, avaliar a capacidade de adsorção e dessorção do selênio em solos representativos do Cerrado com diferentes propriedades físico-químicas. E, através dos parâmetros obtidos pela equação 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 deste elemento.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Selênio

Selênio é um elemento químico do grupo 16 da tabela periódica, de símbolo Se e está localizado entre o S e o Te com propriedades químicas intermediárias entre os metais e os ametais, portanto considerado um metalóide. Selênio, o qual deriva do grego selene e quer dizer lua, foi isolado e identificado em 1817 pelo químico sueco Jöns Jacob Berzelius (SELENIUM, 2007/2008). Esse elemento possui propriedades químicas e físicas muito semelhantes ao enxofre, sendo parecidos quanto ao raio atômico, energia de ligação, potencial

de ionização e afinidade eletrônica (TINGGI, 2003). Já as diferenças existentes entre ambos estão relacionadas com o caráter metálico que aumenta com o aumento do número atômico; os compostos de Se com elementos metálicos são mais covalentes, já que o íon Se^{2-} é maior e mais polarizável que o S^{2-}; e também há diferenças na força de acidez (MAHAN; MYERS, 1995; TINGGI, 2003). Algumas propriedades químicas e físicas do Se estão resumidas na Tabela 1.

Tabela 1 Propriedades químicas e físicas do Selênio

Propriedades	**Selênio (Se)**
Massa atômica (u)	78,96
Número atômico	34
	4,39 (vermelho)
Densidade (kg/L)	4,81 (cinza)
	4,28 (preto)
Raio iônico (nm)	0,20
Eletronegatividade	2,4
Raio atômico (nm)	0,12
Energia de ionização (kJ/mol)	224
Estrutura eletrônica	$[Ar]3d^{10}4s^{2}4p^{4}$
	484 (vermelho)
Ponto de fusão (K)	494 (cinza)
	453 (preto)
Ponto de ebulição (K)	958
Eletroafinidade (kJ/mol)	195

Selênio é alotrópico e as três principais formas em que pode ocorrer são a amorfa, que é vermelha na forma de pó e preta na forma vítrea; a cristalina que é vermelha; e a metálica cinza, também cristalina, composta de cadeias helicoidais infinitas de átomos de Se. A última forma é a mais estável em condições normais, as outras convertem-se em formas metálicas muito lentamente consistindo de moléculas Se_8 cíclicas (JOLLY, 1966; SELÊNIO, 2004).

Existem quatro estados de oxidação para o selênio: seleneto (Se^{2-}), que predomina em compostos orgânicos; Se elementar (Se^0), que é a forma mais estável e é praticamente não tóxico; selenito (Se^{4+}) e selenato (Se^{6+}), comumente ocorrem no ambiente, não formam compostos estáveis e são altamente solúveis em água (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

O seleneto de hidrogênio (H_2Se) é um gás fétido e venenoso, moderadamente solúvel em água, e em concentração de 1,5 ppm é intolerável a humanos (SELENIUM, 2007/2008). O óxido SeO_2 contrasta com o SO_2 pois é sólido na temperatura ambiente, possui estrutura de cadeia infinita e dissolve-se em água para formar ácido selenioso (H_2SeO_3), um agente oxidante moderadamente forte. A oxidação do ácido selenioso leva à formação do ácido selênico (H_2SeO_4), o qual é bastante semelhante ao ácido sulfúrico na força de acidez (JOLLY, 1966; MAHAN; MYERS, 1995). Em comum com o comportamento de oxiânions de outros elementos em estados de oxidação elevados, a redução de SeO_4^{2-} geralmente é lenta (SHRIVER; ATKINS, 2003). Estudos cinéticos mostram que a redução do selenato a selenito pelos colóides dos solos ocorre a taxas extremamente lentas, por exemplo de 50 a 200 horas (NEAL; SPOSITO, 1989; SPOSITO; YANG; MACKZUM, 1991).

De acordo com as circunstâncias, Se é condutor ou não condutor, um oxidante ou um antioxidante, um colorante ou descorante, cristalino ou amorfo. Essas diversas características fazem com que esse elemento possua um vasto

uso. Ele é obtido principalmente como subproduto do refino do cobre e, em uma menor extensão, do refino do chumbo (UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY – USGS, 2004).

Os compostos de Se são usados em retificadores que convertem corrente alternada em contínua, em células fotelétricas, já que sua condutividade aumenta na presença de luz e porque ele pode converter a energia luminosa em energia elétrica. É usado na xerografia e na fotografia, na manufatura de esmaltes para cerâmica e derivados do aço e também serve como agente vulcanizante e galvanizante da borracha para aumentar a resistência à abrasão. Quando introduzido em pequenas quantidades no vidro, serve como descorante, eliminando a cor verde causada pelas impurezas do Fe, mas em grandes quantidades dá ao vidro uma coloração vermelha. Uma alta proporção de Se é usado como suplemento alimentar para humanos e animais e é um componente comum de vários cosméticos, xampus anticaspa por exemplo, e medicamentos como agente terapêutico e antioxidante. Na agricultura é usado em fertilizantes, inseticidas e adubos foliares (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007; SELÊNIO, 2004; USGS, 2004).

2.2 Selênio na saúde humana e animal

Selênio é um micronutriente ao qual se aplica bem uma frase do alquimista Paracelsus “a dose faz o veneno”, já que, em pequenas quantidades, é essencial para organismos vivos, porém torna-se tóxico em concentrações elevadas. Esse é um dos elementos que possuem a relação mais estreita entre níveis tóxicos e deficiência (cerca de 10 vezes). Os humanos entram em contato com o Se através da água, ar, pele e alimentos, sendo esse último a principal forma de entrada do elemento nos organismos. As principais formas de Se ingeridas são as formas orgânicas, principalmente os aminoácidos

selenometionina e selenocistéina, que são as formas presentes naturalmente nos alimentos. Já as principais formas inorgânicas absorvidas, porém menos que as orgânicas, são o selenito e o selenato (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY – ATSDR, 2003; WACHOWICZ; BIKOWSKA; NOWAK, 2001).

A ingestão diária recomendada de Se é de 55 μg/dia para adultos de ambos os sexos (aproximadamente 0,8 μg/kg/dia) e de 30 μg/dia para crianças e o nível de ingestão máxima tolerável é de 400 μg/dia (aproximadamente 5,7 μg/kg/dia) (ATSDR, 2003). No Brasil, crianças dos estados de São Paulo, Belém, e Macapá, possuem uma ingestão média diária de 26,3; 37,4; 107 μg de Se respectivamente. Já estudantes de 20 a 24 anos do estado de São Paulo possuem uma ingestão diária de 37 μg de Se (MAIHARA et al., 2004). Os animais, ruminantes e aves, necessitam de 0,02 mg/kg e 0,03 – 0,05 mg/kg, respectivamente (WORLD HEALTH ORGANIZATION – WHO, 1987).

Como um elemento essencial, Se possui um papel importante na atividade biológica de inúmeras proteínas, principalmente a glutationa peroxidase que previne o organismo de danos oxidativos; atua no metabolismo do hormônio tireoidiano (iodotironina deiodinase); e controla reações redox intracelulares (tioredoxina redutase). Além disso, há evidências de que o Se atua na prevenção e cura do câncer (principalmente do cólon e próstata) e da AIDS, aumenta a função imunológica antibacterial e antiviral do organismo, protege contra doenças cardiovasculares, possui um efeito sinergético com a vitamina E e uma ação protetora contra a função tóxica de alguns metais, como Cd, Pb, Hg e Ta (ATSDR, 2003; BIKOWSKA; NOWAK, 2001; NAVARRO-ALARCON; CABRERA-VIQUE, 2008; WACHOWICZ; SEIXAS; KEHRIG, 2007; WHO, 1987).

A deficiência de Se está associada a duas doenças que são encontradas principalmente na China: a doença de Keshan, que é uma cardiomiopatia

endêmica que afeta crianças e mulheres na idade fértil causando insuficiência cardíaca, aumento do coração, arritmia e padrões anormais de eletrocardiograma (ECG); e a doença de Kashin-Beck, que afeta crianças causando atrofia, degeneração e necrose do tecido cartilaginoso e deterioração da articulação. Nos animais, a deficiência de Se causa a doença do músculo branco (distrofia muscular) em ovelhas e gado e distrofia do miocárdio em suínos. A toxidade de Se é mais pronunciada em regiões seleníferas, ou seja, regiões com alto teor de Se nos solos e causa, nos animais, doença alcalina, redução de peso, perda de pelo, deformação do casco e dor, hipotermia, dermatite e cambaleio. Nos humanos causa dano nos rins e fígado, coagulação sanguínea, necrose do coração e fígado, lesões na pele, perda de cabelo e unha, descoloração e perda dos dentes, cáries, náusea, vomito e odor de alho na boca (WHO, 1987).

2.3 Selênio no meio ambiente

Selênio está distribuído no meio ambiente de forma irregular, sendo encontradas regiões deficientes e outras seleníferas, ou seja, com alto teor de selênio nos solos. Estima-se que ele seja o 69º elemento mais abundante na crosta terrestre (ATSDR, 2003), com uma concentração que varia de 0,05 a 0,5 mg/kg (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007). Rochas ígneas possuem um teor médio de Se de 0,05 mg/kg, no entanto, nas máficas o teor pode chegar até 0,1 mg/kg. Nas rochas sedimentares, o conteúdo de Se é mais pronunciado nos sedimentos argilosos (0,3-0,6 mg/kg) que nos arenosos (0,01-0,08 mg/kg) e calcários (0,08 mg/kg) (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007; USGS, 2004).

Nos solos, o conteúdo de Se é herdado do material de origem e sua distribuição se dá pelos processos de formação do solo, intemperismo e deposição atmosférica. O conteúdo médio de Se, em solos de todo o mundo, é

estimado de 0,2 (USGS, 2004) a 0,33 mg/kg, sendo os maiores teores observados em solos argilosos e orgânicos (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007). Em regiões consideradas deficientes em Se, o teor não ultrapassa 0,1 mg/kg como nas regiões da China onde predomina a doença de Keshan (LI et al., 2008), na Dinamarca, na Nova Zelândia, na Finlândia e na Austrália (COMBS JÚNIOR, 2001). Já em áreas seleníferas, como uma região montanhosa da China, o teor de Se pode chegar a 48 mg/kg (LI et al., 2008) ou até mesmo 90 mg/kg como ocorre nos EUA, além de países como Austrália, Índia, Irlanda, Colômbia, Venezuela e Canadá que também possuem regiões com concentrações de Se elevadas no solo (COMBS JÚNIOR, 2001; DHILLON; DHILLON, 2003).

Existe pouca informação a respeito do conteúdo de Se em solos brasileiros, há trabalhos que mostram que os solos do estado de São Paulo possuem teores de Se variando de 68 a 220 µg/kg (FARIA, 2009) e solos do estado de Goiás de 1 a 8 µg/kg (FICHTNER et al., 1990). A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB (2005) dispõe sobre valores orientadores de referência de qualidade e prevenção para solos do estado de São Paulo em que, para o elemento Se, são 0,25 e 5 mg/kg respectivamente.

Sob condições naturais o nível de Se na água é muito baixo, normalmente varia de alguns décimos a 2 ou 3 µg/L (WHO, 1987). Para o consumo humano, a água deve conter até 10 µg Se/L (CETESB, 2005; CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA, 2005), já para animais esse valor é de 50 µg Se/L e para água de irrigação de 20 µg Se/L (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

O Se passou da categoria de tóxico às plantas para um micronutriente essencial, pois faz parte do RNA transferidor envolvido na síntese de proteínas (MALAVOLTA, 2006). O teor de Se nas plantas reflete o conteúdo desse no solo, portanto, a capacidade das plantas acumularem este elemento depende do

fator solo e do fator planta, além de outros, fazendo com que algumas acumulem quantidades que sejam tóxicas a animais e humanos que ingerirem a vegetação ou então não acumularem quantidades que sejam necessárias à ingestão mínima recomendada (GISSEL-NIELSEN et al., 1984). Com isso, o conteúdo de Se na vegetação tem recebido muita atenção, já que ele influencia na cadeia alimentar. De acordo com McLaughlin, Parker e Clarke (1999) de todos os elementos potencialmente tóxicos presentes no solo, Se, juntamente com Cd, é a principal preocupação em termos de contaminação da cadeia alimentar. Paradoxalmente, estima-se que 0,5 a 1 bilhão de pessoas no mundo podem ter deficiência de Se (COMBS JÚNIOR, 2001).

O Brasil possui fortes evidências da deficiência de Se na população, no entanto, nenhuma pesquisa completa sobre o assunto está disponível (MORAES et al., 2009). Ferreira et al. (2002) relataram que alimentos consumidos no Brasil possuem consideravelmente baixo teor de Se, quando comparados a padrões internacionais, como por exemplo nos EUA, o que é talvez, um dos fatores determinantes do baixo teor de Se nos solos brasileiros. O mesmo foi observado por Faria (2009) em plantas de *Brachiaria.* Já na castanha-do-Pará, que é um alimento considerado fonte de Se, a literatura apresenta teores que podem variar de 0,03-512 mg Se/kg (FREITAS et al., 2008).

Em áreas onde a biodisponibilidade de Se é baixa, uma alternativa é a suplementação de fertilizantes comerciais. Em 1984, o Ministério de Agricultura e Florestas da Finlândia decidiu iniciar a suplementação de fertilizantes minerais com selenato de sódio. A princípio, a suplementação era de 16 mg/kg de Se para cereais e hortaliças e de 6 mg/kg de Se para pastagens. Após alguns anos e inúmeras pesquisas, a partir de 1998 o teor de Se em fertilizantes passou a ser de 10 mg/kg (EUROLA et al., 2003). Essa suplementação melhorou o valor nutritivo da cadeia alimentar do solo para plantas, animais e humanos, fazendo com que o nível de Se nos alimentos esteja dentro dos limites considerados

seguros e adequados e também melhorou a quantidade de produção das plantas (HARTIKAINEN, 2005). A legislação brasileira não inclui o Se como um micronutriente, como pode ser verificado no Art. 3º, V, c do Decreto 86955/82 (BRASIL, 1982). Entretanto, essa inclusão do Se em fertilizantes foi muito discutida e defendida por Malavolta (1996), em um relatório apresentado à uma empresa de fertilizantes já que esta, em 1996, tentou lançar no Brasil um fertilizante contendo Se, que não foi liberado pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento alegando não existirem pesquisas nacionais que indicassem a necessidade de um fertilizante contendo o elemento.

2.4 Comportamento do selênio em solos

Devido à importância do Se como micronutriente e também pela sua toxidade, muitos estudos sobre o comportamento ambiental geoquímico desse elemento têm sido apresentados em inúmeras publicações (DHILLON, 2000; DHILLON; WANG; CHEN, 2003; FUJITA et al., 2005; HARADA; TAKAHASHI, 2008; LI et al., 2008; NAKAMURA; TAGAMI; UCHIDA, 2005; PEAK, 2006; SAYGI et al., 2007; ROVIRA et al., 2008; SPOSITO; WIT; NEAL, 1988; ZHANG; SPARKS, 1990). O comportamento do selenato no solo é semelhante ao sulfato, já o selenito se assemelha mais ao fosfato (NEAL; SPOSITO, 1989; WIJNJA; SCHULTHESS, 2000b).

De maneira geral, os fatores que controlam as formas e comportamento do Se nos solos são o potencial redox e o pH (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007; NEAL et al., 1987a;), mas outros fatores como presença de óxidos/hidróxidos (principalmente de Fe, Al e Mn), conteúdo de argila, matéria orgânica (SINGH; SINGH; RELAN, 1981; WANG; CHEN, 2003) e presença de outros íons (DHILLON; DHILLON, 2000; NEAL et al., 1987b) também possuem um papel importante. Balistrieri e Chao (1987), estudando a

adsorção de Se pela goethita, concluíram que as condições que favorecem a mobilidade de Se no meio ambiente são pH alcalino, alta concentração de Se, condições de oxidação e alta concentração de ânions adicionais que são fortemente adsorvidos.

A característica essencial ou tóxica do Se depende não somente de sua concentração no solo, água ou alimento, mas também da espécie química na qual ele aparece, já que essa reflete diretamente sua absorção e biodisponibilidade. Selenato é a espécie de Se mais móvel e biodisponível. Nessa forma, Se é ligado mais fracamente à superfície das partículas do solo, sendo retido somente por forças coulombianas nos sítios de carga positiva das partículas do solo (SAEKI, 2008). Portanto, o entendimento da química do selenato em solos é importante para minimizar efeitos ambientais potencialmente perigosos (PEAK; SPARKS, 2002).

Inúmeras pesquisas têm comparado a adsorção de selenato e selenito em uma variedade de superfícies minerais, e a menor adsorção do selenato comparada com o selenito tem sido observada por: Balistrieri e Chao (1987) em goethita, Neal e Sposito (1989) e Fio, Fujii e Deverel (1991), em solos aluviais, Saeki, Matsumoto e Tatsukawa (1995), em óxido de Mn sintético, Monteil-Rivera et al. (2000), em hidroxiapatita e Goh e Lim (2004), em solos tropicais. Selenato forma preferencialmente complexo de esfera externa, com uma molécula de água entre o ânion e a superfície do solo, e selenito forma complexo de esfera interna (HAYES et al., 1987; MARTÍNEZ et al., 2006; SAEKI, 2008). No entanto, controvérsias ainda existem a respeito do complexo de superfície do selenato formado em superfícies minerais, pois, dependendo das circunstâncias, pH e superfície mineral por exemplo, selenato ora forma complexo de esfera externa, ora complexo de esfera interna (PEAK, 2006; SU; SUAREZ, 2000).

Em óxido de alumínio, selenato predomina na forma de complexo de esfera externa, mas em pH <6 uma pequena fração também está presente como

complexo de esfera interna (WIJNJA; SCHULTHESS, 2000b). Em goethita, esse ânion forma predominantemente complexo de esfera interna monodentado em pH <6 e em pH> 6 existe predominantemente como complexo de esfera externa (MANCEAU; CHARLET, 1994; PEAK; SPARKS, 2002; WIJNJA; SCHULTHESS, 2000b). Já na hematita, SeO_4^{2-} forma somente complexo de esfera interna (PEAK; SPARKS, 2002). Rovira et al. (2008) modelaram complexos de superfície para o Se e consideraram para Se^{4+} a formação do complexo $FeOSe(O)O^-$ em hematita e uma mistura de $FeOSe(O)O^-$ e FeOSe(O)OH em goethita e para o Se^{6+}, tanto na hematita quanto na goethita, a formação do complexo $FeOH_2^+$-SeO_4^{2-}.

Minerais óxido (termo geral utilizado para designar óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos) de Fe e Al são os principais geosorventes de oxiânions de Se no solo (NAKAMURA; TAGAMI; UCHIDA, 2005; WANG; CHEN, 2003). Tais óxidos possuem alto ponto de carga zero (8,5-9,5), fazendo-os positivamente carregados acima do pH típico dos solos, além de possuírem grande área de superfície e uma alta densidade de superfície para reações de troca de ligantes (ALLEONI; MELLO; ROCHA, 2009; KÄMPF; CURI; MARQUES, 2009). Além dos óxidos de Fe e Al, óxidos de Mn podem também influenciar a adsorção de Se em solos, mesmo possuindo ponto de carga zero baixo (< 4), causando assim uma alta densidade de cargas negativas superficiais (KÄMPF; CURI; MARQUES, 2009). Saeki, Matsumoto e Tatsukawa (1995) concluíram que a força de ligação entre Se^{4+} e óxido de Mn é mais fraca que entre goethita e Se^{4+} e que a adsorção de Se nesse óxido é diretamente dependente do estado de oxidação, sendo específica para o Se^{4+}, já que Se^{6+} foi muito menos adsorvido do que Se^{4+}. Neal et al. (1987a) relataram uma correlação positiva entre adsorção de Se^{4+} e conteúdo de Mn, Fe e Al nos solos.

A adsorção do Se é dependente do pH. Geralmente, essa diminui com o aumento do pH devido ao aumento de cargas negativas dos minerais e

consequentemente aumento de forças repulsivas entre os colóides do solo e esse ânion (HYUN et al., 2006). Porém, quando o pH da solução do solo for inferior ao PCZ, a carga líquida predominante será positiva favorecendo então as trocas aniônicas (ALLEONI; MELLO; ROCHA, 2009). Goh e Lim (2004) observaram que a adsorção do Se^{6+}, a pH 3, atingiu 46% e 15% a pH 7, enquanto o Se^{4+} alcançou 83% a pH 3 e 59% a pH 7. Segundo Dhillon e Dhillon (1999), solos ácidos têm maior afinidade pelo Se do que solos alcalinos.

O aumento da força iônica é também outro fator que causa a diminuição da adsorção de Se em solos, já que seu aumento causa competição entre os íons pelos sítios de troca e diminui a atividade do SeO_4^{2-} devido à formação de pares iônicos (ALLEONI; MELLO; ROCHA, 2009). Para uma força iônica de 0,1e 0,01 mmol/L de NaCl praticamente todo SeO_4^{2-} é adsorvido, enquanto 1,0 mmol/L de NaCl reduz a adsorção para aproximadamente 65% (SU; SUAREZ, 2000).

A mobilidade e biodisponibilidade do Se em solos pode ser afetada pela presença de ânions competitivos. Sulfato (SO_4^{2-}), nitrato (NO_3^-) e principalmente fosfato (PO_4^{3-}) podem competir com SeO_4^{2-} e SeO_3^{2-} por sítios de adsorção diminuindo assim a retenção desse elemento no solo (DHILLON; DHILLON, 2000; GOH; LIM, 2004; NAKAMURA; SEKINE, 2008; MONTEIL-RIVERA et al., 2000; SAEKI; MATSUMOTO; TATSUKAWA, 1995). Entretanto, a presença de cátions, como Ca^{2+}, pode aumentar a adsorção do Se, o que pode ser atribuído à precipitação ou a um aumento da carga de superfície pela adsorção de Ca (MONTEIL-RIVERA et al., 2000; NEAL et al., 1987b). Conforme Balistrieri e Chao (1987) a sequência de competição de ânions com Se é fosfato > silicato ≥ citrato > molibdato > bicabornato/carbonato > oxalato > fluoreto > sulfato.

2.5 Solo

Solos são materiais complexos, refletindo a variabilidade do material de origem pelo qual eles são formados. No entanto, sua composição química, tamanho de partículas e mineralogia podem estar relacionados com o grau pelo qual o material de origem tem sido alterado pelo intemperismo (MCBRIDE, 1994).

O solo é formado por um sistema multifásico, no qual consiste das fases sólida (cerca de 50%), líquida (cerca de 25%) e gasosa (cerca de 25%). Ele é constituído por minerais, poros ocupados por água e ar e material orgânico. A fase sólida é a mistura de minerais e matéria orgânica que formam o esqueleto estrutural do solo. A fração mineral pode ser dividida em minerais primários e secundários. Minerais primários, devido às constantes mudanças físicas, químicas e biológicas que ocorrem no solo, transformam-se em minerais secundários e liberam espécies iônicas para a solução. Os minerais podem ser classificados de acordo com o diâmetro de suas partículas, podendo estas variar do tamanho argila (menor do que 2 μm), passando por silte, areia, dentre outros até matacões com tamanho maior do que 200 mm. A fração argila e também a silte podem apresentar cargas positivas e negativas, sendo que a maioria dos solos apresentam maior número de cargas negativas. No entanto, solos intemperizados, como por exemplo os Latossolos, apresentam a densidade de carga positiva maior do que negativa (Figura 1). Em solos altamente intemperizados, a caulinita (argila do tipo 1:1), os óxidos de Fe (goethita e hematita) e Al (gibbsita) e a matéria orgânica são os principais responsáveis pelas cargas desses solos (ALLEONI et al., 2009; LINDSAY, 1979; RESENDE et al., 2007).

Figura 1 Relação entre idade dos solos e equilíbrio de cargas elétricas (adaptado de RESENDE et al., 2007)

A fase gasosa do solo é uma mistura de gases, seu conteúdo e composição são determinados pela relação solo-água-planta. O ar do solo tende a ter concentrações de oxigênio menor do que o ar atmosférico (<20%) e maior em dióxido de carbono (>0,03%). Além desses gases, o solo pode também conter CH_4 e H_2S formados pela fermentação anaeróbica da matéria orgânica. A fase líquida do solo, comumente chamada de solução do solo é composta de água, material coloidal e substâncias dissolvidas. Essas substâncias são sais livres e os íons desses sais estão frequentemente reagindo entre si e entre a fase sólida do solo (TAN, 1998).

A solução do solo envolve completamente a fase sólida e, como pode ser verificado na Figura 2, ela pode ser afetada por inúmeras reações que ocorrem constantemente no ambiente, sendo que sua composição é principalmente controlada pela fase mineral dos solos (LINDSAY, 1979).

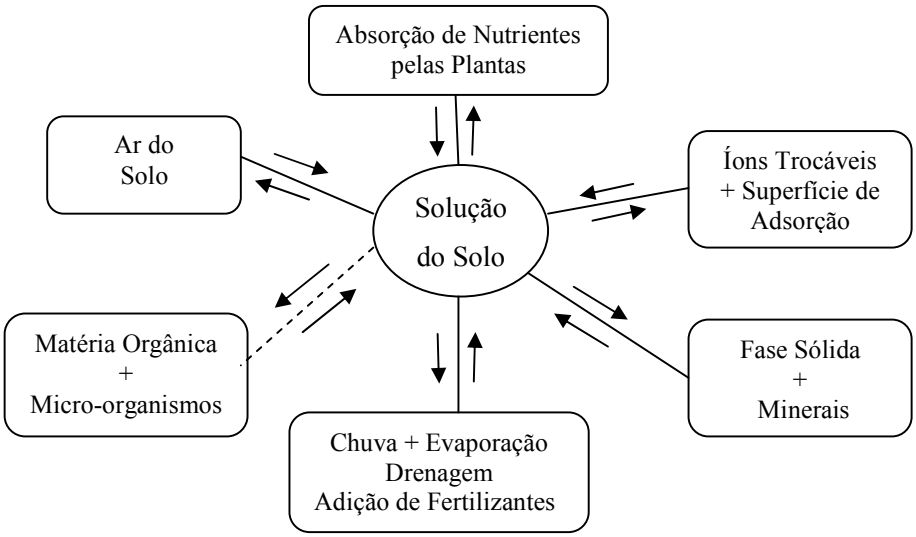

Figura 2 O equilíbrio dinâmico que ocorre nos solos (adaptado de LINDSAY, 1979)

2.6 Adsorção

O processo de adsorção pode ser definido como a acumulação de uma substância ou material na interface entre a superfície sólida e a solução (SPARKS, 2003), sendo esse, um processo de retenção altamente complexo e fundamental para compreender as interações que ocorrem no sistema solo-água-planta-atmosfera (ALLEONI; MELLO; ROCHA, 2009). A adsorção de íons, na fase sólida mineral e orgânica, ocorre devido à existência de cargas elétricas de superfície, positivas e negativas, que atraem ânions e cátions, respectivamente (MEURER, 2006).

O processo de sorção na interface mineral/água tipicamente controla a mobilidade e a biodisponibilidade de elementos químicos (MEURER, 2006). Os mecanismos de adsorção e dessorção, juntamente com os processos de

precipitação/dissolução, são os mais importantes processos químicos no solo, já que eles determinam a quantidade de nutrientes e contaminantes para as plantas que são retidos na superfície do solo sendo um dos processos primários que afetam o transporte desses elementos em solos (ALLEONI; MELLO; ROCHA, 2009; SPARKS, 2003).

Em solos altamente intemperizados, além da caulinita (argilomineral predominante) os óxidos de Fe, Al e Mn (área superficial específica em torno de 100 a 200 m^2/g, a qual está relacionada com seu tamanho diminuto e baixo grau de cristalinidade) e os grupos funcionais da matéria orgânica são superfícies muito importantes no processo de adsorção, já que eles apresentam elevada superfície específica e, portanto, muitos pontos de contato com a solução do solo (ALLEONI et al., 2009; COSTA; BIGHAM, 2009; KÄMPF; CURI; MARQUES, 2009).

As isotermas de adsorção são amplamente usadas para caracterizar a retenção de elementos químicos no solo. Elas representam, graficamente, a relação entre a concentração do elemento adsorvido (adsorvato) pelo sólido, nesse caso o solo (adsorvente), e a concentração da substância na solução de equilíbrio.

As isotermas de Langmuir e Freundlich são as que têm sido usadas com mais frequência para estimar a capacidade de adsorção de vários elementos químicos em solos (ALLEONI; CAMARGO; CASAGRANDE, 1998; ALVES; LAVORENTI, 2004; DHILLON; DHILLON, 1999; LEE et al., 2007; MARCHI et al., 2006; MOUTA et al., 2008; SODRÉ; LENZI; COSTA, 2001; ZHANG et al., 2009).

A isoterma de Langmuir foi originalmente desenvolvida para descrever a adsorção de gases em superfícies sólidas. No entanto, ela tem sido adaptada para interpretar a adsorção de espécies químicas presentes em solução em adsorventes sólidos, incluindo sólidos heterogêneos como o solo (UNITED

STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA, 1999). Esse modelo é baseado em algumas suposições: a adsorção não pode ir além do recobrimento de uma monocamada, ocorrendo adsorção máxima assim que a superfície é preenchida e, portanto, o equilíbrio é atingido; todos os sítios de adsorção são equivalentes uns aos outros e a superfície é homogênea; a capacidade de uma molécula ser adsorvida num certo sítio é independente da ocupação dos outros sítios e cada sítio pode conter apenas uma molécula; as espécies adsorvidas não interagem; e a energia de adsorção é a mesma em todos os sítios e independente da superfície coberta (ATKINS; PAULA, 2004; SPARKS, 2003).

A isoterma de Langmuir pode ser definida como:

$$q_e = \frac{k_L b C_e}{1 + k_L C_e} \tag{1}$$

em que q_e é a concentração do elemento adsorvido por unidade de massa do adsorvente (mg/kg), C_e é a concentração de equilíbrio do adsorvato em solução (mg/L), k_L é a constante de afinidade do adsorvente pelo adsorvato (L/mg) e b é capacidade máxima de adsorção (mg/kg).

A isoterma de Langmuir, em uma de suas suposições, considera a independência e equivalência dos sítios de adsorção. No entanto, observam-se alguns afastamentos em relação a essa hipótese, como por exemplo é o caso do estudo da entalpia da adsorção, que sugere que os sítios ocupados em primeiro lugar são aqueles energeticamente mais favoráveis à adsorção. Com isso, muitos estudos surgiram para levar em conta essas variações, e um deles foi o modelo empírico de Freundlich (ATKINS; PAULA, 2004).

A isoterma de Freundlich pode ser definida como:

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

em que k_F pode indicar a adsorção do íon no solo (mg kg^{-1}(mg L^{-1})-$^{1/n}$) e a constante n (adimensional) representa a heterogeneidade dos sítios de energia, e então a intensidade de adsorção. Quando 1/n <1 a reação é favorável e quando for igual a 1 a isoterma de Freundlich representa um modelo linear e então o k_F de Freundlich é equivalente ao coeficiente de distribuição (K_d) que será definido em sequência (TSENG; WU, 2008; USEPA, 1999).

2.7 Coeficiente de distribuição

O coeficiente de distribuição (K_d), também chamado de coeficiente de partição, é usualmente definido como a taxa da concentração da substância associada ao sólido (adsorvida) para a concentração da substância na fase aquosa quando o sistema tenha atingido o equilíbrio (THOMPSON; NATHANAIL, 2003). Assim, essa relação pode ser expressa como:

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (3)$$

onde q_e é a quantidade do elemento adsorvido (mg/kg), C_e é a concentração de equilíbrio na solução (mg/L) e K_d é expresso em L/kg.

Os valores de K_d são muito importantes do ponto de vista ambiental, pois refletem a afinidade de alguns elementos químicos pelos constituintes da fase sólida do solo. Esse coeficiente depende de algumas propriedades do solo, como pH, teor de argila e matéria orgânica, além da própria natureza do elemento, dentre outros (FONTES; ALLEONI, 2006).

Todos os elementos químicos do solo são distribuídos, em maior ou menor extensão, de forma desigual entre as fases líquida e sólida. No entanto, medindo a atração ou tendo a medida da distribuição do elemento entre as duas fases é extremamente importante para o entendimento do movimento do material no solo. Quanto maior a quantidade do componente sorvido na fase sólida, maior o K_d e menos provável é o movimento no solo (CONKLIN JÚNIOR, 2005).

Para esse modelo, assume-se que há uma relação linear entre a concentração na fase sólida e a concentração na fase líquida e que a distribuição do elemento entre essas duas fases atingiu o equilíbrio, além do processo de imobilização ser reversível e instantâneo (FÉVRIER; MARTIN-GARIN; LECLER, 2007).

A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) utiliza valores padronizados de K_d, baseado em outros países, como a Holanda, para lançar valores orientadores de referência, de alerta e de intervenção para solos e águas subterrâneas para diversos contaminantes, dentre eles o Se (CETESB, 2001). No entanto, esses valores padronizados podem gerar avaliações inadequadas, já que não consideram as diferenças existentes entre região temperada e tropical, como por exemplo, diferenças climáticas e pedológicas (ALLEONI et al., 2009). Com isso, faz-se necessária a determinação de valores de coeficiente de distribuição que sejam adequados e condizentes com as características e clima tropical.

2.8 Velocidade de adsorção

Predizer a taxa pela qual a remoção de elementos químicos ocorre em um dado sistema sólido/solução é um fator importante para a compreensão do sistema de adsorção. A adsorção é um processo dependente do tempo e tem como um de seus principais objetivos a determinação do tempo necessário para

atingir o equilíbrio. Alguns modelos matemáticos têm sido utilizados para descrever a dependência da adsorção em relação ao tempo, dentre eles, modelos cinéticos de primeira e segunda ordem, pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, equação de Elovich, difusão parabólica, função potencial, dentre outros (SAHA et al., 2004).

Um dos modelos mais simples utilizados para descrever a cinética de adsorção é a equação de primeira ordem proposta por Langergren no século 19 (HO, 2004). Essa equação tem sido chamada de pseudo-primeira ordem para distingui-la de modelos cinéticos baseados na concentração da solução (HO; MCKAY, 1998a, 1998b, 1998c). O modelo possui como equação geral:

$$\frac{dq_t}{dt}=k_1(q_e-q_t) \tag{4}$$

onde q_t e q_e (mg/kg) são a quantidade do elemento adsorvido no tempo t e no equilíbrio respectivamente, k_1 é a constante da taxa de pseudo-primeira ordem (h^{-1}) e t é o tempo de contato (h) entre o adsorvente e o adsorvato. A integração da equação 4, nas condições em que q_t=0 em t=0 e q_t=t em t=t, origina:

$$\ln(q_e-q_t)=\ln q_e-k_1t \tag{5}$$

Após o rearranjo da equação 5 numa forma não linearizada, a equação cinética de pseudo-primeira ordem pode então ser expressa como (HO, 2004):

$$q_t=q_e(1-e^{-k_1t}) \tag{6}$$

A equação cinética de pseudo-segunda ordem possui, como forma geral, a expressão (HO; MCKAY, 1998a, 1998b, 1998c):

$$\frac{dq_t}{dt}=k_2(q_e-q_t)^2 \quad (7)$$

em que k_2 é a constante da taxa de pseudo-segunda ordem (mg/kg/h). A integração da equação 7, nas condições em que q_t=0 em t=0 e q_t=t em t=t, origina:

$$\frac{1}{q_e-q_t}=\frac{1}{q_e}+k_2t \quad (8)$$

Após rearranjo numa forma não linearizada, a equação cinética de pseudo-segunda ordem pode ser expressa como (VAGHETTI, 2009):

$$q_t=\frac{k_2q_e^2t}{1+q_ek_2t} \quad (9)$$

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Solos

Os solos utilizados neste estudo pertencem a áreas representativas do Cerrado brasileiro e foram classificados por Marques et al. (2004). Desses, foram selecionadas quatro diferentes áreas, pertencentes a duas sub-regiões, que foram classificadas por Marques et al. (2004) como sub-região N, localizada no noroeste de Minas Gerais e sub-região T, localizada no TriânguloMineiro.

A sub-região N (Noroeste) está localizada no noroeste de Minas Gerais entre as cidades de Pirapora e Canoeiros na bacia do Rio São Francisco. Os solos dessa sub-região utilizados nesse estudo foram:

a) Neossolo Quartzarênico órtico típico – localizado a 17°21'51'' S e 45°07'38'' W a 750 metros de altitude. É um solo profundo, arenoso a muito arenoso e localizado em relevo suave a moderado, ocupando áreas extensas, possui como material de origem o arenito da Formação de Areado. É usado principalmente para pastagem devido à capacidade de retenção de água ser muito baixa para a prática de agricultura. Solos semelhantes a esse ocorrem em cerca de 15% da região do Cerrado.
b) Latossolo Amarelo distrófico típico – localizado a 17°24'35'' S e 44°50'31'' W a 580 metros de altitude. É um solo profundo, argiloso, ocupando relevo suave e de ocorrência em uma área muito grande, possui como material de origem rochas pelíticas do Grupo Bambuí com possível contribuição de materiais arenosos. Esse solo é adequado à prática de agricultura tecnificada o que se explica devido à sua alta capacidade de reter água.

A sub-região T (Triângulo Mineiro) está localizada no oeste de Minas Gerais entre as cidades de Uberlândia e Capinópolis na bacia do Rio Paraná. Os solos dessa sub-região utilizados nesse estudo foram:

a) Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico típico – localizado a 19°19'49'' S e 48°04'09'' W a 955 metros de altitude. É um solo profundo e argiloso, localizado em relevo suave sobre extensas áreas, possui como material de origem sedimentos detríticos do Terciário.
b) Latossolo Vermelho distroférrico típico – localizado a 18°42'24'' S e 49°43'53'' W a 550 metros de altitude. É um solo profundo, argiloso e vermelho-escuro, localizado em relevo suave, possui como material de

origem o basalto. Solos semelhantes a esse ocorrem em 4% da região do Cerrado onde o basalto tem sido exposto à superfície. É um solo bastante fértil, sendo excelente para a agricultura.

Esses solos foram relacionados de acordo com seu conteúdo de argila, areia e óxido de ferro. Assim, os solos utilizados foram então divididos conforme observa-se na Tabela 2, e para cada classe de solo foi utilizada a camada 0–20 cm, que corresponde aproximadamente ao horizonte A, e a camada 80–100 cm que, para os solos estudados, corresponde à parte superior do horizonte Bw e C.

Tabela 2 Estratificação dos solos do Cerrado para estudo de adsorção de Se

Critério de relação	**Solo**	**Símbolo**
Arenoso	Neossolo Quartzarênico	N4A (horizonte A) N4B (horizonte C)
Textura média	Latossolo Amarelo	N5A (horizonte A) N5B (horizonte B)
Argiloso mais pobre em Fe	Latossolo Vermelho Amarelo	T2A (horizonte A) T2B (horizonte B)
Argiloso mais rico em Fe	Latossolo Vermelho	T5A (horizonte A) T5B (horizonte B)

3.2 Análises dos solos

Todas as análises de rotina dos solos seguiram o procedimento padrão descrito pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA

(1997). Com exceção da fração grosseira, todas as análises foram feitas com terra fina seca ao ar (passadas em peneira de 2mm de malha). Uma breve discussão dos procedimentos das análises foi realizada nas próximas seções, e mais detalhes podem ser encontrados em Gomes et al. (2004a) e Marques (2000, 2004).

3.2.1 Análises físicas

A textura dos solos foi determinada sem nenhum pré-tratamento, usando-se 10 mL de NaOH como dispersante em 300 mL de água e uma rápida agitação mecânica. A fração areia foi subdividida em cinco subfrações por peneiramento seco e a argila e o silte foram determinados pelo método hidrômetro. Também foi determinada a argila dispersa em água, ou seja, o conteúdo de argila obtido usando agitação mecânica, mas sem nenhum dispersante químico além de água. O índice de floculação foi obtido pela equação:

$$IF = \left(1 - \frac{\text{argila A}}{\text{argila N}}\right) 100 \qquad (10)$$

onde IF é o índice de floculação em porcentagem, argila A é o conteúdo de argila usando somente água e argila N é o conteúdo de argila usando NaOH como agente dispersante.

3.2.2 Análises químicas

O pH dos solos foi medido em água e em KCl com uma relação sólido líquido de 1:2,5. O carbono orgânico foi determinado pela oxidação úmida com

0,4 N $K_2Cr_2O_7$. Depois da oxidação completa, o excesso de dicromato foi titulado com 0,1 N $FeSO_4$. Ca, Mg e Al trocáveis foram extraídos com KCl. Al trocável foi medido pela titulação com 0,025 N NaOH e Ca e Mg pela espectrometria de absorção atômica. K e Na trocáveis foram extraídos com uma solução de 0,05 N HCl e então determinados por fotometria de chama. A acidez potencial (H+Al) foi extraída com um tampão de acetato de Ca a pH 7 e então titulada com 0,0606 N NaOH.

No Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 1999), várias relações entre bases trocáveis e Al são usadas para classificar os solos. Essas relações são as seguintes:

$$S = Ca + Mg + K + Na$$

$$CTC\ ef. = S + Al$$

$$CTC = S + (H + Al)$$

$$m = \frac{Al}{CTC\ ef.} 100$$

$$V = \frac{S}{CTC} 100$$

onde S é a soma de bases, Ca, Mg, Na, K e Al são o conteúdo de íons trocáveis em $cmol_c/kg$, H + Al é a acidez potencial, CTC ef. é a capacidade de troca de cátions efetiva, ou seja, é a capacidade de troca de cátion ao pH natural do solo, CTC é a capacidade de troca de cátion a pH 7, m é a porcentagem de saturação de Al e V é a porcentagem de saturação de base. Solos onde o valor de V no horizonte subsuperficial é maior do que 50% são eutróficos, quando V é menor do que 50% o solo é distrófico.

O teor de P foi determinado por dois métodos. No primeiro método, solução de Mehlich-1 (0,05 N HCl + 0,025 N H_2SO_4) foi usada como extrator.

Ácido ascórbico e molibdato de amônio foram usados para desenvolver cor que foi medida em um calorímetro a 660 µm. No segundo método, foi usada uma resina trocadora de íon (RAIJ; QUAGGIO; SILVA, 1986). Micronutrientes disponíveis também foram determinados. Cu, Fe, Mn e Zn foram extraídos com DTPA e medidos pela absorção atômica. B foi extraído com água quente e medido pelo método colorimétrico da curcumina (KEREN, 1996).

No Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 1999), o conteúdo de Fe extraído com 9,4 M de H_2SO_4 é um importante critério diagnóstico. Foi realizada a digestão sulfúrica e determinou-se Si, Fe, Ti, Al e P de acordo com EMBRAPA (1997). No Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 1999), a relação molecular Ki (Si/Al, mol/mol) e Kr (Si/(Al+Fe), mol/mol) são usados para separar classes de solos.

Para a análise química total, cerca de 20 g de material de solo < 2 mm foi colocada em um moinho de ágata de bolas. Depois da moagem o material foi peneirado através de uma peneira de nylon descartável 0,15 mm. A moagem e a peneiração foram repetidas até que todas as 20 g tivessem passado pela peneira. Pelo convencional método de espectroscopia de fluorescência de raio-x (WD-XRF) foi quantificado o conteúdo total de Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K e P. Os limites de detecção foram de 0,3 g/kg para SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3; 0,03 g/kg para MgO, MnO, CaO, P_2O_5, Na_2O, K_2O, TiO_2.

Foram confeccionadas lâminas para a DRX da fração argila desferrificada com DCB e tratada com NaOH 5mol/L para concentrar óxidos de Fe. Nas amostras ferro-concentradas para a DRX, halita foi adicionada como padrão interno, objetivando a correção da posição dos reflexos dos diferentes minerais. Foram realizadas medidas visando a determinação da proporção de hematita (Hm) e goethita (Gt), empregando-se a razão entre as áreas do reflexos 012 da Hm e 110 Gt. A maghemita (Mh), quando presente, foi constata pela presença do reflexo 220 e seu teor foi estimado a partir das relações

estabelecidas entre a suscetibilidade magnética da terra fina, a suscetibilidade magnética da argila e a quantidade de Mh na fração argila. A quantificação da mineralogia da fração argila foi realizada a partir das razões obtidas dos difratogramas e da alocação dos valores de Si, Al, Fe e Ti do ataque sulfúrico (GOMES et al., 2004a).

3.3 Ensaio de adsorção

Para o ensaio de adsorção, utilizou-se um experimento em "batelada" (tipo "batch de laboratório") para amostras de solo ao pH natural. Para isso, 2 g de amostra de terra fina seca ao ar foram adicionados em frascos de centrífuga de polietileno com capacidade para 50 mL, previamente lavados com solução de HNO_3 20% e água deionizada, os quais foram secos em estufa a aproximadamente 80°C. Em seguida, as amostras foram colocadas em suspensão com 20 mL de solução eletrolítica suporte 0,03 mol/L de $NaNO_3$ (relação 1:10), contendo as seguintes concentrações de Se, em mg/L, na forma de Na_2SeO_4: 0; 0,1; 0,25; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 8,0; 12,0; 20,0. O delineamento experimental foi inteiramente casualizado, com três repetições, em esquema fatorial 4×2×10, sendo quatro solos, dois horizontes e dez concentrações de Se. As amostras foram agitadas por 24 horas, a 120 rpm em agitador horizontal. A temperatura do ambiente foi controlada através de ar condicionado a 25 ± 3°C. Após agitação, as amostras foram centrifugadas a 3.000 rpm durante 15 minutos para separação da fase líquida da fase sólida e obtenção do sobrenadante límpido. O sobrenadante foi filtrado em papel filtro qualitativo e acondicionado em frasco de polietileno para posterior determinação da concentração de Se (SOARES; CASAGRANDE; ALLEONI, 2008). O pH antes da agitação e após a coleta do sobrenadante das soluções nas concentrações de 0; 0,1 e 20 mg/L de Se, foram

medidos com o propósito de verificar a faixa de pH na qual o estudo foi conduzido e se houve grande variação desse.

O eletrólito de fundo mais comumente usado é o $CaCl_2$ (BARROW, 2008), porém, o uso da solução $NaNO_3$ foi sugerido por Harter e Naidu (2001) para estudos de sorção, já que a presença de Ca^{2+} como cátion acompanhante do eletrólito de fundo pode causar precipitação de sais. Essa possibilidade foi previamente checada através de modelagem com o software de especiação iônica Visual Minteq (GUSTAFFSON, 2009) (Tabela 20, APÊNDICE A). Conforme Harter e Naidu (2001), para solos altamente intemperizados, o aconselhável é usar uma força iônica de 0,01 mol/L, e a força iônica de 0,03 mol/L é mais indicada em condições de solos salinos ou cultivados. No entanto, Pozza et al. (2009) afirmam que força iônica de 0,03 mol/L também é aplicável para Latossolos, já que isso tem sido comprovado através de diversas leituras de condutividade eletrolítica de soluções de Latossolos.

As quantidades adsorvidas de Se foram calculadas por meio das diferenças entre as concentrações adicionadas e as concentrações nas soluções de equilíbrio.

3.4 Dessorção

Ao solo remanescente do experimento de adsorção, adicionou-se 20 mL de solução $NaNO_3$ 0,03 mol/L e esses foram agitados por 24 horas a 120 rpm. A temperatura do ambiente foi controlada através de ar condicionado a 25± 3°C. Após esse período, as amostras foram centrifugadas a 3.000 rpm durante 15 minutos para separação da fase líquida da fase sólida e obtenção do sobrenadante límpido. O sobrenadante foi filtrado e acondicionado em frasco de polietileno para posterior determinação da concentração de Se.

3.5 Isotermas de adsorção

Dois modelos de isotermas de adsorção foram ajustados aos resultados obtidos no experimento de adsorção a fim de verificar aquele que melhor representasse a adsorção de Se em solos do Cerrado. Para isso, gráficos da concentração de Se adsorvido (q_e) em função da concentração de equilíbrio (C_e) foram elaborados. Pelo fato do uso do método de equações linearizadas ter problemas na distribuição do erro, o uso de formas não linearizadas tem sido preferível (PARIMAL; PRASAD; BHASKAR, 2010). Com isso, o ajuste das isotermas de adsorção não linearizadas foi feito através do programa computacional SigmaPlot (2008) e a isoterma com melhor ajuste foi aquela com melhor R^2 e menor erro padrão.

As isotermas de adsorção utilizadas no estudo foram:

a) Isoterma de Langmuir:

$$q_e = \frac{bk_L C_e}{1 + k_L C_e} \tag{11}$$

em que q_e é a quantidade de Se adsorvida no equilíbrio (mg/kg), b é a capacidade máxima de adsorção de Se pelos solos (mg/kg), k_L é a constante de afinidade de Langmuir (L/mg), C_e é a concentração de Se no sobrenadante após o sistema ter entrado em equilíbrio (mg/L).

b) Isoterma de Freundlich:

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \tag{12}$$

em que q_e é a quantidade de Se adsorvido no equilíbrio (mg/kg), C_e é a concentração de Se no sobrenadante após o sistema ter entrado em equilíbrio

(mg/L), k_F é a constante relacionada com a capacidade de adsorção (mg kg^{-1}(mg L^{-1})-$^{1/n}$) e n é uma constante adimensional que expressa o índice de intensidade da adsorção.

3.6 Coeficiente de distribuição (K_d)

O coeficiente de distribuição (K_d) foi obtido através do valor médio das concentrações iniciais de Se que estiveram na porção linear da isoterma de adsorção, ou seja, as concentrações utilizadas na determinação do K_d foram as menores concentrações do estudo de adsorção (0,1; 0,25; 0,5 e 1,0 mg/L). Para isso, gráficos da quantidade de Se adsorvido (q_e) em função da concentração de equilíbrio (C_e) foram plotados para que assim se observasse se essa relação tendeu à linearidade. Então, calculou-se o K_d para cada concentração de Se utilizada e obteve-se o valor médio, o qual foi considerado como o valor de K_d (MOUTA, 2007).

3.7 Velocidade de adsorção

Para o estudo da adsorção do Se em relação ao tempo, o experimento foi conduzido ao pH natural do solo. Para isso, 2 g da amostra de terra fina seca ao ar foram adicionados em frascos de centrífuga de polietileno com capacidade para 50 mL, previamente lavados com solução de HNO_3 20% e água deionizada, os quais foram secos em estufa a aproximadamente 80°C. Em seguida, as amostras foram colocadas em suspensão com 20 mL de solução eletrolítica suporte 0,03 mol/L de $NaNO_3$ (relação 1:10), contendo 1 mg Se/L na forma de Na_2SeO_4. O delineamento experimental foi inteiramente casualizado, com três repetições, em esquema fatorial 4×2×9, sendo quatro solos, dois horizontes e nove tempos de agitação. As amostras foram agitadas durante diferentes

intervalos de tempo (0,25 h, 0,5 h, 1 h, 2 h, 4 h, 8 h, 16 h, 24 h e 72 h), a 120 rpm em agitador horizontal. A temperatura ambiente foi controlada através de ar condicionado a 25 ± 3°C. Após findo cada tempo de agitação, as amostras foram centrifugadas a 3.000 rpm durante 15 minutos para a separação da fase líquida da fase sólida e obtenção do sobrenadante límpido. O sobrenadante foi filtrado em papel filtro qualitativo e acondicionado em frasco de polietileno para posterior determinação da concentração de Se. O pH, antes da agitação e após a coleta do sobrenadante das soluções, foi medido com o propósito de verificar a faixa de pH na qual o estudo foi conduzido e se houve grande variação desse.

3.8 Modelos Cinéticos

Devido às limitações do uso de equações linearizadas, por exemplo, o aumento do erro durante o processo de transformação dos dados, recomenda-se o uso não linearizado de equações cinéticas de adsorção, em função de sua vasta eficiência em relação às formas linearizadas (EL-KHAIARY; MALASH; HO, 2010). Com isso, dois modelos cinéticos de adsorção não lineares foram testados:

a) Pseudo-primeira ordem:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \tag{13}$$

b) Pseudo-segunda ordem:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + q_e k_2 t} \tag{14}$$

em que q_t é quantidade de Se adsorvido em um dado tempo t (mg/kg), q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/kg), t é o tempo de contato em horas, k_1 (h^{-1}) e k_2 (mg/kg/h) são as constantes da taxa de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente.

Os gráficos e o ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram feitos com o auxílio do programa computacional SigmaPlot (2008). O melhor modelo cinético foi escolhido em função do melhor coeficiente de determinação (R^2) e menor erro padrão.

3.9 Determinação analítica do selênio

A determinação analítica do Se foi feita empregando-se um espectrofotômetro de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite, modelo AAnalyst 800 da Perkin Elmer e lâmpada EDL de Se. Os parâmetros de operação foram: comprimento de onda -196 nm; fenda – 2,0 nm; atomização – 1900°C; corrente da lâmpada – 230 mA; temperatura de pirólise – 1300°C; modificador – 5 µg/L Pd e 3 µg/L $Mg(NO_3)_2$.

A curva de calibração utilizada, preparada em uma solução de $NaNO_3$ 0,03mol/L, teve como padrões 0; 15,852; 78,765 e 157,530 µg/L Se. Portanto, fez-se necessário a diluição da maioria das amostras para que o teor dessas atingisse o ponto médio da curva, ou seja, a faixa ótima de trabalho.

O limite de detecção (LD) mostra a sensibilidade instrumental para um determinado analito, ele é derivado da menor medida observada, x_{LD}, que pode ser detectada com razoável certeza em relação a um determinado procedimento analítico (INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY – IUPAC, 1997). O valor de x_{LD} é dado pela equação:

$$x_{LD} = x_B + k.sb \qquad (15)$$

em que x_B é o valor médio do branco para o conjunto de dados, sb é o desvio padrão do branco para o conjunto de dados e k é um fator numérico, escolhido de acordo com o intervalo de confiança desejado.

Os valores de x_B e sb foram obtidos experimentalmente através da realização de sete medidas sucessivas de absorbância para o branco da amostra. O valor do k foi obtido pela tabela t-Student para um intervalo de confiança de 99%, em função do número de graus de liberdade de medições repetidas do branco, no caso de sete amostras o valor de k foi 3. Com isso, o limite de detecção neste trabalho, para a determinação do Se foi de 5 µg/L.

3.10 Análise estatística dos dados

As propriedades de cada solo do Cerrado estudado e de cada horizonte foram correlacionadas com as quantidades de Se adsorvido e dessorvido, com os parâmetros obtidos pelas isotermas de adsorção, equações cinéticas e coeficiente de distribuição (K_d) usando correlação de Pearson pelo teste t a 5% de significância. Para isso utilizou-se o programa computacional SigmaPlot (2008). Esses resultados também foram submetidos à análise de variância, ao nível de 5% de significância e ao teste de média Scott-Knott, ao nível de 5% de significância. Essas análises estatísticas foram feitas por meio do programa computacional Sisvar (FERREIRA, 2007).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos solos

Informações a respeito das características dos solos do Cerrado estão dispostas nas Tabelas 3 a 7. Nos parágrafos seguintes, uma breve discussão foi

feita sobre as principais e mais significantes características desses solos, sendo que uma discussão mais abrangente encontra-se em Gomes et al. (2004a) e Marques et al. (2004).

Na Tabela 3 pode ser visualizada a granulometria dos solos do Cerrado. O conteúdo total de areia variou de 132 (T2B) a 931(N4A) g/kg, sendo que a maioria dos grãos de areia dos solos do Cerrado é quartzo, um mineral muito resistente e inerte (GOMES et al., 2004b). O conteúdo de argila variou de 67 (N4A) a 752 (T2B) g/kg e, em todos os solos, o teor de argila foi maior no horizonte subsuperficial que no superficial. O solo N4, derivado de arenito, foi o mais arenoso e os solos T2 e T5, derivados de sedimentos argilosos e basalto, respectivamente, foram os mais argilosos. O conteúdo de silte foi relativamente baixo, variando de 2 a 266 g/kg, com conteúdo médio de, aproximadamente, 124 g/kg.

O conteúdo médio de C orgânico (CO) foi de 14 g/kg para superfície e 6 g/kg para subsuperfície (Tabela 4). No horizonte subsuperficial a diferença no conteúdo de C orgânico entre os solos não foi tão discrepante quanto no superficial. O horizonte superficial do solo T5 teve o maior conteúdo de CO que os outros solos porque ele está sob floresta tropical em vez de cerrado, no entanto, o solo T2 também apresentou conteúdo significante quando comparado aos demais.

Tabela 3 Granulometria dos solos do Cerrado usados neste estudo

Solo	Areia*					Silte	Argila	Índice de Floculação
	AMG	AG	AM	AF	AMF			
	g/kg							
N4A	1	29	277	522	102	2	67	46
N4B	0	24	248	488	128	35	77	53
N5A	15	36	117	355	203	135	139	97
N5B	4	21	87	281	217	60	330	87
T2A	2	26	57	42	11	175	687	67
T2B	3	23	50	47	9	116	752	95
T5A	4	14	36	92	26	266	562	62
T5B	2	9	24	78	27	202	658	98

*A fração areia foi subdividida em: AMG = areia muito grossa (2 a 1 mm); AG = areia grossa (1 a 0,5 mm); AM = areia média (0,5 a 0,25 mm); AF = areia fina (0,25 a 0,125 mm) e AMF = areia muito fina (0,125 a 0.053 mm).
Fonte: Adaptado de Marques (2000) e Marques et al. (2004).

A capacidade de troca de cátions efetiva (CTC ef.) foi baixa em todos os solos (Tabela 4), refletindo o intenso intemperismo. Esta foi levemente maior no horizonte superficial devido à presença de quantidades mais elevadas de matéria orgânica, à exceção do solo N4 que teve praticamente a mesma CTC em ambos os horizontes. Isso reflete o fato de que este solo também não possui conteúdos discrepantes de matéria orgânica entre os horizontes. O horizonte superficial do solo T5 foi aquele com CTC mais elevada, consequência de seu elevado teor de C orgânico. A CTC a pH 7 chega a ser mais que o dobro da CTC ef., a qual é medida ao pH natural do solo. Isto indica que a maioria da CTC dos solos estudados são dependentes do pH.

Tabela 4 Análise da fertilidade dos solos do Cerrado usados neste estudo

Solo	CO	Cátions Trocáveis				H+Al	CTC ef.	CTC pH7	Sat. Al	Sat. Base
		Al	Ca	Mg	K					
	g/kg	cmol$_c$/kg							%	
N4A	4	0,4	0,6	0,2	0,05	1,9	1,2	2,7	32	31
N4B	3	0,4	0,7	0,2	0,03	1,5	1,3	2,4	30	38
N5A	8	1,2	0,8	0,2	0,06	3,2	2,3	4,3	53	25
N5B	4	1,3	0,4	0,1	0,01	2,9	1,8	3,4	72	15
T2A	18	0,9	0,4	0,1	0,05	7,9	1,5	8,5	62	7
T2B	9	0,0	0,4	0,2	0,02	4,0	0,6	4,6	0,0	13
T5A	27	0,0	4,7	1,2	0,18	4,0	6,1	10,1	0,0	60
T5B	9	0,0	0,9	0,5	0,02	2,3	1,4	3,7	0,0	38

CO: C orgânico; CTC ef.: capacidade de troca catiônica efetiva; CTC pH 7: capacidade de troca catiônica a pH 7; Sat. Al: saturação por Al; Sat. base: saturação por bases.
Fonte: Adaptado de Marques (2000) e Marques et al. (2004).

O pH em água para os solos do Cerrado variou de 4,3 a 5,6 e assim o pH médio esteve em torno de 5,0 (Tabela 5). De forma geral, os solos da subregião T, principalmente o T5, mostraram maior conteúdo de micronutrientes, à exceção do Fe (Tabela 5). O Fe foi o único micronutriente com conteúdo elevado em todos os solos e este elemento também foi o único a apresentar disponibilidade reduzida nos solos com pH mais elevado. Os outros micronutrientes apresentaram disponibilidade mais elevada nos solos com maior pH. O material de origem explica bem o conteúdo e disponibilidade dos micronutrientes, como é observado para os solos derivados de basalto. No entanto observa-se uma falha para os solos que não são desta origem, como por exemplo, os solos derivados de arenito que mostram conteúdo de micronutrientes maior, menor ou igual aos solos derivados de outras rochas.

Tabela 5 Micronutrientes disponíveis, P e valores de pH para os solos dos Cerrado usados neste estudo

Solo	B	Cu	Fe	Mn	Zn	P		pH H_2O	pH KCl
						resina	Mehlich-1		
	mg/kg								
N4A	0,15	0,4	74	45,2	0,2	4	2	5,1	4,2
N4B	0,15	0,3	50	21,4	0,1	4	1	5,2	4,4
N5A	0,12	0,4	100	5,7	0,1	4	1	4,6	4,0
N5B	0,09	0,3	60	0,3	0,3	4	1	4,3	4,0
T2A	0,21	1,4	90	3,2	0,3	4	1	4,5	4,1
T2B	0,15	3,2	24	1,9	0,2	4	1	5,1	4,6
T5A	0,31	5,4	25	87,8	1,3	5	4	5,6	5,0
T5B	0,15	7,4	42	22,6	0,3	4	1	5,6	5,3

Fonte: Adaptado de Marques (2000) e Marques et al. (2004).

O conteúdo dos principais elementos dos solos do Cerrado estão resumidos na Tabela 6. Por convenção, esses elementos foram referidos como óxidos e não tem pretensão de implicar especiação química.

Os elementos mais comuns nos solos do Cerrado foram Si, Al, Fe e Ti. O conteúdo de SiO_2 (Tabela 6) varia com o conteúdo de areia (R=0,90) (Tabela 5) e o conteúdo de Al_2O_3 (Tabela 6) varia inversamente com o conteúdo de areia e SiO_2 (R=-0,93 e -0,90), refletindo o fato de que a fração areia é principalmente quartzo, enquanto a fração argila é principalmente caulinita ($Si_2Al_2O_5(OH)_4$) e gibbsita ($Al(OH)_3$). Na maioria dos solos, o conteúdo de SiO_2 é maior em superfície e o conteúdo de Al e Fe são menores em superfície que em subsuperfície.

Tabela 6 Concentração total dos principais elementos dos solos do Cerrado

Solo	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3
	g/kg									
N4A	0,05	0,77	17	953	0,17	1,90	0,35	3	0,50	10
N4B	0,03	1,33	29	935	0,22	2,22	0,33	4	0,52	14
N5A	<0,01	0,91	56	866	0,28	2,24	0,30	5	0,12	29
N5B	<0,01	1,10	72	841	0,26	2,78	0,26	7	0,13	34
T2A	<0,01	0,68	338	314	0,97	0,33	0,25	22	0,20	92
T2B	<0,01	0,61	357	286	0,77	0,27	0,20	22	0,19	90
T5A	0,19	2,14	250	168	2,81	0,33	1,98	78	1,98	293
T5B	0,24	1,96	267	168	1,68	0,52	0,36	83	1,61	319

Fonte: Adaptado de Marques (2000) e Marques et al. (2004).

O conteúdo médio de TiO_2 é de 28 g/kg mas os solos mais arenosos, N4 e N5, possuem menos de 10 g/kg, enquanto o solo T5, derivado de basalto, possui mais de 70 g/kg. O solo T5 também possui conteúdo elevado de Fe_2O_3 (Tabela 6), tendo mais de 250 g Fe_2O_3/kg, enquanto que os outros solos possuem menos de 100 g Fe_2O_3/kg. Além de Ti e Fe, solos derivados de basalto também são ricos em P (Tabela 6). Os conteúdos de Fe e P são estritamente correlacionados (R=0,92) e para a maioria dos solos, o conteúdo de P tende a ser levemente maior em superfície. A maioria dos solos apresentou baixo conteúdo de P, variando de 0,17 a 2,81 g/kg, sendo que os maiores teores são do solo T5, derivado de basalto. O conteúdo de Mn também foi maior no solo T5, já que solos derivados de rochas máficas são ricos em Mn e o pH mais elevado de solos desta origem diminui a solubilidade deste elemento.

A Tabela 7 mostra o resultado da digestão com ataque sulfúrico 9,4 M, o qual é um processo que decompõe somente os minerais secundários

(argilominerais e óxidos de Fe e Al). Novamente ressalta-se que os resultados foram expressos na forma de óxidos meramente por convenção.

O Al é o elemento mais abundante na fração argila dos solos do Cerrado, seguido pelo Si e Fe. Na maioria dos solos mundiais, Si é mais abundante que Al. Solos do Cerrado, por outro lado, são altamente intemperizados e Si tem sido constantemente lixiviado, resultando em um relativo enriquecimento de Fe e Al (MARQUES, 2000). O conteúdo e variação desses elementos no solo são dependentes do material de origem. O solo T5, derivado de basalto, mostra maiores valores de Fe e P, enquanto o solo N4, derivado de arenito, mostra conteúdo inferior e os outros solos apresentam conteúdo intermediário. O solo N4, de textura grosseira, teve o menor conteúdo de Si embora ele seja o mais arenoso. Isso reflete o fato de que a digestão com ácido sulfúrico é seletiva para a fração argila, pois o H_2SO_4 não ataca o quartzo e então quase toda a sílica presente pertence à caulinita (RESENDE; BAHIA FILHO; BRAGA, 1987).

Tabela 7 Resultado do ataque sulfúrico e a relação Ki e Kr para solos do Cerrado

Solo	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**TiO_2**	**P_2O_5**	**Ki**	**Kr**
	g/kg					mol/mol	
N4A	26	36	11	3	0,03	1,23	1,03
N4B	40	41	13	5	0,03	1,66	1,38
N5A	69	77	25	5	0,01	1,52	1,26
N5B	89	95	34	7	0,01	1,59	1,29
T2A	197	365	99	23	0,38	0,92	0,78
T2B	200	378	96	23	0,43	0,90	0,77
T5A	133	267	296	103	2,11	0,85	0,50
T5B	132	274	303	101	1,22	0,82	0,48

Ki: relação SiO_2/Al_2O_3; Kr: relação $SiO_2/(Al_2O_3+Fe_2O_3)$.
Fonte: Adaptado de Marques (2000) e Marques et al. (2004).

Através dos resultados obtidos pelo ataque sulfúrico foi possível estimar os índices de intemperismo Ki (SiO_2/Al_2O_3, mol/mol) e Kr ($SiO_2/(Al_2O_3+Fe_2O_3)$, mol/mol), os quais refletem a relativa perda de Si comparada ao Al e Fe. Quanto maior Ki e Kr, menor o grau de intemperismo dos solos. Os solos do Cerrado com maior Ki e Kr foram o N5 e N4 e os solos T2 e T5 ficaram então com os menores valores sendo assim, os solos mais intemperizados.

Conforme Moniz (1972), solos com valores de Ki abaixo de 1,8 indicam a presença de hidróxido de Al livre (gibbsita), entre 1,8 e 2,0 indicam a dominância de minerais do grupo caulinita e valores acima de 2 indicam a dominância de minerais do tipo 2:1. Resende e Santana (1988) interpretaram a relação Ki e Kr como: Ki > 0,75 e Kr > 0,75: solos cauliníticos não-sesquioxídicos; Ki ≤ 0,75 e Kr ≤ 0,75: solos gibbsíticos sesquioxídicos; Ki > 0,75 e Kr ≤ 0,75: solos cauliníticos sesquioxídicos. Deste modo, com base nos últimos autores, a maioria dos solos estudados são cauliníticos, a exceção é o solo T5 que é caulinítico sesquioxídico. De acordo a interpretação de Moniz (1972), todos os solos do Cerrado estudados apresentam hidróxido de Al livre, ou gibbsita. Com isso, para fins explicativos, a presença de gibbsita nos solos do Cerrado será mencionada, no decorrer da discussão, como óxido de Al.

Por meio das características mineralógicas da fração argila dos solos estudados (Tabela 8), pôde-se observar que a caulinita é o mineral com maior presença total (teor médio de 592 g/kg) e mesmo o solo T5, o qual é o menos caulinítico, este ainda apresentou teor médio de 387 g/kg. O solo T5, diferenciado pelos elevados teores de Fe herdados do material de origem, é o mais homogêneo em termos mineralógicos, destacando-se pelos teores médios elevados de hematita, maghemita e anatásio e ausência de goethita (Tabela 8). A baixa relação goethita/(goethita+hematita) e a presença de maghemita são aspectos comuns de Latossolos Vermelhos com elevados teores de Fe, situados

em locais bem drenados e desenvolvidos de rocha máfica (GOMES et al., 2004a).

O solo T2 é o mais gibbsítico dentre os estudados e os solos da subregião N são os mais cauliníticos (Tabela 8). O solo T2 apresentou as maiores relações entre goethita/(goethita+hematita), sendo que em sua superfície não foi detectada a presença de hematita. Para o solo N4, esta relação foi muito baixa, indicando a ausência de goethita. Já a relação caulinita/(caulinita+gibbsita) foi mais elevada para os solos da subregião N, sendo que no solo N5A (relação caulinita/(caulinita+gibbsita igual a 1) observou-se ausência de gibbsita. Os menores valores para esta relação foi para o solo T2 (0,59 mg/kg para o solo T2A e 0,58 mg/kg para o solo T2B), mostrando teores de gibbsita mais elevados.

Tabela 8 Características mineralógicas da fração argila para os solos do Cerrado estudados

Solo	**Ct**	**Gb**	**Gt**	**Hm**	**Mh**	**An**	**Gt/(Gt+Hm)**	**Ct/(Ct+Gb)**
	g/kg							
N4A	681	156	0	114	0	49	0	0,81
N4B	774	76	0	112	0	38	0	0,91
N5A	789	0	70	119	0	22	0,37	1,00
N5B	752	63	72	90	0	23	0,45	0,92
T2A	481	331	161	0	0	26	1,00	0,59
T2B	484	346	110	33	0	26	0,77	0,58
T5A	392	143	0	316	36	113	0	0,73
T5B	382	154	0	302	52	110	0	0,71

Ct: caulinita; Gb: gibbsita: Gt: goethita: Hm: hematita; An: anatásio.
Fonte: Adaptado de Gomes et al. (2004a).

4.2 Isotermas de adsorção do selênio: Resultados

A análise estatística dos dados foi feita através do programa computacional Sisvar (FERREIRA, 2007) e o resultado da análise de variância encontra-se no APÊNDICE B, sendo que, parte dela, demonstra-se no decorrer da discussão.

Devido à grande influência do pH em estudos de adsorção de elementos químicos em solos, principalmente para o estudo da adsorção do ânion selenato, inicialmente é importante salientar que o pH da solução no início do estudo de adsorção (antes do período de agitação) foi igual ao pH em água de cada solo estudado (Tabela 4), variando de 4,3 a 5,6 e assim o pH médio desses solos esteve em torno de 5,0. Depois de findo o processo de agitação, observou-se uma pequena elevação no pH das soluções, esses variando de 5,2 a 5,8 com o pH final médio em torno de 5,6. Com isso, a variação de pH observada durante o processo de adsorção variou de 0,1 a 0,9, com uma variação média de 0,6. Assim sendo, devido à pequena variação no pH, pode-se inferir que não houve variação significante do pH a ponto de influenciar no processo de adsorção do selenato.

As isotermas de adsorção para os solos estudados observam-se nos Gráficos 1 e 2, as quais foram construídas a partir dos teores de Se adsorvido em função do teor de Se na solução de equilíbrio. O valor médio das repetições dos resultados experimentais foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich e os parâmetros quantitativos, obtidos através de ambas as equações, estão na Tabela 9.

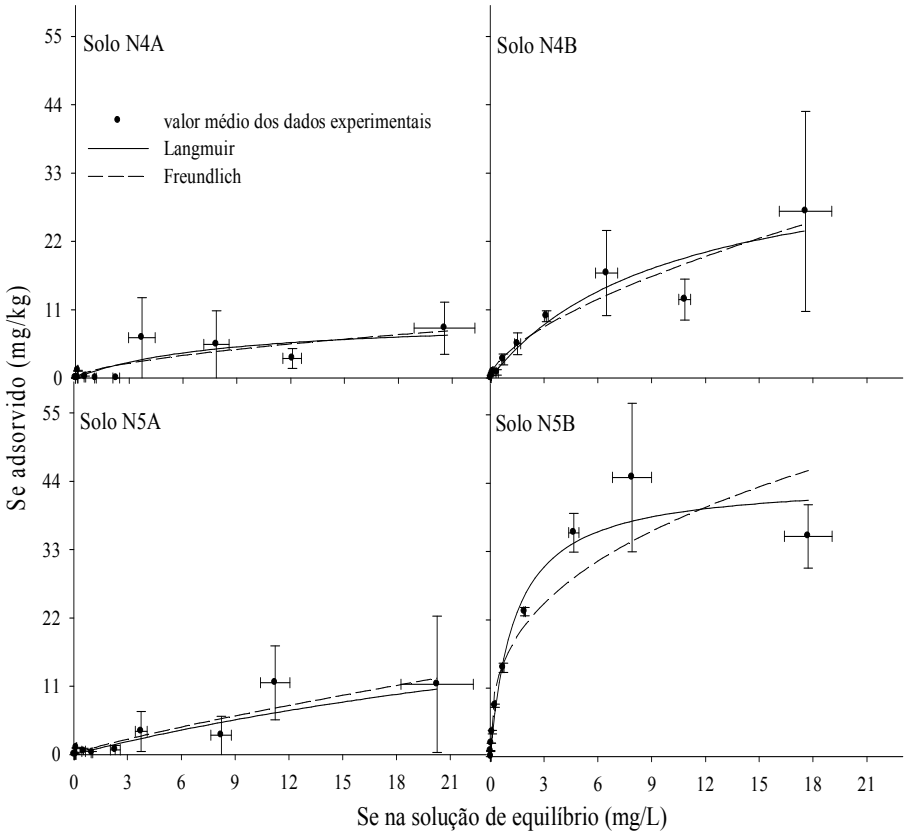

Gráfico 1 Isotermas obtidas para os valores de Se na solução de equilíbrio, em função do teor de Se adsorvido para os solos N4 e N5. Pontos correspondem à média dos valores experimentais. Linhas contínuas e seccionadas correspondem aos modelos de Langmuir e Freundlich, respectivamente e barras verticais e horizontais correspondem ao erro padrão da média de cada eixo.

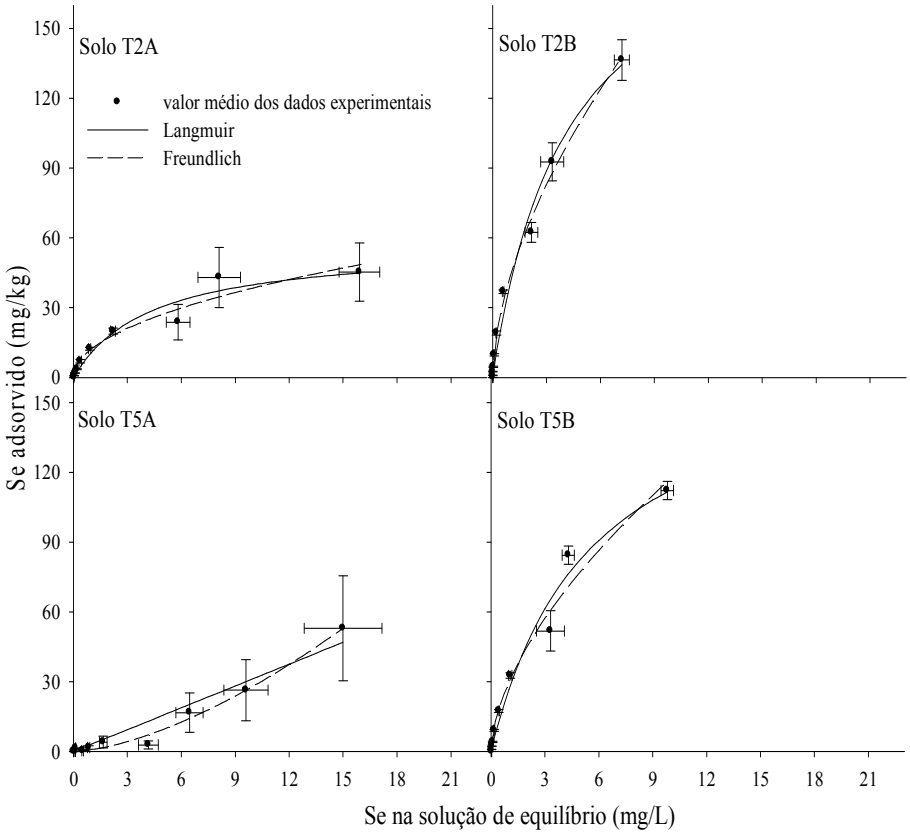

Gráfico 2 Isotermas obtidas para os valores do Se na solução de equilíbrio, em função do teor de Se adsorvido para os solos T2 e T5. Pontos correspondem à média dos valores experimentais. Linhas contínuas e seccionadas correspondem aos modelos de Langmuir e Freundlich, respectivamente e barras verticais e horizontais correspondem ao erro padrão da média de cada eixo.

Tabela 9 Parâmetros quantitativos das equações de Langmuir e Freundlich para a adsorção de Se em solos do Cerrado

Solos	Langmuir					Freundlich				
	b	EP	k_L	EP	R^2	k_F	EP	n	EP	R^2
N4A	9,7	4,8	0,12	0,14	68	1,2	0,8	1,7	0,7	68
N4B	37,2	10,9	0,10	0,06	91	4,1	1,1	1,6	0,3	92
N5A	36,6	37,8	0,02	0,03	86	1,0	0,6	1,2	0,3	85
N5B	44,4	3,4	0,73	0,21	96	16,7	2,7	2,8	0,6	86
T2A	57,2	8,3	0,23	0,09	95	12,2	1,8	2,0	0,3	95
T2B	212,2	28,7	0,24	0,06	98	43,7	2,0	1,7	0,1	99
T5A	$1,2\times10^{5}$	8×10^{7}	$2,7\times10^{-5}$	0,02	93	0,8	0,2	0,6	0,1	99
T5B	174,8	25,5	0,18	0,05	98	29,6	3,0	1,7	0,2	98

EP: erro padrão; R^2: coeficiente de determinação

Observando-se os coeficientes de determinação (R^2) e os erros padrões obtidos para o ajuste das equações de Langmuir e Freundlich, pode-se concluir que ambas as equações apresentaram bom ajuste aos dados experimentais, já que para a equação de Langmuir, o R^2 variou de 68 a 98% e para a equação de Freundlich, o R^2 variou de 68 a 99%, sendo assim capazes de descrever a adsorção de Se em solos do Cerrado. Os erros padrões para o parâmetro b da equação de Langmuir foram mais elevados do que os da equação de Freundlich. Isso não foi motivo para a exclusão do uso da equação de Langmuir pois, ao observar seu ajuste junto aos dados experimentais nos Gráficos 1 e 2, ela pôde representá-los tão bem quanto a equação de Freundlich.

Para o solo T5A, os parâmetros b e k_L da equação de Langmuir, foram discrepantes aos obtidos para os demais solos e, observando o formato da isoterma, observa-se que o modelo de Langmuir não foi aplicável a esse solo. Com isso, para o solo T5A, somente a equação de Freundlich é que foi capaz de

representar a adsorção de Se. Em Latossolos, Mouta et al. (2008) verificaram que ambas equações descreveram adequadamente a adsorção de selenito, porém a equação de Langmuir foi mais adequada. Goh e Lim (2004) concluíram que a equação de Langmuir aplica-se melhor à adsorção do selenito, e a equação de Freundlich à adsorção do selenato.

Como os solos apresentaram valores de n diferentes, o uso de k_F para comparar o potencial de adsorção de Se entre os solos não é aconselhável, já que a unidade de k_F é dependente de n e então, esse parâmetro seria diferente para cada solo. Com isso, foinecess ário fixar um único valor de n para que os valores de k_F obtidos para cada solo pudessem ser comparados. Para isso, foi determinado o n médio por meio dos valores obtidos para cada solo pelo ajuste da equação de Freundlich aos dados experimentais (Tabela 9). Então, o valor fixo de n foi de 1,67 e por meio desse pôde-se recalcular k_F (Tabela 10).

Tabela 10 Parâmetro k_F (mg kg^{-1}(mg $L^{-1})^{0,6}$) da equação de Freundlich obtido por meio de um valor fixo de n

Solo	**k_F**	**EP**	**R^2**
N4A	1,23	0,2	68
NAB	4,40	0,3	92
N5A	1,81	0,2	81
N5B	9,39	1,3	70
T2A	9,73	0,6	94
T2B	42,54	0,9	99
T5A	7,42	1,0	78
T5B	29,51	1,1	98

EP: erro padrão; R^2: coeficiente de determinação

Pelas isotermas apresentadas nos Gráficos 1 e 2 conclui-se que a diminuição em sua inclinação com o aumento das doses adicionadas de Se, se dá pela diminuição dos sítios de adsorção desocupados à medida que a superfície do solo torna-se coberta. Isso indica que, em baixas concentrações, a probabilidade do Se ser adsorvido é maior e diminui com o aumento da concentração e assim, o fenômeno de adsorção passa a ter dificuldade de ocorrer e com isso há uma diminuição da inclinação da curva, tendendo a se tornar constante (SPARKS, 2003).

Para os solos estudados, houve incremento na adsorção à medida que as doses de Se adicionadas aumentaram, à exceção dos solos N4A e N5A nos quais não houve diferença na quantidade de Se adsorvido, independente da concentração adicionada ($P<0,05$) (Tabela 25, APÊNDICE B). Para esses solos baixas concentrações de Se já são suficiente para saturar os sítios de adsorção.

Esse incremento na adsorção é observado apenas nas doses mais elevadas de Se, quanto menor a capacidade máxima de adsorção de Se pelos solos, maior é a dose adicionada de Se que se faz necessária para se observar uma diferença na adsorção. Para os solos T2A, T2B e T5B, os quais obtiveram as maiores capacidade de adsorção de Se (Tabela 9), o aumento na quantidade de Se adsorvido foi observado a partir da dose de 2 mg Se/L (Tabela 26, APÊNDICE B). Para o solo T2A, a partir da dose de 12 mg Se/L, a adsorção de Se tende a se tornar constante, ou seja, dessa concentração em diante os sítios de adsorção já começam a ficar saturados e assim a retenção de Se passa a se tornar constante. Já para os solos T2B e T5B, o que se percebe é que as concentrações utilizadas no estudo não foram suficientes para saturar os sítios de adsorção, já que, a partir da concentração de 2 mg Se/L, a quantidade de Se adsorvida aumenta com a dose adicionada e, como pode ser observado na Gráfico 2, a quantidade adsorvida não atinge um platô de saturação, com a quantidade de Se adsorvido se tornando constante.

Já para os solos N4B e N5B, os quais adsorveram uma quantidade inferior aos outros três, doses mais elevadas de Se foram necessárias para que se observasse um incremento na adsorção. Para o solo N4B esse incremento foi atingido a partir da dose de 8 mg Se/L e para o solo N5B, a partir de 4 mg Se/L (Tabela 26, APÊNDICE B). A partir dessas concentrações iniciais de Se a quantidade adsorvida se torna constante, ficando os sítios de adsorção saturados e a curva, que apresenta-se na Gráfico 1, atinge um platô de saturação.

Através dos parâmetros obtidos pelo modelo de Langmuir, o solo T2B apresentou a maior capacidade de adsorção de Se (212 mg/kg), seguido pelo solo T5B (175 mg/kg). O maior potencial de adsorção de Se desses dois solos também pode ser confirmado pela grande inclinação inicial que suas isotermas apresentaram (Gráfico 2). Outro fator que corrobora com essa alta capacidade adsortiva dos solos T2B e T5B é que estes alcançaram o maior valor para o parâmetro k_F obtido através da equação de Freundlich (42,5 e 29,5 mg kg^{-1}(mg $L^{-1})^{0,6}$, respectivamente). Vale ressaltar que, apesar dos valores da capacidade de adsorção obtidos através das equações de Langmuir e Freundlich serem diferentes, a tendência desses dados é similar. A literatura traz inúmeros valores de capacidade máxima de adsorção de selenato, obtidos por meio da equação de Langmuir, em diferentes sistemas os quais são de 250 mg/kg em magnetita (MARTÍNEZ et al., 2006), 174 e 240 mg/kg em goethita e hematita natural, respectivamente (ROVIRA et al., 2008), 1,09 g/kg em areia coberta com óxido de ferro (LO; CHEN, 1997), 11,3 e 2,4 g/kg em óxidos de Al e Fe misturados com SiO_2, respectivamente (CHAN et al., 2009) e 0,91 g/kg em areia coberta com óxido de alumínio (KUAN et al., 1998). Os resultados obtidos por meio de estudos em solos naturais se assemelham aos obtidos neste trabalho, todavia em materiais sintético, a capacidade máxima de adsorção frequentemente apresenta valores mais elevados.

4.3 Isotermas de adsorção do selênio: Discussão

O solo T2B, originado de sedimentos argilosos, mesmo sendo pobre em óxido de Fe, é o que possui maior teor de argila e óxido de Al e também é o que possui, na fração argila, maior teor de gibbsita (Tabela 5, 6 e 8), sendo estes os fatores que mais influenciaram em sua capacidade adsortiva. Sua CTC efetiva menor do que 1,1 $cmol_c/kg$ reflete o fato de que a fração argila consiste de caulinita, gibbsita, hematita e goethita, com nenhuma quantidade significante de filossilicatos (MARQUES et al., 2004). Conforme Bar-Yosef e Meek (1987), uma quantidade significante de caulinita pode afetar a concentração de Se na solução do solo e portanto, seu transporte e acumulação em águas subsuperficiais. Para o sulfato, a composição da fração argila é mais importante que o conteúdo de argila do solo, já que a caulinita diminui a capacidade de adsorção do sulfato, enquanto que óxidos de Fe e Al exercem um impacto maior (ALVES; LAVORENTI, 2004).

A alta adsorção de Se pelo solo T5B, que possui como material de origem o basalto, pode ser devido ao seu alto teor de óxidos (como Fe, Al, Mn e Ti) presentes na fração argila como hematita, maghemita, gibbsita e anatásio (Tabela 8) e também pelo elevado teor de argila (Tabela 5), já que em solos que foram submetidos ao intenso intemperismo, as argilas do tipo 1:1 (caulinita) e os óxidos de Fe e Al são os componentes inorgânicos que mais influenciam a carga superficial desses solos (ALLEONI et al., 2009). Nos solos de Taiwan, os principais responsáveis pela adsorção de Se são os óxidos de Al e principalmente Fe (WANG; CHEN, 2003).

A elevada CTC da fração orgânica, devido ao seu baixo PCZ (< 3), e seu efeito de recobrimento da superfície dos óxidos de Fe e Al, que bloqueiam os sítios de adsorção da superfície do solo, fazem com que a matéria orgânica possua uma interferência menos expressiva no comportamento de ânions

(ALLEONI et al., 2009; MARZADORI et al., 1991). Seu elevado teor proporciona valores mais altos de carga elétrica negativa no horizonte superficial do que no subsuperficial de solos intemperizados (ALLEONI et al., 2009), além de reduzir a área superficial específica (KAISER; GUGGENBERGER, 2003). Comparando os horizontes dos dois solos mais argilosos, T2 e T5, em ambos a adsorção foi visivelmente menor no horizonte superficial (Gráfico 2), já que eles possuem, nesse horizonte, os maiores teores de matéria orgânica, 18 e 27 g/kg respectivamente, e consequentemente elevada CTC, 8,5 e 10,1 $cmol_c$/kg respectivamente (comparativo aos demais solos). Isso corrobora com o estudo de Wang e Chen (2003) sobre a adsorção de Se em três diferentes profundidades de solos de Taiwan, onde a quantidade de selenato adsorvido aumenta com a profundidade dos solos e que, na camada de 0-20 cm onde o teor de matéria orgânica foi mais acentuado (17,3 g/kg), a adsorção de selenato foi praticamente zero. Casagrande et al. (2003) também observaram maior adsorção de sulfato e fosfato em subsuperfície, onde os teores de matéria orgânica eram menores. O mesmo ocorre para a adsorção do arsenato e arsenito, já que a presença de matéria orgânica causa um efeito negativo em sua adsorção (GRAFE; EICK; GROSSL, 2001; JIANG et al., 2005). Marzadori et al. (1991) compararam a adsorção do boro em solos antes e depois da remoção da matéria orgânica, e concluíram que esse elemento foi consideravelmente mais retido depois da remoção da matéria orgânica.

Além dos itens mencionados anteriormente, a diferença no conteúdo de argila do horizonte superficial para o subsuperficial, sendo neste último mais expressivo, é outro fator que esclarece a diferença de comportamento do Se. Essa diferença do teor de argila de um horizonte para outro pode ser explicada pela erosão seletiva das partículas finas do horizonte superficial, eluviação da argila, embora não o suficiente para atingir os requerimentos de um horizonte B

textural, e a subestimação do conteúdo de argila dos horizontes superficiais devido ao efeito cimentante da matéria orgânica (MARQUES et al., 2004).

O solo T5A, que não permitiu o ajuste da equação de Langmuir, pode ter tido seus resultados influenciados pelo elevado teor de matéria orgânica (27 g/kg) e elevada CTC (10,1 $cmol_c$/kg), visto que esse solo, diferentemente dos demais, está sob floresta tropical ao invés de Cerrado, e comparativamente ao T2A, possui menor conteúdo de argila. Esse solo é o único com o parâmetro n de Freundlich menor do que 1, e com isso, 1/n será maior do que 1, indicando que a adsorção não é favorável (TSENG; WU, 2008). Mouta (2007) também observou uma superestimativa da capacidade adsortiva de Se dos solos com elevado teor de C orgânico. No entanto, observou-se esse efeito para a isoterma de Freundlich, contrariamente ao observado neste trabalho.

Para o solo N5, um solo de textura média, o mesmo observado para os dois solos supracitados, sobre a maior adsorção de Se em subsuperfície que em superfície, se repetiu. A capacidade máxima de adsorção para o horizonte superficial foi de 36,6 mg/kg e para o subsuperficial de 44,4 mg/kg (segundo equação de Langmuir) e essa diferença, mesmo pequena, também pode ser atribuída à diferença do teor de matéria orgânica e principalmente argila, de um horizonte para outro (Tabela 3 e 5). Os solos N5A e N5B foram os que obtiveram o menor (0,02 L/mg) e o maior (0,73 L/mg) valor de k_L respectivamente, ou seja, dentre os solos estudados, o horizonte superficial do solo N5 foi o que teve menor afinidade pelo Se, com menor energia de ligação. Já o horizonte subsuperficial do N5 foi o solo com maior afinidade pelo Se, com maior energia de ligação, já que esse é um dos solos onde a matéria orgânica teve menor influência e permitiu maior exposição dos minerais, por exemplo óxidos, presentes no solo. Soares, Alleoni e Casagrande (2005) estudando a adsorção de B em solos tropicais altamente intemperizados também observaram que esse ânion foi mais fortemente retido em subsuperfície através do elevado

valor de k_L encontrado para esse horizonte. Eles atribuíram a maior retenção do B à menor influência da matéria orgânica nesse horizonte, permitindo assim maior exposição das superfícies dos colóides minerais.

O solo N4 foi onde houve a menor adsorção de Se e sua capacidade máxima de adsorção para o horizonte superficial foi de 9,7 mg/kg e para o subsuperficial 37,2 mg/kg. Esse solo tem como material de origem o arenito e assim, há predominância de SiO_2, que varia com o conteúdo de areia. Portanto, é de se esperar que o solo N4 adsorva bem menos Se que os demais, já que solos dessa origem possuem baixa superfície específica (geralmente maior tamanho de partícula) e muito baixa ou ausência de carga (KÄMPF; CURI; MARQUES, 2009).

Sposito (1980), estudando a derivação da equação de Freundlich para íons trocáveis em solos, concluiu que o parâmetro n dessa equação pode ser usado para caracterizar a distribuição dos sítios energéticos de adsorção, dando informação sobre a heterogeneidade da superfície. Quando $n > 1$ a distribuição dos sítios energéticos tende a variar com a densidade de adsorção. Para os solos do Cerrado, à exceção do solo T5A, todos os solos apresentaram valores acima de um, indicando que os sítios energéticos diminuem com o aumento da superfície coberta, ou seja, que esses sítios altamente energéticos são os primeiros a serem ocupados (INSKEEP; BAHAM, 1983). Dos solos estudados, o solo N5B foi o que demonstrou maior heterogeneidade dos sítios de adsorção, apresentando o valor de n igual a 2,84 e, como já indicado pelo alto valor de k_L, esse solo foi o que reteve Se com maior intensidade.

Tanto em superfície quanto em subsuperfície, o solo que mais adsorveu Se foi o solo T2, seguido sucessivamente pelos solos T5, N5 e N4. Essa sequência, para ambos horizontes, está de acordo com o teor de argila e óxido de Al dos solos, já que esses são maiores no solo T2 e diminuem até chegar ao N4 (Tabela 5 e 6). No entanto, a sequência acima não se aplica para o conteúdo de

outros óxidos, por exemplo, para os óxidos de Fe, Mn e Ti, mostrando-se que o solo com maior conteúdo destes óxidos não foi aquele que obteve maior adsorção. Qualificando Latossolos quanto ao teor de argila e óxido de Fe, Campos et al. (2007) visualizaram a importância desses dois atributos na adsorção de As, visto que o aumento do teor de ambos determina um aumento na capacidade máxima de adsorção do As.

Com esses resultados percebe-se que o que mais influenciou a adsorção do Se nos solos do Cerrado foi o conteúdo de argila e de óxidos de Al e não a presença de outros óxidos, como Fe e Mn, já que o solo onde houve maior adsorção foi o T2, que é o mais argiloso e o mais rico em óxido de Al (Tabela 5 e 6). Conteúdo de argila também aumenta a adsorção de arsenato, visto que solos com essa característica podem ter maior área superficial (JIANG et al., 2005). Chan et al. (2009) estudando a capacidade máxima de adsorção do selenato em óxidos de Fe e Al misturados com SiO_2, concluíram que essa é maior em Al^{3+}/SiO_2 do que em Fe^{3+}/SiO_2 devido à superfície de carga global ser mais positiva no primeiro do que no segundo .

O solo T5, que poderia ser o solo com maior capacidade adsortiva, por também ser argiloso (porém menos que o T2) e possuir altos teores de óxido de Fe e Mn, apresentou menor capacidade de adsorção que o T2. Uma das explicações talvez seja, além do menor conteúdo de argila, justamente o elevado teor de óxidos de Mn. Os óxidos de Mn com seu baixo PCZ (< 4) (KÄMPF; CURI; MARQUES, 2009), no pH no qual o estudo foi conduzido (5,6), fazem com que cargas negativas também estejam atuando no sistema, diminuindo assim o efeito das cargas positivas causadas pela presença de óxidos de Fe, Al e Ti, já que estes possuem elevado PCZ (8,5-9,5) (ALLEONI; MELLO; ROCHA, 2009; KÄMPF; CURI; MARQUES, 2009) e portanto, predomínio de cargas positivas. Isso pode ter causado a repulsão dos ânions selenato e, consequentemente, ter diminuído a retenção do elemento por esse solo, mesmo

ele possuindo um elevado teor de óxido de Fe e Al. Além disso, a adsorção de Se por óxidos de Mn é diretamente dependente do estado de oxidação, sendo exclusiva para o selenito e não para o selenato (BALISTRIERI; CHAO, 1990; SAEKI; MATSUMOTO; TATSUKAWA, 1995). O solo T5 é derivado de basalto, solos desta origem são ricos em Ti, Fe e P (Tabela 6) e a presença do P pode ter sido outro fator que influenciou na menor retenção de Se por esse solo, já que esse elemento inibe a sorção de Se como um competidor para as reações de troca de ligantes (NAKAMURA; SEKINE, 2008).

Quando se compara a adsorção de Se entre os solos T2A e T5B, os quais possuem teores de argila próximos (Tabela 5), o solo T5B teve maior adsorção, portanto, uma falsa impressão se tem de que os óxidos de Fe estariam influenciando na maior adsorção. Nesse caso, comparam-se horizontes diferentes, e o horizonte superficial do solo T2 é rico em matéria orgânica, diminuindo a adsorção de Se, devido ao elevado número de cargas negativas dessa e seu efeito de recobrimento dos óxidos. Desse modo, não faz muito sentido comparações entre horizontes diferentes, visto que esses possuem características distintas.

Pelo estudo da correlação entre propriedades dos solos do Cerrado e os parâmetros de adsorção das equações de Langmuir e Freundlich (Tabela 11e 12) observou-se que, para o horizonte superficial (Tabela 11), o parâmetro k_L da equação de Langmuir esteve correlacionado positivamente com o teor de gibbsita e negativamente com Ki, Kr e entre a relação caulinita/(caulinita+gibbsita), pois em superfície o Se possui mais afinidade por solos mais intemperizados. Nesse mesmo horizonte, o parâmetro k_F de Freundlich mostrou-se com correlação negativa com o teor de areia e positiva com os conteúdos de argila e óxido de Al. Já para o horizonte subsuperficial (Tabela 12), a capacidade máxima de adsorção (parâmetro b da equação de Langmuir) esteve correlacionada positivamente com o conteúdo de argila e

óxidos de alumínio e correlacionou-se negativamente com o conteúdo de areia, Si, CTC efetiva, Ki, Kr e entre a relação caulinita/(caulinita+gibbsita). Para o parâmetro k_F da equação de Freundlich mostrou-se com correlação positiva entre o conteúdo de argila e óxido de alumínio e correlação negativa entre a relação caulinita/(caulinita+gibbsita). Para ambos os horizontes não observou-se correlação entre os parâmetros das equações de Langmuir e Freundlich e o conteúdo de óxidos (à exceção do Al), principalmente b e k_F, os quais se referem a capacidade de adsorção dos solos. Isso mostra que a presença desses elementos não influenciou na adsorção do Se. Algumas correlações mostraram-se bem previsíveis, como é o caso do conteúdo de argila, óxido de alumínio e areia, já que o conteúdo dos dois primeiros atributos nos solos variam inversamente com o conteúdo de areia e então, os solos que apresentaram correlação positiva com o conteúdo de argila e óxido de alumínio, é de se esperar que o mesmo apresente correlação negativa com o conteúdo de areia. Vuori et al. (1989) observaram correlação positiva entre a sorção de selenato em solos finlandeses e o conteúdo de argila e óxido de Fe e concluíram que a sorção desse ânion é maior em solos com textura mais fina e aumenta com o intemperismo.

Tabela 11 Coeficientes de correlação linear entre as propriedades dos horizontes superficiais dos solos do Cerrado estudados e os parâmetros de adsorção das equações de Langmuir (k_L e b) e Freundlich (k_F e n)

Propriedades do solo	**k_L[1]**	**b[1]**	**k_F[2]**	**n**
C orgânico	0,71	0,95	0,82	-0,48
CTC efetiva	-0,69	0,34	0,33	-0,90
CTC pH 7	0,71	0,95	0,91	-0,34
Areia	-0,73	-0,94	-0,97*	0,14
Silte	0,24	0,97	0,73	-0,57
Argila	0,82	0,88	0,98*	0,02
Al_2O_3	0,82	0,88	1,0*	0,08
SiO_2	-0,81	-0,89	-0,93	0,28
P_2O_5	0,81	0,89	0,63	-0,67
TiO_2	0,82	0,88	0,59	-0,70
MnO	0,18	-0,80	0,31	-0,78
Fe_2O_3	0,75	0,93	0,61	-0,69
Ki	-1*	-0,45	-0,85	0,05
Kr	-1*	-0,45	-0,77	0,32
Caulinita	-0,99	-0,58	-0,86	0,24
Gibbsita	1*	0,46	0,76	0,59
Goethita	0,59	0,99	0,55	0,63
Hematita	-0,90	-0,80	-0,04	-0,95*
Maghemita	-	-	0,38	-0,84
Anatásio	0,11	-0,83	0,25	-0,77
Goethita/(goethita+hematita)	0,64	0,97	0,59	0,65
Caulinita/(caulinita+gibbsita)	-1*	-0,47	-0,85	-0,34

[1]O solo T5A foi excluído do estudo de correlação para o horizonte superficial da equação de Langmuir; [2]Os valores de k_F utilizados foram aqueles obtidos por meio de um valor fixo de n; *significativo ao nível de 5% de probabilidade. Ki: relação SiO_2/Al_2O_3; Kr: relação $SiO_2/(Al_2O_3+Fe_2O_3)$

Tabela 12 Coeficientes de correlação linear entre as propriedades dos horizontes subsuperficiais dos solos do Cerrado estudados e os parâmetros de adsorção das equações de Langmuir (k_L e b) e Freundlich (k_F e n)

Propriedades do solo	**k_L**	**b**	**k_F[1]**	**n**
C orgânico	-0,21	0,98	0,95	-0,40
CTC efetiva	0,55	-0,72	-0,75	0,65
CTC pH 7	0,19	0,87	0,93	-0,01
Areia	0,02	-0,95*	-0,94	0,22
Silte	-0,19	0,78	0,70	-0,34
Argila	0,01	0,95*	0,96*	-0,19
Al_2O_3	-0,19	0,99*	1,0*	-0,39
SiO_2	0,24	-0,95*	-0,91	0,42
P_2O_5	-0,29	0,73	0,63	-0,43
TiO_2	-0,26	0,61	0,5	-0,37
MnO	-0,44	0,32	0,8	-0,47
Fe_2O_3	-0,24	0,62	0,51	-0,35
Ki	0,27	-0,97*	-0,93	0,46
Kr	0,25	-0,90	-0,83	0,43
Caulinita	0,38	-0,93	-0,87	0,47
Gibbsita	-0,32	0,88	0,93	-0,44
Goethita	0,47	0,35	0,50	0,36
Hematita	-0,29	0,16	0,02	-0,23
Maghemita	-0,31	0,43	0,30	-0,29
Anatásio	-0,43	0,37	0,23	-0,40
Goethita/(goethita+hematita)	0,41	0,40	0,54	0,30
Caulinita/(caulinita+gibbsita)	0,39	-0,97*	-0,99*	0,50

[1]Os valores de k_F utilizados foram aqueles obtidos por meio de um valor fixo de n; *significativo ao nível de 5% de probabilidade. Ki: relação SiO_2/Al_2O_3; Kr:relação$SiO_2/(Al_2O_3+Fe_2O_3)$

4.4 Dessorção

A porcentagem de Se dessorvida por cada solo, em seus respectivos horizontes, nas diferentes concentrações iniciais pode ser visualizada nos Gráficos 3 e 4. O resumo da análise de variância encontra-se no APÊNDICE B.

Analisando-se os gráficos juntamente com os resultados estatísticos (Tabela 13), observa-se que, para o horizonte superficial, os solos T2 e T5 foram os solos que mais dessorveram Se, seguidos pelos solos N4 e N5. No entanto, para o horizonte subsuperficial, o solo no qual houve menor dessorção foi o T2, seguido sucessivamente pelos solos T5, N5 e N4. Todos os solos estudados apresentaram capacidade dessortiva significativamente diferente de um horizonte para outro, à exceção do solo T5. Os solos N4 e N5 dessorveram maior porcentagem de Se no horizonte subsuperficial do que no superficial. O contrário foi observado para o solo T2, já que esse dessorveu mais Se no horizonte superficial (Tabela 13).

O solo N5B apresentou um comportamento contraditório para com o estudo de adsorção, pois de acordo com os elevados valores dos parâmetros n da isoterma de Freundlich e de k_L de Langmuir, esse solo é o que reteria Se com maior intensidade. Porém, através do estudo da dessorção, observou-se que esse solo foi um dos que mais dessorveu Se, ficando atrás somente do solo N4B (Tabela 13).

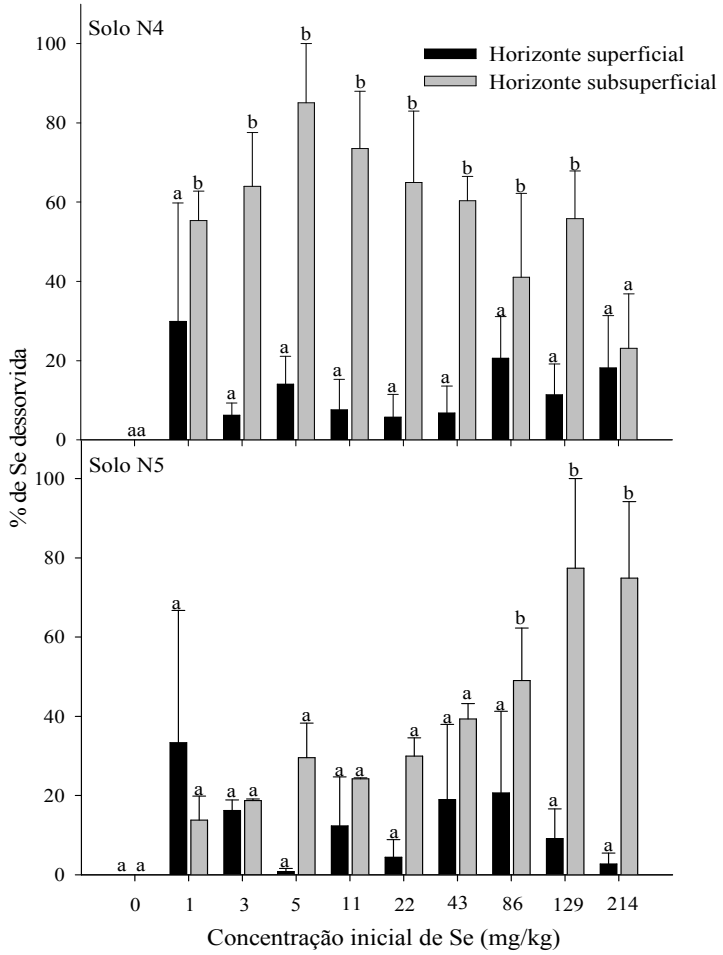

Gráfico 3 Porcentagem de Se dessorvido no horizonte superficial e no subsuperficial dos solos N4 e N5, em função da concentração inicial de Se adicionada. As colunas representam as médias e suas respectivas barras o erro padrão da média calculado por três repetições. Colunas iguais com a mesma letra não diferem entre si, pelo teste Scott-Knott, ao nível de 5% de probabilidade.

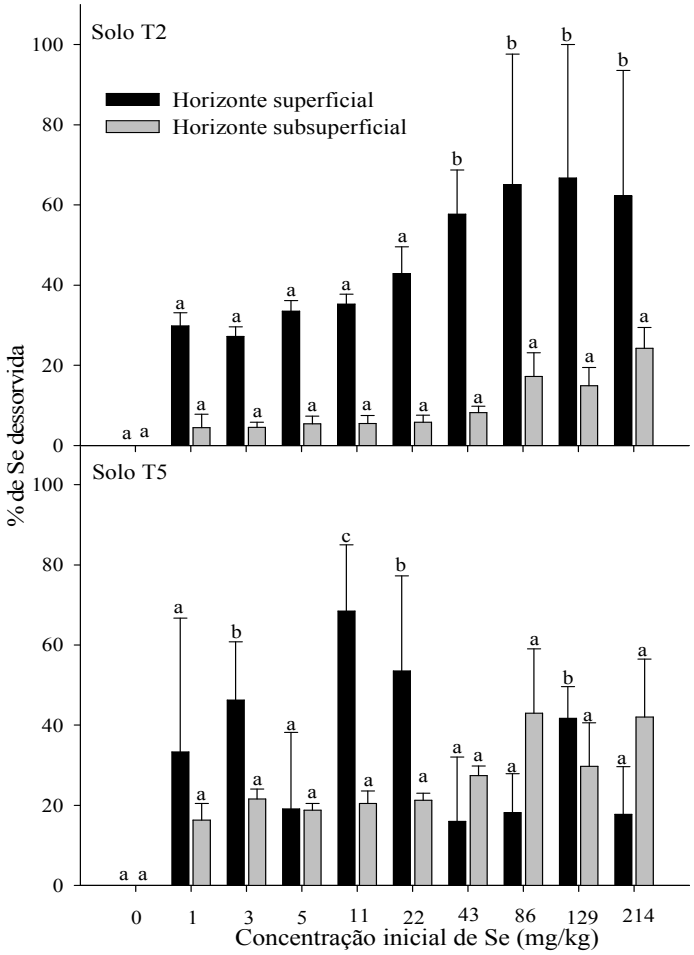

Gráfico 4 Porcentagem de Se dessorvido no horizonte superficial e no subsuperficial dos solos T2 e T5, em função da concentração inicial de Se adicionada. As colunas representam as médias e suas respectivas barras o erro padrão da média calculado por três repetições. Colunas iguais com a mesma letra não diferem entre si, pelo teste Scott-Knott, ao nível de 5% de probabilidade.

Tabela 13 Porcentagem média de Se dessorvido em cada horizonte dos solos estudados

Solo	Horizonte	
	Superficial	**Subsuperficial**
N4	15,3 bB	52,1 aA
N5	14,0 bB	35,8 bA
T2	42,0 aA	9,0 dB
T5	33,3 aA	24,0 cA

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

Ao observar a porcentagem de Se dessorvida nas diferentes concentrações iniciais, verifica-se que não houve diferença significativa na capacidade de dessorção dos solos N4A, N5A, T2B e T5B à medida que se aumenta a concentração inicial de Se. Portanto, para esses solos, a concentração inicial de Se presente na solução de equilíbrio não influenciou na capacidade de dessorção dos mesmos, ou seja, a força de retenção foi semelhante em todas as doses adicionadas. O solo N4B apresentou uma tendência a esse mesmo comportamento, visto que, à exceção da maior e menor concentração inicial, a quantidade de Se dessorvido foi a mesma.

Já para os solos N5B e T2A, observou-se um aumento na capacidade dessortiva a partir das doses iniciais de 86 e 43 mg/kg, respectivamente. Porém, esse aumento não foi progressivo, já que o aumento na dessorção observado para essas doses foi o mesmo para as doses subsequentes (Gráficos 3 e 4). Para o sulfato, um ânion cujo comportamento é semelhante ao selenato, a porcentagem de dessorção em gibbsita aumenta com o aumento das doses adicionadas (POZZA et al., 2009).

Os solos N4B, N5B e T2A, nas doses em que o Se foi mais dessorvido (Gráfico 3 e 4), tiveram uma dessorção média de 62, 67 e 63%, respectivamente. Nas outras doses em que o Se foi menos dessorvido, a dessorção média para os solos N5B e T2A foi de 22 e 28%, respectivamente. Com isso, observa-se que em doses mais elevadas de Se, esse elemento chega a ser dessorvido mais de duas vezes que em doses mais baixas. Em solos com baixo pH, a dessorção do selenito aumenta com o aumento da concentração de Se adicionada, porém, essa não ultrapassa 45%, no entanto, em baixas concentrações, uma grande proporção do Se adsorvido não é dessorvido (DHILLON; DHILLON, 1999).

O solo T5A, o qual vem apresentando um comportamento irregular desde o experimento de adsorção, também se mostrou irregular em sua capacidade dessortiva, visto que a dose onde se observou maior dessorção de Se foi a de 11 mg/kg, seguida pelas doses de 3, 22 e 129 mg/kg (Gráfico 4), ou seja, o solo T5A não apresentou nenhuma sequência lógica para a capacidade de dessorção à medida que se aumenta a concentração inicial de Se presente na solução de equilíbrio.

Analisando-se os resultados estatísticos para cada solo do Cerrado (Tabela 27, APÊNDICE B), sem distinção de horizontes, todos os solos dessorveram a mesma porcentagem de Se. No entanto, ao analisar os horizontes separadamente, observa-se que, para o horizonte superficial, os solos que mais dessorveram Se foram o T2 e o T5 seguidos pelo N4 e N5 (Tabela 11) e para o horizonte subsuperficial a sequência de dessorção foi N4 > N5 > T5 > T2.

Ao comparar a sequência de adsorção de Se pelos solos do Cerrado com a porcentagem dessorvida por esses, observa-se que, para os horizontes superficiais, os solos que mais adsorveram Se (T2 > T5 > N5 > N4) foram também aqueles que mais dessorveram. Isso talvez seja, porque nesses solos onde houve maior adsorção, a retenção do Se não tenha sido tão forte já que neles, a matéria orgânica pode estar bloqueando os sítios disponíveis para uma

adsorção direta do selenato com os óxidos de Fe e Al. Nesse horizonte, a quantidade de Se dessorvida correlacionou-se positivamente com o conteúdo de argila e óxido de alumínio e negativamente com o conteúdo de areia (Tabela 14).

Em subsuperfície, os solos que mais adsorveram Se (T2 > T5 > N5 > N4) foram os que menos o dessorveram. Nesse caso, pode-se relacionar a elevada adsorção com a menor dessorção com o conteúdo de argila e óxidos de Al desses solos, já que, em subsuperfície, a influência da matéria orgânica é muito pouca. Houve correlação negativa entre a dessorção do Se e o conteúdo de argila, óxido de alumínio e CTC a pH 7, e correlação positiva com o conteúdo de areia (Tabela 14). Portanto, os solos que menos dessorveram Se foram aqueles que possuem os maiores teores de argila e óxidos de Al, fato esse que confirma a maior retenção de Se por esses componentes.

Através dessas observações para o horizonte superficial (solos que mais adsorveram Se foram os que mais dessorveram) e para o subsuperficial (solos que mais adsorveram Se foram os que menos dessorveram), pode-se deduzir que a matéria orgânica faz com que o Se não fique ligado diretamente nas partículas do solo e assim são retidos mais fracamente em superfície, já que ácidos orgânicos ocupam os sítios de adsorção e/ou modificam a carga de superfície e assim, tornam o selenato mais lábil e disponível (ØGAARD; SOGN; EICH-GREATOREX, 2006; WIJNJA; SCHULTHESS, 2000a). Logo, com a mesma facilidade que esses solos adsorvem o Se, eles o dessorvem, o que é típico de adsorção via complexo de esfera externa. Marzadori et al. (1991) concluíram que a matéria orgânica desempenha um papel positivo na liberação de B da superfície do solo, conferindo uma característica reversível ao processo de adsorção.

Tabela 14 Coeficiente de correlação linear entre as propriedades do solo e a porcentagem de Se dessorvido em cada horizonte

Propriedades do solo	Horizonte superficial	Horizonte subsuperficial
C orgânico	0,79	-0,91
CTC efetiva	0,28	0,02
CTC a pH 7	0,87	-0,99*
Areia	-0,94*	0,94*
Silte	0,66	-0,64
Argila	0,99*	-0,97*
Al_2O_3	0,99*	-0,96*
SiO_2	-0,91	0,85
P_2O_5	0,60	-0,55
TiO_2	0,56	-0,42
MnO	0,29	-0,05
Fe_2O_3	0,58	-0,44
Ki	-0,88	0,86
Kr	-0,78	0,77
Caulinita	-0,87	0,79
Gibbsita	0,82	-0,88
Goethita	0,54	-0,64
Hematita	-0,08	0,06
Maghemita	0,35	-0,23
Anatásio	0,24	-0,12
Goethita/(goethita+hematita)	0,58	-0,67
Caulinita/(caulinita+gibbsita)	-0,90	0,92

*significativo, ao nível de 5% de probabilidade. CTC: capacidade de troca catiônica; Ki: relação SiO_2/Al_2O_3; Kr: relação $SiO_2/(Al_2O_3+Fe_2O_3)$

4.5 Coeficiente de distribuição (K_d)

O coeficiente de distribuição (K_d) é relacionado com equilíbrios de adsorção linear até concentrações relativamente altas do adsorvato (ALLEONI

et al., 2009). A determinação de K_d para o Se em solos de todo mundo tem sido feita através da porção linear da isoterma de adsorção (FÉVRIER; MARTIN-GARIN; LECLER, 2007; MOUTA, 2007), através de um valor único de Se adsorvido em função da concentração de equilíbrio (FÉVRIER; MARTIN-GARIN; LECLER, 2007; NAKAMURA; SEKINE, 2008; NAKAMURA; TAGAMI; UCHIDA, 2005) mesmo que esse não esteja na porção linear da isoterma, ou mesmo obtendo uma variação de K_d para um determinado intervalo de concentrações de Se (DHILLON; DHILLON, 1999).

Para a maioria dos solos estudados, os ajustes para a relação quantidade de Se adsorvido (mg/kg) versus concentração de Se na solução de equilíbrio (mg/L), foram lineares. Assim, pôde-se determinar o K_d para cada concentração de Se (0,1 a 1 mg/L) e depois, a média desses valores ficou então definida como o valor de K_d (Tabela 15).

Tabela 15 Coeficiente de distribuição (K_d) para cada solo do Cerrado estudado em seus respectivos horizontes

Solo	**Horizonte superficial**	**Horizonte subsuperficial**
	L/kg	
N4	2,2 aA	4,8 cA
N5	2,0 aB	34,5 bA
T2	20,8 aB	110,6 aA
T5	3,6 aB	58,0 bA

Médias seguidas da mesma letra minúscula nas colunas e maiúsculas nas linhas não diferem entre si, pelo teste Scott-Knott, ao nível de 5% de probabilidade

O solo N4 foi o único a não apresentar diferença entre os horizontes. Para os outros solos, o K_d foi maior no horizonte subsuperficial do que no

superficial. Foi observada correlação de K_d com os atributos dos solos do Cerrado (Tabela 16) apenas em subsuperfície ($P< 0,05$), sendo essa positiva com a CTC a pH 7 e com o teor de gibbsita e negativa com a porcentagem de Se dessorvida.

O K_d no horizonte superficial foi igual em todos os solos estudados ($P<0,05$) e, como já esperado, devido à baixa capacidade de adsorção do selenato e pelas características não favoráveis à adsorção do horizonte superficial, o K_d foi bem baixo, indicando que nesse horizonte, o selenato tende a ficar mais em solução do que retido ao solo. Harada e Takahashi (2008) também observaram alta solubilidade do selenato, mostrando que o K_d para este ânion entre água e ferridrita é de 3,2 L/kg. Sauvé, Hendershot e Allen (2000) fizeram uma ampla revisão para o K_d de diversos elementos químicos e encontram para o Se um K_d médio (n=63) igual a 15 L/kg, porém a extensão desses valores é muito ampla, variando de 1,6 a 600.000 L/kg. Dos elementos revisados, dentre catiônicos e aniônicos, o Se foi aquele com menor K_d médio.

No horizonte subsuperficial, o K_d foi maior para o solo T2 e isso mais uma vez corrobora com os dados anteriores sobre a alta retenção do Se pela argila e pelos óxidos de Al, já que esse solo é o que possui os valores mais elevados desses atributos. Com isso, em subsuperfície de solos argilosos e ricos em óxido de Al, 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; TAGAMI; UCHIDA, 2005).

Tabela 16 Coeficiente de correlação linear de Pearson entre as propriedades do solo e o coeficiente de distribuição (K_d) em cada horizonte

Propriedades do solo	Horizonte superficial	Horizonte subsuperficial
C orgânico	0,32	0,82
CTC efetiva	-0,30	-0,77
CTC a pH 7	0,47	0,97*
Areia	-0,65	-0,84
Silte	0,25	0,46
Argila	0,76	0,89
Al_2O_3	0,80	0,93
SiO_2	-0,51	-0,74
P_2O_5	0,03	0,37
TiO_2	-0,01	0,22
MnO	-0,31	-0,14
Fe_2O_3	0,01	0,24
Ki	-0,52	-0,77
Kr	-0,31	-0,63
Dessorção	0,82	-0,97*
Caulinita	-0,45	-0,72
Gibbsita	0,87	0,94*
Goethita	0,88	0,71
Hematita	-0,64	-0,20
Maghemita	-0,26	0,09
Anatásio	-0,35	-0,00
Goethita/(goethita+hemattita)	0,91	0,74
Caulinita/(caulinita+gibbsita)	-0,79	-0,94

*significativo, ao nível de 5% de probabilidade. CTC: capacidade de troca catiônica; Ki: relação SiO_2/Al_2O_3; Kr: relação $SiO_2/(Al_2O_3+Fe_2O_3)$

Já o solo N4, nesse mesmo horizonte, foi o que obteve menor K_d, indicando que em solos arenosos, mesmo em subsuperfície, o Se é muito pouco retido e pode ser facilmente lixiviado e estar prontamente disponível para as

plantas. Gil-García et al. (2009) relataram que o K_d para solos arenosos é significativamente menor do que em solos argilosos, sendo estimado em 55 L/kg para o primeiro e 230 L/kg para o segundo. Wang e Liu (2005), estudando a adsorção de selenito em solos calcários também mostraram que o K_d nesses solos é bem inferior aos solos que possuem um teor significativo de óxidos de ferro (comparativo a outros trabalhos).

Os solos T5 e N5 não apresentaram diferença entre os valores de K_d ($P<0,05$) em subsuperfície, o qual foi intermediário aos solos T2 e N4. Mesmo esses K_d não sendo os menores dos solos estudados, também são valores muito baixos se comparados a outros elementos que são fortemente retidos, por exemplo o selenito, que pode alcançar valores de K_d acima de 1.000 L/kg (BALISTRIERI; CHAO, 1987). Por isso, os solos N5 e T5, assim como o solo N4, também retêm pouco Se e esse elemento é facilmente lixiviado e disponível para as plantas. Em um estudo sobre a determinação de K_d para solos franceses e americanos, Collins et al. (2006) encontraram valores de K_d para o selenato que variaram de 0,9 a 14,4 L/kg, já para o selenito, esse parâmetro variou de 8,6 a 9520 L/kg, mostrando que variações físico-químicas na fase sólida e na solução desses solos há pequena influência na partição do selenato. Em hematita, o K_d para o selenato é duas ordens de magnitude menor do que para o selenito (DUC et al., 2003).

4.6 Dependência da adsorção do selênio com o tempo

A representação gráfica do Se adsorvido (mg/kg) nos solos do Cerrado em função do tempo de contato (h) juntamente com o modelo cinético que melhor ajustou aos dados experimentais pode ser visualizado nos Gráficos 5 e 6.

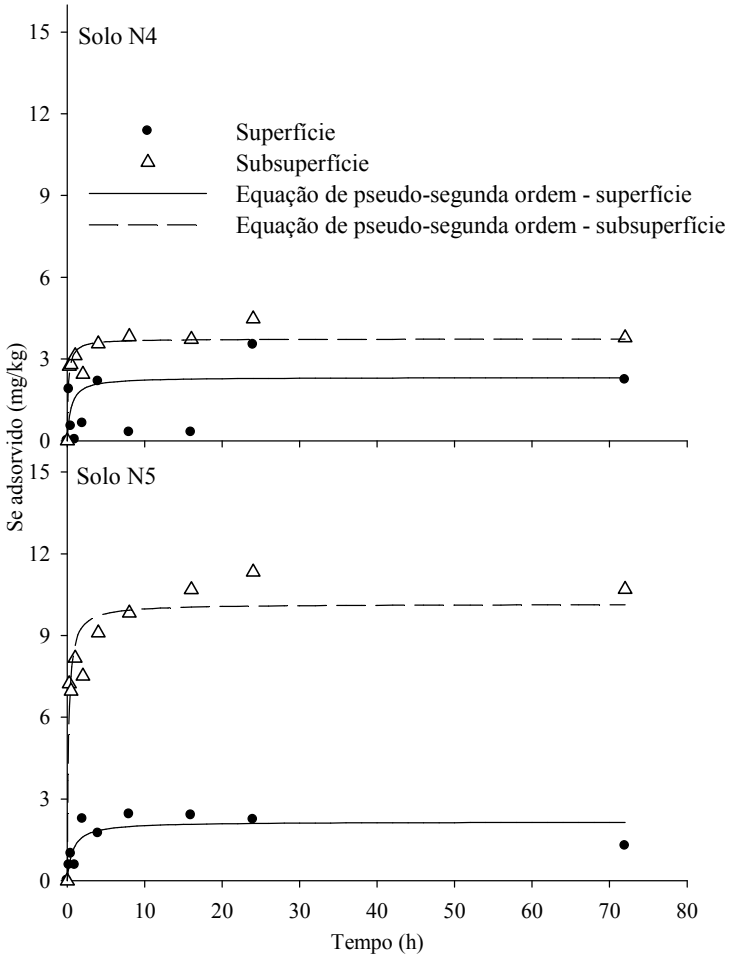

Gráfico 5 Concentração de selenato adsorvido (mg/kg) nos solos N4 e N5 em função do tempo (h). Círculos fechados e triângulos representam a concentração média de selenato adsorvido em superfície e em subsuperfície respectivamente; linha contínua e linha pontilhada representam o ajuste dos dados experimentais à equação de pseudo-segunda ordem em superfície e subsuperfície, respectivamente.

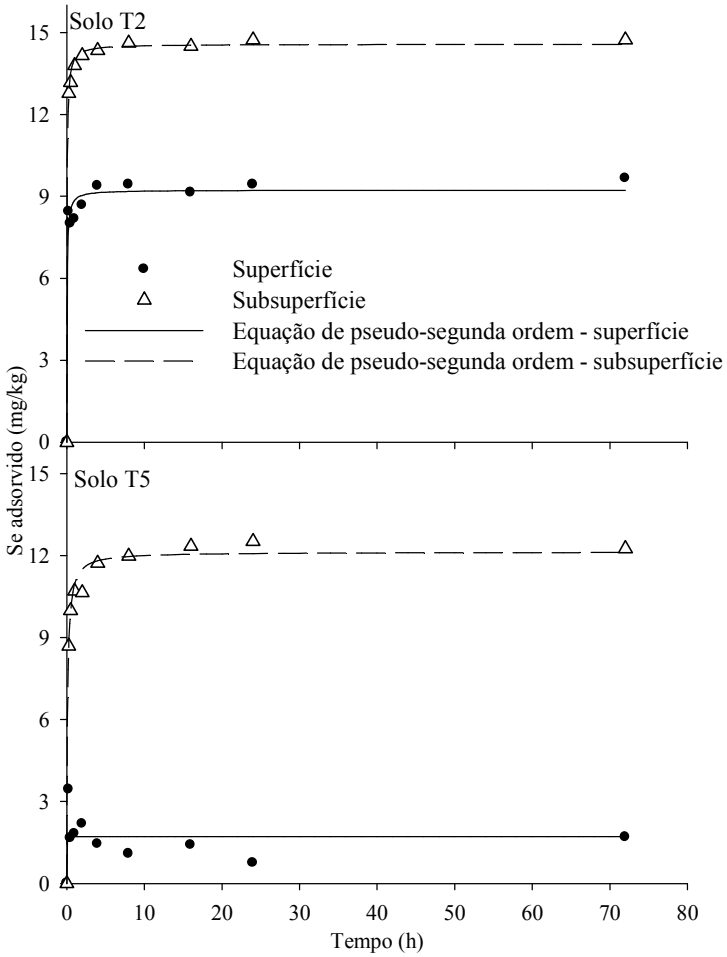

Gráfico 6 Concentração de selenato adsorvido (mg/kg) nos solos T2 e T5 em função do tempo (h). Círculos fechados e triângulos representam a concentração média de selenato adsorvido em superfície e em subsuperfície respectivamente; linha contínua e linha pontilhada representam o ajuste dos dados experimentais à equação de pseudo-segunda ordem em superfície e subsuperfície, respectivamente.

O estudo cinético é dependente do tempo, objetivando-se encontrar o tempo necessário para a adsorção alcançar o equilíbrio. Analisando os gráficos 5 e 6, observa-se, de forma geral, que a adsorção do selenato em solos do Cerrado atingiu o equilíbrio em torno de quatro horas, não sendo notada uma diferença tão acentuada de um solo para outro ou mesmo de um horizonte para outro, ou seja, a velocidade de adsorção do selenato não mostrou-se dependente da classe de solo. O contrário é observado para a adsorção de P em solos de Cerrado, já que este elemento atinge o tempo de equilíbrio em menos de meia hora para solos com alta capacidade de adsorção e em doze horas para aqueles com capacidade de adsorção inferior (GONÇALVES et al., 1985). Mostra-se com isso que íons como o selenato, que possuem baixa afinidade pelos colóides do solo, variações nas características físicas e químicas dos mesmos causam pouca influência na velocidade de adsorção do elemento.

Mesmo não sendo observadas variações no tempo de equilíbrio para os solos do Cerrado, a dependência da adsorção do selenato em relação ao tempo mostrou-se variável para outros diferentes sistemas. Em grãos de areia cobertos com óxido de ferro, a adsorção do selenato alcança o equilíbrio em 1,5 horas (LO; CHEN, 1997); em óxidos de ferro em 25 minutos (SU; SUAREZ, 2000); em magnetita em aproximadamente 30 horas (MARTÍNEZ et al., 2006); em solos tropicais em 24 horas (GOH; LIM, 2004); e em goethita e hematita naturais em menos de 50 horas (ROVIRA et al., 2008).

A adsorção do selenato seguiu um típico modelo cinético, inicialmente com uma rápida adsorção seguida por uma leve diminuição na adsorção no decorrer do tempo. A rápida adsorção inicial pode ser atribuída à baixa saturação dos sítios inicialmente disponíveis, levando então a uma alta energia adsortiva e com isso, maior será a probabilidade do Se ligar a um sítio de adsorção. Com o passar do tempo, a quantidade de Se adsorvida diminui devido à provável saturação dos sítios de adsorção e esses ânions ligados à superfície, causam um

aumento do potencial negativo da superfície de adsorção, levando a uma menor energia de adsorção.

Como observado e discutido no experimento de adsorção, o selenato foi muito mais adsorvido em subsuperfície que em superfície, como pode ser verificados nos Gráficos 5 e 6 ou mesmo através dos valores mais elevados de q_e (capacidade de adsorção no equilíbrio) para esse horizonte (Tabela 15). Através desse parâmetro, também foi possível observar que para os solos N4A, N4B, N5A e T5A grande parte do Se adicionado não foi adsorvido, ficando mais de 80% do Se livre em solução. Sendo que nos outros solos, essa porcentagem (80%) foi a média da quantidade adsorvida, variando de 63 a 100%.

Para o estudo da dependência da adsorção do Se com o tempo, dois modelos cinéticos, pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, foram testados a fim de verificar qual modelo melhor descreve a adsorção do selenato aos solos do Cerrado. O modelo que apresentou maior coeficiente de determinação (R^2) e menor valor de erro padrão foi considerado o de melhor ajuste.

Para a maioria dos solos estudados, ambas as equações apresentaram um bom ajuste aos dados experimentais (Tabela 17). Para o modelo de pseudo-primeira ordem, somente os solos N4A e T5A tiveram R^2 baixo (16 e 36 respectivamente), nos demais solos, o R^2 foi maior do que 75, e o erro padrão para a maioria, à exceção do solo T5A, foi baixo. Já para o modelo de pseudo-segunda ordem os solos N4A e T5A também foram os únicos a apresentarem R^2 baixo (18 e 40 respectivamente) sendo que para os demais o R^2 variou de 72 a 100 e o erro padrão, assim como para o modelo de pseudo-primeira ordem, à exceção do solo T5A, foram baixos.

Tabela 17 Parâmetros q_e (mg/kg), k_1 e k_2 (mg/kg/h) da equação cinética de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para os dados de adsorção de selenato em solos do Cerrado

Solo	Pseudo-primeira ordem					Pseudo-segunda ordem				
	q_e	EP	k_1	EP	R^2	q_e	EP	k_2	EP	R^2
N4A	2,46	1,10	0,08	0,09	16	2,33	1,09	0,92	0,18	18
N4B	3,54	0,22	4,63	1,90	81	3,74	0,21	1,78	0,92	87
N5A	2,07	0,22	0,89	0,39	75	2,16	0,27	0,67	0,49	72
N5B	9,60	0,52	3,91	1,30	85	10,15	0,46	0,56	0,21	91
T2A	9,01	0,21	10,09	3,37	96	9,23	0,18	2,56	1,01	98
T2B	14,31	0,16	8,35	1,08	99	14,57	0,08	1,68	0,19	100
T5A	1,71	6,90	$4,5\times10^{5}$	0,00	36	1,71	0,55	$8,8\times10^{7}$	$1,4\times10^{15}$	40
T5B	11,71	0,27	4,79	0,75	97	12,13	0,17	0,75	0,11	99

R^2: coeficiente de determinação; EP: erro padrão

Comparando os dois modelos, conclui-se que o modelo de pseudo-segunda ordem foi aquele com melhor ajuste aos dados de adsorção do selenato em solos do Cerrado, já que para esse modelo os valores de erro padrão foram melhores do que para o modelo de pseudo-primeira ordem. Isso sugere que a adsorção do Se nos solos do Cerrado teve múltiplos processos. Para a adsorção em solos, é bastante raro casos em que a equação de pseudo-primeira ordem apresenta melhor ajuste do que a de pseudo-segunda ordem (PLAZINSKI; RUDZINSKI; PLAZINSKA, 2009), isso porque a equação de pseudo-segunda ordem descreve melhor sistemas multicomponentes (HO; WASE; FORSTER, 1996).

Como já foi dito e também pode ser visualizado na Tabela 17, os R^2 para os solos N4A e T5A foram bem baixos e assim o modelo de pseudo-segunda ordem não apresentou bom ajuste para esses solos. O solo N4A é o que possui

menor capacidade de adsorção e com isso, pode ser que a concentração inicial de Se utilizada na solução de equilíbrio (1mg/L) tenha sido inadequada para esse solo e, portanto, uma das alternativas seria trabalhar com concentrações iniciais de Se menores para que assim talvez, pudesse obter-se um melhor ajuste dos dados experimentais à equações cinéticas. No entanto, não há necessidade de que os resultados obtidos sejam invalidados. O solo T5A em todos os estudos de adsorção anteriormente discutidos tem apresentado um comportamento irregular e mais uma vez isso se repete. O k_2 para este solo foi extremamente elevado, o que é totalmente discrepante aos demais. Desse modo, novamente o solo T5A não se ajusta a algum modelo, não sendo possível agora, um ajuste cinético.

Inúmeras equações cinéticas têm sido usadas para descrever a dependência da sorção do selenato por solos em relação ao tempo. No entanto, talvez pela maior afinidade do selenito pelos colóides do solo e consequentemente resultados experimentais mais adequados (FIO; FUJII; DEVEREL, 1991), ou mesmo por sua maior toxidade em relação ao selenato (ZHANG et al., 2009), a maior parte dos estudos cinéticos são voltados para o selenito e esses, em sua maioria, conclui-se que a dependência da adsorção do selenito em relação ao tempo se ajusta ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem (DASH; PARIDA, 2007; KAMEI-ISHIKAWA; TAGAMI; UCHIDA, 2007; SAHA et al., 2004; SHEHA; EL-SHAZLY, 2010; SHI et al., 2009). Com os estudos cinéticos para a adsorção do selenato, mostram-se que a equação de pseudo-segunda ordem (CHAN et al., 2009; ROVIRA et al., 2008) e também a de Elovich (BAR-YOSEF; GOH; LIM, 2004; MEEK, 1987) são as que apresentam melhor ajuste para o comportamento desse ânion em solos.

Para a formação de complexo de esfera externa o processo é usualmente rápido e reversível e, para o complexo de esfera interna, o processo é mais lento e frequentemente não reversível (SPARKS, 2003). Com isso, embora os dados disponíveis sejam insuficientes para modelar o comportamento sortivo do Se,

esses podem levar à algumas deduções. O processo de adsorção atingiu o equilíbrio consideravelmente rápido (em torno de quatro horas) e, para os solos onde o teor de óxido de Al foi menos expressivo e também naqueles com teores de matéria orgânica mais elevados, o processo mostrou-se reversível, como pôde ser observado no experimento de dessorção, sugerindo assim, a ocorrência de complexo de esfera externa. No entanto, para o solo T2B, com um teor de óxido de Al significativo, o processo de adsorção não mostrou-se tão reversível, já que grande parte do Se adsorvido não foi dessorvido. Assim, acredita-se que nos solos onde a presença de óxidos de Al é significante, o Se tendeu a ficar ligado via complexo de esfera interna, como foi observado por Chan et al. (2009) e como também foi demonstrado no trabalho de Wijnja e Schulthess (2000b), em que esses afirmam, que em óxido de Al, Se forma preferencialmente complexo de esfera externa, mas em pH < 6 uma pequena fração também está presente como complexo de esfera interna. Os solos N4A e N5A apresentaram uma dessorção percentual relativamente pequena, o que poderia sugerir a ocorrência de complexos de esfera interna, mas pouco Se havia sido adsorvido previamente.

O estudo da correlação entre os parâmetros da equação cinética de pseudo-segunda ordem e as propriedades dos solos do Cerrado (Tabela 18) apresentou correlação apenas em subsuperfície. Sendo essa positiva entre q_e e a CTC a pH 7 e o conteúdo de argila.

Tabela 18 Coeficiente de correlação linear entre os parâmetros q_e e k_2 da equação cinética de pseudo-segunda ordem e as propriedades dos horizontes superficial e subsuperficial dos solos do Cerrado

Propriedades do solo	**Horizonte superficial[1]**		**Horizonte subsuperficial**	
	q_e	**k_2**	**q_e**	**k_2**
C orgânico	0,95	0,92	0,86	-0,06
CTC efetiva	-0,27	-0,37	-0,42	-0,75
CTC a pH 7	0,96	0,92	0,97*	-0,08
Areia	-0,96	-0,93	-0,93	0,20
Silte	0,66	0,58	0,67	-0,36
Argila	0,99	0,97	0,96*	-0,15
Al_2O_3	0,99	0,97	0,88	0,09
SiO_2	-0,99	-0,97	-0,82	0,11
P_2O_5	0,99	0,97	0,56	-0,32
TiO_2	0,99	0,98	0,46	-0,40
CaO	-0,86	-0,80	-0,52	-0,24
MnO	-0,30	-0,20	0,07	-0,31
Fe_2O_3	0,97	0,94	0,48	-0,42
Ki	-0,88	-0,93	-0,81	0,05
Kr	-0,89	-0,93	-0,75	0,20
Caulinita	-0,33	-0,97	-0,76	0,12
Gibbsita	0,84	0,93	0,74	0,43
Goethita	0,91	0,84	0,64	0,08
Hematita	-0,75	-1*	0,02	-0,49
Maghemita	-0,40	-	0,28	-0,47
Anatásio	-0,47	-0,26	0,16	-0,37
Goethita/(goethita+hematita)	0,93	0,88	0,65	0,13
Caulinita/(caulinita+gibbsita)	-0,72	-0,94	-0,81	-0,25

[1]Para o horizonte superficial os dados do solo T5 foram omitidos; *Significativo, ao nível de 5% de probabilidade. CTC: capacidade de troca catiônica; Ki: relação SiO_2/Al_2O_3; Kr: relação $SiO_2/(Al_2O_3+Fe_2O_3)$

4.7 Teor biodisponível de selênio

A absorção de Se pelas plantas depende não necessariamente da concentração total de Se no solo, mas principalmente da fração solúvel desse elemento no solo, já que é o Se disponível que está normalmente correlacionado positivamente com o conteúdo de Se nas plantas (CAO et al., 2001). Assim, mesmo solos com altos teores totais de Se no solo, como, por exemplo, no Havaí (6-15 mg/kg Se), podem não produzir plantas com teores de Se considerados tóxicos, enquanto que solos de Dakota do Sul (EUA), com menos de 1 mg/kg de Se, produzem plantas com teores de Se considerados tóxicos (WANG; GAO, 2001).

Os extratores mais usados para extrair formas solúveis e trocáveis de Se são KCl e KH_2PO_4, respectivamente (DHILLON; DHILLON, 1999; WANG; CHEN, 2003). No entanto, neste trabalho, o teor biodisponível de Se nos solos do Cerrado (Tabela 19) foi determinado através da concentração de Se obtida na solução de equilíbrio para a dose zero de Se do experimento de adsorção, ou seja, para a solução que continha somente a solução de $NaNO_3$ 0,03 mol/L, sendo este então, o extrator utilizado no estudo.

O horizonte superficial dos solos N4 e T5 foram os que apresentaram menor biodisponibilidade do Se (Tabela 19). Os demais solos mostraram-se teores biodisponíveis equivalentes e mais elevados. O solo T5 pode ter apresentado baixa biodisponibilidade de Se pelo fato do extrator usado ($NaNO_3$) não ser tão forte, já que para extrair as frações de Se complexadas e quelatadas pela matéria orgânica é melhor o uso de um agente oxidante mais forte, como $KClO_3$ dissolvido em HCl concentrado (WANG; CHEN, 2003). Assim, o $NaNO_3$ pode não ter sido um extrator ideal para determinar a biodisponibilidade de Se no solo com alto teor de matéria orgânica.

Tabela 19 Teor biodisponível de Se (mg/kg) em solos do Cerrado

Solo	Horizonte	
	Superficial	**Subsuperficial**
N4	0,01 bB	0,35 aA
N5	0,35 aA	0,37 aA
T2	0,22 aA	0,21 aA
T5	0,06 bB	0,35 aA

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

Para os solos N5 e T2, não houve diferença na biodisponibilidade do Se entre os horizontes. O oposto foi observado para os solos N4 e T5, já que a biodisponibilidade foi maior em subsuperfície. A biodisponibilidade média de Se nos solos do Cerrado foi de 0,24 mg/kg, sendo que, em superfície, essa foi de 0,16 mg/kg e em subsuperfície 0,32 mg/kg. Esses resultados estão de acordo com os obtidos por Wang e Chen (2003) para as formas de Se ligadas a óxidos metálicos, as quais variaram de aproximadamente 0,2 a 0,5 mg/kg. No entanto, as formas solúveis e trocáveis apresentaram valores bem inferiores, não ultrapassando 0,05 mg/kg, as quais concordam com os valores obtidos para os solos N4A e T5A. Cao et al. (2001) determinaram a biodisponibilidade de Se com água destilada e os teores encontrados foram bem baixos, variando de 6,7 a 11,7 µg/kg. Nakamura e Sekine (2008) avaliando a fração de Se solúvel e a extraível em Na_2HPO_4 em 24 amostras de solos japoneses (conteúdo médio de Se de 0,44 mg/kg) encontraram, respectivamente, teores médios de 1,16 e 14,9 µg/kg.

De acordo com Wang e Gao (2001), em solos com baixo conteúdo de Se, a concentração de Se solúvel é de aproximadamente 2 µg/kg e em solos com

conteúdo adequado, a concentração solúvel pode chegar a 18 µg/kg. Segundo esses mesmos autores, os solos podem ser divididos em quatro categorias quanto ao teor total de Se (mg/kg): ≤ 0,1, extremamente baixo; 0,1 - 0,2, baixo; 0,2 - 0,4, adequado; > 0,4, alto. Assim sendo, comparando os valores apresentados por Wang e Gao (2001) com os teores biodisponíveis de Se nos solos do Cerrado, percebe-se que esses valores foram relativamente altos, pois à exceção do solo N4A, todos os solos apresentaram teores biodisponíveis de Se bem acima do citado por Wang e Gao (2001) para solos com baixo e adequado conteúdo de Se. Considerando que o teor biodisponível de Se nos solos é em torno de 1-6% do teor total de Se no solo (WANG; GAO, 2001), a maioria dos solos do Cerrado teriam que apresentar uma concentração total de Se de, no mínimo 5 mg/kg, a qual é característica de solos altamente seleníferos e com alto risco potencial (LI et al., 2008) e assim, isso anularia todos os trabalhos que suspeitam de uma possível deficiência de Se em solos brasileiros (FARIA, 2009; FERREIRA et al., 2002; FICHTNER et al., 1990). Além disso, a concentração de Se de 5mg/kg em solos é considerada pela CETESB (2005) um valor de prevenção, o qual, acima desse, podem acorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo e da água subterrânea.

Contudo, o que se percebe é que o extrator utilizado neste trabalho ($NaNO_3$ 0,03 mol/L) extraiu não somente as formas solúveis ou trocáveis, mas outras formas de Se que não estão prontamente disponíveis e assim ligadas mais fortemente ao solo. Portanto, é necessário cautela quanto a maneira pela qual esses resultados serão interpretados e com isso, mais pesquisas precisam ser feitas para comprovar a veracidade desses resultados.

5 CONCLUSÃO

Foi observado que o Se é rapidamente adsorvido pelos solos do Cerrado. No entanto, ele tende a ser pouco adsorvido, ficando assim mais em solução que retido nas partículas dos solos e então estará prontamente disponível para as plantas ou mesmo poderá alcançar águas subterrâneas.

Os solos mais intemperizados e com maior conteúdo de argila e predomínio de óxidos de Al (solos gibbsiticos) foram os que tiveram maior afinidade pelo selênio, apresentando um comportamento mais regular e confiável. Já nos solos com textura média ou arenosa, os quais representam uma porção significativa dos solos do Cerrado, esse elemento tem uma tendência a ser menos retido e assim pode facilmente atingir a cadeia alimentar e causar efeitos maléficos aos humanos e animais.

A matéria orgânica exerceu um papel positivo na dessorção desse elemento, fazendo com que este ficasse retido mais fracamente no horizonte superficial por não estar ligado diretamente à superfície oxídica dos solos.

Atenção precisa ser dada para as doses de Se adicionadas aos solos, principalmente nas mais elevadas, pois o solo pode ficar saturado e assim o elemento pode não ser totalmente retido e ficando, grande parte, prontamente disponível. No entanto, mesmo em concentrações mais baixas (1mg/L, por exemplo), em determinados solos, essas também são suficientes para saturá-los. Além disso, nas doses mais elevadas de Se, esse elemento também pode ser dessorvido com bastante facilidade.

Quanto ao uso do Se em fertilizantes, mais pesquisas precisam ser feitas principalmente quanto ao teor biodisponível nativo de Se em solos do Cerrado, já que seus teores neste estudo não mostraram-se tão baixos assim, suspeitando-se de que esses foram extraídos além das formas prontamente disponíveis.

REFERÊNCIAS

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for selenium**. Atlanta, Georgia, 2003. 457 p. 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. Isotermas de Langmuir e de Freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente intemperizados. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 55, n. 3, p. 379-387, 1998.

ALLEONI, L. R. F. et al. Química dos solos altamente intemperizados. In: MELO, V. de F.; ALLEONI, L. R. F. **Química e mineralogia do solo**. Viçosa, MG: SBCS, 2009. v. 2, cap. 18, p. 381-447.

ALLEONI, L. R. F.; MELLO, J. W. V. de; ROCHA, W. S. D. da. Eletroquímica, adsorção e troca iônica no solo. In: MELO, V. de F.; ALLEONI, L. R. F. **Química e mineralogia do solo**. Viçosa, MG: SBCS, 2009. v. 2, cap. 12, p. 69-130.

ALVES, M. E.; LAVORENTI, A. Sulfate adsorption and its relationships with properties of representative soils of the São Paulo state, Brazil. **Geoderma**, Amsterdam, v. 118, p. 89-99, Jan. 2004.

ATKINS, P. W.; PAULA, J. de. **Atkins físico-química**. 7. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2004. v. 3, 279 p.

BALISTRIERI, L. S.; CHAO, T. T. Adsorption of selenium by amorphous iron oxyhydroxide and manganese dioxide. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 54, p. 739-751, Mar. 1990.

BALISTRIERI, L. S.; CHAO, T. T. Selenium adsorption by goethite. **Soil Science Society American Journal,** Madison**,** v. 51, n. 5, p. 1145-1151, Sept./Oct. 1987.

BARROW, N. J. The description of sorption curves. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 59, p. 900-910, Oct. 2008.

BAR-YOSEF, B.; MEEK, D. Selenium sorption by kaolinite and montmorillonite. **Soil Science**, Baltimore, v. 144, n. 1, p. 11-19, July 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.

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

CAO, Z. H. et al. Selenium geochemistry of paddy soils in Yangtze River Delta. **Environment International**, New York, v. 26, p. 335-339, May 2001.

CASAGRANDE, J. C. et al. Adsorção de fosfato e sulfato em solos com cargas elétricas variáveis. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 27, n. 1, p. 51-59, 2003.

CHAN, Y. T. et al. Adsorption mechanism of selenate and selenite on the binary oxide systems. **Water Research**, New York, v. 43, p. 4412-4420, Sept. 2009.

COLLINS, R. N. et al. Assessment of isotope exchange methodology to determine the sorption coefficient and isotopically exchangeable concentration of selenium in soils and sediments. **Environmental Science Technology**, Washington, v. 40, n. 24, p. 7778-7783, 2006.

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

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

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo**. Decisão de Diretoria n. 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005. Dispõe sobre a aprovação dos valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo - 2005, em substituição aos valores orientadores de 2001, e dá outras providências. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf>. Acesso em: 13 dez. 2009.

CONKLIN JÚNIOR, A. R. **Introduction to soil chemistry**: analysis and instrumentation. New Jersey: J. Wiley, 2005. 218 p.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005.** Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/ res35705.pdf>. Acesso em: 10 dez. 2009.

COSTA, A. C. S. da; BIGHAM, J. M. Óxido de ferro. In: MELO, V. de F.; ALLEONI, L. R. F. **Química e mineralogia do solo**. Viçosa, MG: SBCS, 2009. v. 1, cap. 8, p. 503-572.

DASH, S. S.; PARIDA, K. M. Studies on selenite adsorption using manganese nodule leached residues. **Journal of Colloid and Interface Science,** New York, v. 307, p. 333-339, Mar. 2007.

DHILLON, K. S.; DHILLON, S. K. Adsorption-desorption reactions of selenium in some soils of India. **Geoderma**, Amsterdan, v. 93, p. 19-31, Nov. 1999.

DHILLON, K. S.; DHILLON, S. K. Distribution and management of seleniferous soils. **Advances in Agronomy**, San Diego, v. 79, p. 119-184, 2003.

DHILLON, S. K.; DHILLON, K. S. Selenium adsorption in soils as influenced by different anions. **Journal Plant Nutrition and Soil Science**, New York, v. 163, p. 577-582, Dec. 2000.

DUC, M. et al. Sorption of selenium anionic species on apatites and iron oxides from aqueous solutions. **Journal of Environmetal Radioactivity**, Oxford, v. 70, n. 1/2, p. 61-72, 2003.

EL-KHAIARY, M. I.; MALASH, G. F.; HO, Y. S. On the use of linearized pseudo-second-order kinetic equations for modeling adsorption systems. **Desalination**, Amsterdan, v. 257, p. 93-101, July 2010.

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

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Rio de Janeiro, 1999. 412 p.

EUROLA, M. et al. **Results of the finnish selenium monitoring program**: 2000-2001. [S.l.]: MTT Agrifood Research Finland, 2003. 42 p. (Agrifood Research Reports 36). Disponível em: <http://orgprints.org/14831/1/met36.pdf>. Acesso em: 11 jun. 2010.

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

FERREIRA, D. F. **Sisvar**: versão 5.3 build 74. Lavras: DEX-UFLA, 2007.

FERREIRA, K. S. et al. Concentrações de selênio em alimentos consumidos no Brasil. **Pan American Journal Public Health**, Washington, v. 11, n. 3, p. 172-117, 2002.

FÉVRIER, L.; MARTIN-GARIN, A.; LECLERC, E. Variation of the distribution coefficient (K_d) of selenium in soils under various micobial states. **Journal of Environmetal Radioactivity**, Oxford, v. 97, p. 189-205, Oct. 2007.

FICHTNER, S. S. et al. Estudo da composição mineral de solos, forragens e tecido animal de bovinos do município de Rio Verde, Goiás: IV – cobre, molibdênio, selênio. **Anais das Escolas de Agronomia e Veterinária**, Goiânia, v. 1, p. 1-6, jan./dez. 1990.

FIO, J. L.; FUJII, R.; DEVEREL, S. J. Selenium mobility and distribution in irrigated and nonirrigated alluvial soils. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 55, p. 1313-1320, Sept./Oct. 1991.

FONTES, M. P. F.; ALLEONI, L. R. F. Eletrochemical attributtes and availability of nutrients, toxic elements, and heavy metals in tropical soils. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 63, n. 6, p. 589-608, Nov./Dec. 2006.

FREITAS, S. C. et al. Meta-análise do teor de selênio em castanha do Brasil. **Brazil Journal Food Technology**, Campinas, v. 11, n. 1, p. 54-62, jan./mar. 2008.

FUJITA, M. et al. Characterizing kinetics of transport and transformation of selenium in water–sediment microcosm free from selenium contamination using a simple mathematical model. **Chemosphere**, Oxford, v. 58, p. 705-714, Feb. 2005.

GIL-GARCÍA, C. et al. New best estimates for radionuclide solid-liquid distribution coefficients in soils: part 3: miscellany of radionuclides (Cd, Co, Ni, Zn, I, Se, Sb, Pu, Am, and others). **Journal of Environmental Radioactivity**, Oxford, v. 100, p. 704-715, Sept. 2009.

GISSEL-NIELSEN, G. et al. Selenium in soils and plants and its importance in livestock and human nutrition. **Advances in Agronomy**, San Diego, v. 37, p. 397-460, 1984.

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, p. 849-859, May 2004.

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

GOMES, J. B. V. et al. Mineralogia, morfologia e análise microscópica de solos do bioma cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 28, n. 4, p. 679-694, jul./ago. 2004b.

GONÇALVES, J. L. M. et al. Cinética de adsorção de fósforo em solos de cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 9, n. 2, p. 107-111, maio/ago. 1985.

GRAFE, M.; EICK, M. J.; GROSSL, P. R. Adsorption of arsenate (V) and arsenite (III) on goethite in the presence and absence of dissolved organic carbon. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 65, n. 6, p. 1680-1687, Nov./Dec. 2001.

GUSTAFFSON, J. P. **Visual Minteq**: ver. 2.61, KTH. Stockolm, Sweden: Department of Land and Water Resources Engeenering, 2009.

HARADA, T.; TAKAHASHI, Y. Origin of the difference in the distribution behavior of tellurium and selenium in a soil-water system. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 72, p. 1281-1294, Mar. 2008.

HARTER, R. D.; NAIDU, R. An assessment of environmental and solution parameter impact on trace-metal sorption by soils. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 65, n. 3, p. 597-612, May/June 2001.

HARTIKAINEN, H. Biogeochemistry of selenium and its impact on food chain quality and human health. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, Jena, v. 18, n. 4, p. 309-318, June 2005.

HAYES, K. F. et al. In situ x-ray absorption study of surface complexes: selenium oxyanions on α-FeOOH. **Science**, Washington, v. 238, p. 783-786, Nov.1987.

HO, Y. S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, Amsterdan, v. 59, n. 1, p. 171-177, 2004.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Process Safety and Environmental Protection,** Rugby, v. 76, p. 332-340, Nov. 1998a.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. **Process Safety and Environmental Protection**, Rugby, v. 76, p. 183-191, May 1998b.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 70, p. 115-124, June 1998c.

HO, Y. S.; WASE, D. A. J.; FORSTER, C. F. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by Sphagnum moss peat. **Environmetal Technology**, London, v. 17, n. 1, p. 71-77, Jan. 1996.

HYUN, S. et al. Selenium (IV) and selenium (VI) sorption by soils surrounding fly ash management facilities. **Vadose Zone Journal**, Madison, v. 51, p. 1110-1118, Nov.2006.

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

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. **Compendium of chemical terminology**. 2. ed. 1997. Disponível em: <http://old.iupac.org/goldbook/D01629.pdf>. Acesso em: 22 maio 2010.

JIANG, W. et al. Adsorption of arsenate on soils: part 2: modeling the relationship between adsorption capacity and soil physiochemical properties using 16 chinese soils. **Environmental Pollution**, Barking, v. 138, p. 285-289, Nov. 2005.

JOLLY, W. L. **A química dos não metais**. São Paulo: E. Blücher, 1966. 176 p.

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

KAISER, K.; GUGGENBERGER, G. Mineral surfaces and soil organic matter. **European Journal of Soil Sciences**, Oxford, v. 54, n. 2, p. 219-236, June 2003.

KAMEI-ISHIKAWA, N.; TAGAMI, K.; UCHIDA, S. Sorption kinetics of selenium on humic acid. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Lousanne, v. 274, n. 3, p. 555-561, 2007.

KÄMPF, N.; CURI, N.; MARQUES, J. J. Óxidos de alumínio, silício, manganês e titânio. In: MELO, V. de F.; ALLEONI, L. R. F. **Química e mineralogia do solo**. Viçosa, MG: SBCS, 2009. v. 1, cap. 9, p. 573-610.

KEREN, R. Boron. In: SPARKS, D. L. **Methods of soil analysis**: part 3, chemical methods. Madison: Soil Science Society America, 1996. p. 603-626.

KUAN, W.-H. et al. Removal of Se (IV) and Se (VI) from water by aluminun-oxide-coated sand. **Water Research**, New York, v. 32, n. 3, p. 915-923, 1998.

LEE, C.- P. et al. Anaerobic and aerobic sorption of cesium and selenium on mudrock. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Lausanne, v. 274, n. 1, p. 145-151, 2007.

LINDSAY, W. L. **Chemical equilibria in soils**. New York: Wiley Inter Science, 1979. 449 p.

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

LO, S-. L.; CHEN, T.- Y. Adsorption of Se (IV) e Se (VI) on an iron-coated sand from water.**Chemosphere** , Oxford, v. 35, n. 5, p. 919-930, 1997.

MAHAN, B. M.; MYERS, R. J. **Química**: um curso universitário. São Paulo: E. Blücher, 1995. 582 p.

MAIHARA, V. A. et al. Daily dietary selenium intake of selected brazilian groups. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Lausanne, v. 259, n. 3, p. 465-468, 2004.

MALAVOLTA, E. **Manual de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Agronômica Ceres, 2006. 638 p.

MALAVOLTA, E. **Selênio em fertilizantes**. Piracicaba: CENA-USP, 1996. 16 p. Relatório.

MANCEAU, A.; CHARLET, L. The mechanism of selenate adsorption on goethite and hydrous ferric oxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 168, p. 87-93, Nov. 1994.

MARCHI, G. et al. Adsorption/desorption of organic anions in brazilian oxisols. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 37, n. 9/10, p. 1367-1379, 2006.

MARQUES, J. J. et al. Major element geochemistry and geomorphic relationships in brazilian cerrado soils. **Geoderma**, Amsterdan, v. 119, p. 179-195, July 2004.

MARQUES, J. J. G. de S. e M. **Trace element distributions in brazilian cerrado soils at the landscape and micrometer scales**. 2000. 173 p. Thesis (Soil Chemistry Ph.D) – Purdue University, West Lafayette.

MARTÍNEZ, M. et al. Sorption of selenium (IV) and selenium (VI) onto magnetite. **Applied Surface Science**, Amsterdan, v. 252, p. 3767-3773, Mar. 2006.

MARZADORI, C. et al. Soil organic matter influence on adsorption and desorption of boron. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 55, p. 1582-1585, Nov./Dec. 1991.

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

MCLAUGHLIN, M. J.; PARKER, D. R.; CLARKE, J. M. Metals and micronutrients-food safety issues. **Field Crops Research**, Amsterdan, v. 60, p. 143-163, Jan. 1999.

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

MONIZ, A. C. **Elementos de pedologia**. São Paulo: Polígono, 1972. 459 p.

MONTEIL-RIVERA, F. et al. Sorption of selenite (SeO_3^{2-}) on hydroxyapatite: an exchange process. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 221**,** p. 291-300, Jan. 2000.

MOUTA, E. R. **Adsorção e coeficientes de distribuição de selênio em solos do estado de São Paulo**. 2007. 86 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo)–Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Jaboticabal.

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

NAKAMURA, Y. M.; SEKINE, K. Sorption behavior of selenium and antimony in soils as a function of phosphate ion concentration. **Soil Science and Plant Nutrition**, Tokyo, v. 54, n. 3, p. 332-341, June 2008.

NAKAMURA, Y.; TAGAMI, K.; UCHIDA, S. Distribution coefficient of selenium in japanese agricultural soils. **Chemosphere**, Oxford, v. 58, p. 1347-1354, Mar. 2005.

NAVARRO-ALARCON, M.; CABRERA-VIQUE, C. Selenium in food and the human body: a review. **Science of the Total Environment**, Amsterdan, v. 400, p. 115-141, Aug. 2008.

NEAL, R. H. et al. Selenite adsorption on alluvial soils: I. soil composition and ph effects. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v. 51, n. 5, p. 1161-1165, Sept./Oct. 1987a.

NEAL, R. H. et al. Selenite adsorption on alluvial soils: II solution composition effects. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v. 51, n. 5, p. 1165-1169, Sept./Oct. 1987b.

NEAL, R. H.; SPOSITO, G. Selenate adsorption on alluvial soils. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v. 53, p. 70-74, Jan./Feb. 1989.

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

PARIMAL, S.; PRASAD, M.; BHASKAR, U. Prediction of equillibrium sorption isotherm: comparison of linear and nonlinear methods. **Industrial & Engineering Chemistry Research,** Washington, v. 49, n. 6, p. 2882-2888, Mar. 2010.

PEAK, D. Adsorption mechanisms of selenium oxyanions at the aluminum oxide/water interface. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 303, p. 337-345, Nov.2006.

PEAK, D.; SPARKS, D. L. Mechanisms of selenate adsorption on iron oxides and hydroxides. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 36, n. 7, p. 1460-1466, 2002.

PLAZINSKI, W.; RUDZINSKI, W.; PLAZINSKA, A. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: a review. **Advances in Colloid and Interface Science**, Amsterdan, v. 152, p. 2-13, Nov. 2009.

POZZA, A. A. A. et al. Adsorção e dessorção aniônicas individuais por gibbsita pedogenética. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 1, p. 99-105, 2009.

RAIJ, B.; QUAGGIO, J. A.; SILVA, J. A. Extraction of phosphorus, potassium, calcium, and magnesium from soils by an ion-exchange resin procedure. **Communications in Soil Science and Plant Analysis,** New York, v. 17, n. 5, p. 547-566, 1986.

RESENDE, M.; BAHIA FILHO, A. F. C.; BRAGA, J. M. Mineralogia da fração argila de latossolos estimada por alocação a partir do teor total de óxidos do ataque sulfúrico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 11, n. 1, p. 17-23, jan./abr. 1987.

RESENDE, M. et al. **Pedologia**: base para distinção de ambientes. 5. ed. Lavras: UFLA, 2007. 322 p.

RESENDE, M.; SANTANA, D. P. Uso das relações Ki e Kr na estimativa da mineralogia para classificação dos latossolos. In: REUNIÃO DE CLASSIFICAÇÃO, CORRELAÇÃO DE SOLOS E INTERPRETAÇÃO DE APTIDÃO AGRÍCOLA, 3., 1988, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: SBCS, 1988. p. 225-232.

ROVIRA, M. et al. Sorption of selenium (IV) and selenium (VI) onto natural iron oxides: goethite and hematite. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdan, v. 150, p. 279-284, Jan. 2008.

SAEKI, K. Adsorption sequence of toxic inorganic anions on a soil. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology,** Amsterdan, v. 81, n. 5, p. 508-512, Nov. 2008.

SAEKI, K.; MATSUMOTO, S.; TATSUKAWA, R. Selenite adsorption by manganese oxides. **Soil Science**, Baltimore, v. 160, n. 4, p. 265-272, Oct. 1995.

SAHA, U. K. et al. Kinetics of selenite adsorption on hydroxyaluminum – and hydroxyaluminosilicate – montmorillonite complexes. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 68, p. 1197-1209, July/Aug. 2004.

SAUVÉ, S.; HENDERSHOT, W.; ALLEN, H. E. Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH, total metal burden, and organic matter. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 34, n. 7, p. 1125-1131, 2000.

SAYGI, K. O. et al. Speciation of selenium (IV) and selenium (VI) in environmental samples by the combination of graphite furnace atomic absorption spectrometric determination and solid phase extraction on Diaion HP-2MG. **Talanta**, London, v. 71, p. 1375-138, Feb. 2007.

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

SELÊNIO. In: GRANDE enciclopédia Barsa. 3. ed. São Paulo: Barsa Planeta Internacional, 2004. v. 13, p. 198.

SELENIUM. In: LIDE, D. R. **Handbook of chemistry and physics**. 88. ed. Boca Raton: CRC, 2007/2008. p. 32-33.

SHEHA, R. R.; EL-SHAZLY, E. A. Kinetics and equilibrium modeling of Se (IV) removal from aqueous solutions using metal oxides. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 160, p. 63-71, May 2010.

SHI, K. et al. Se (IV) sorption on TiO2: sorption kinetics and surface complexation modeling. **Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,** Amsterdam, v. 349, p. 90-95, Aug. 2009.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química inorgânica**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2003. 816 p.

SIGMAPLOT for Windows: versão 11.0. [S.l.]: Systat Software, 2008.

SINGH, M.; SINGH, N.; RELAN, P. S. Adsorption and desorption of selenite and selenate selenium on different soils. **Soil Science**, Baltimore, v. 132, n. 2, p. 134-141, 1981.

SOARES, M. R.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C. Parâmetros termodinâmicos da reação de adsorção de boro em solos tropicais altamente intemperizados. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 6, p. 1014-1022, 2005.

SOARES, M. R.; CASAGRANDE, J. C.; ALLEONI, L. R. F. Adsorção de boro em solos ácricos em função da variação do pH. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 32, n. 1, p. 111-120, jan./fev. 2008.

SODRÉ, F. F.; LENZI, E.; COSTA, A. C. S. da. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 3, p. 324-330, 2001.

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

SPOSITO, G. Derivation of the Freundlich Equation for ion exchange reactions in soils. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v. 44, n. 3, p. 652-654, May/June 1980.

SPOSITO, G.; WIT, J. C. M.; NEAL, R. H. Selenite adsorption on alluvial soils: III. chemical modeling. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v. 52, n. 4, p. 947-950, July/Aug. 1988.

SPOSITO, G.; YANG, A.; MACKZUM, A. Selenate reduction in an alluvial soil. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v. 55, p. 1597-1602, Nov./Dec. 1991.

SU, C.; SUAREZ, D. L. Selenate and selenite sorption on iron oxides: an infrared and electrophoretic study. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v. 64, p. 101-111, Jan./Feb. 2000.

TAN, K. H. **Principles of soil chemistry**. 3. ed. New York: Marcel Dekker, 1998. 521 p.

THOMPSON, K. C.; NATHANAIL, C. P. **Chemical analysis of contaminated land**. Oxford: Blackwell, 2003. 290 p.

TINGGI, U. Essentiality and toxicity of selenium and its status in Australia: a review. **Toxicology Letters**, Amsterdam, v. 137, p. 103-110, Jan. 2003.

TSENG, R. -L.; WU, F. -C. Inferring the favorable adsorption level and the concurrent multi-stage process with the Freundlich Constant. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 155, p. 277-287, Jan. 2008.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. The Kd model, methods of measurement, and application of chemical reaction codes. In: _____. **Understanding variation in partition coefficient, Kd, values**. 1999. v. 1. Disponível em: <http://www.epa.gov/rpdweb00/cleanup/402-r-99-004.html>. Acesso em: 18 maio 2010.

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral commodity profiles -** selenium. 2004. 20 p. Disponível em: <http://pubs.usgs.gov/of/2003/of03-018/of03-018.pdf>. Acesso em: 26 nov. 2009.

VAGHETTI, J. C. P. **Utilização de biossorventes para remediação de efluentes aquosos contaminados com íons metálicos**. 2009. 84 p. Tese (Doutorado em Química)–Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

VUORI, E. et al. Sorption of selenate by finnish agricultural soils. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, Amsterdan, v. 25, p. 111-118, Mar. 1989.

WACHOWICZ, B.; BIKOWSKA, H. Z.; NOWAK, P. Selenium compounds in the environment: their effect on human health. **Cellular & Molecular Biology Letters,** Wroclan, v. 6, n. 2A, p. 375-381, 2001.

WANG, M. C.; CHEN, H. M. Forms and distribution of selenium at different depths and among particle size fractions of three taiwan soils. **Chemosphere**, Oxford, v. 52, p. 585-593, July 2003.

WANG, X.; LIU, X. Sorption and desorption of radioselenium on calcareous soil and its solid components studied by batch and column experiments. **Applied Radiation and Isotopes**, New York, v. 62, p. 1-9, Jan. 2005.

WANG, Z.; GAO, Y. Biogeochemical cycling of selenium in chinese environments. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 16, p. 1345-1351, Aug./Sept. 2001.

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

WIJNJA, H.; SCHULTHESS, C. P. Vibrational spectroscopy of selenate and sulfate adsorption mechanisms on Fe and Al (hydr) oxide surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 229, p. 286-297, Sept. 2000b.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Environmental health criteria for selenium**. Geneva, 1987. Disponível em: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc58.htm>. Acesso em: 06 nov. 2009.

ZHANG, L. et al. Sorption behavior of nano-TiO_2 for the removal of selenium ions from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 170, p. 1197-1203, Oct. 2009.

ZHANG, P.; SPARKS, D. L. Kinetics of selenate and selenite adsorption/ desorption at the goethite/water interface. **Environmental Science Technology**, Washington, v. 24, n. 12, p. 1848-1856, 1990.

ØGAARD, A. F.; SOGN, T. A.; EICH-GREATOREX, S. Effect of cattle manure on selenate and selenite retention in soil. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, Dordrecht, v. 76, p. 39-48, Aug. 2006.

APÊNDICE A - Especiação Iônica

Tabela 20 Porcentagem da distribuição da quantidade de espécies de Se em solução $NaNO_3$ e força iônica 10 mM e 30 mM

Componente	% dos componentes	Espécie	% dos componentes	Espécie
	10mM		30 mM	
Na^+	99,772	Na^+	99,401	Na^+
	0,228	$NaNO_{3(aq)}$	0,599	$NaNO_{3(aq)}$
NO_3^-	99,772	NO_3^-	99,401	NO_3^-
	0,228	$NaNO_{3(aq)}$	0,599	$NaNO_{3(aq)}$
SeO_4^{2-}	100	SeO_4^{2-}	100	SeO_4^{2-}
Diferença de carga (%)	0,13		0,04	

Fonte: Visual Minteq (GUSTAFFSON, 2009)

Tabela 21 Porcentagem da distribuição da quantidade de espécies de Se em solução $Ca(NO_3)_2$ e força iônica 10 mM e 30 mM

Componente	% dos componentes	Espécie	% dos componentes	Espécie
	10 mM		30 mM	
Ca^{2+}	99,129	Ca^{2+}	98,065	Ca^{2+}
	0,823	$CaNO_3^+$	1,908	$CaNO_3^+$
	0,048	$CaSeO_{4(aq)}$	0,026	$CaSeO_{4(aq)}$
NO_3^-	99,177	NO_3^-	98,092	NO_3^-
	0,823	$CaNO_3^+$	1,908	$CaNO_3^+$
SeO_4^{2-}	85,232	SeO_4^{2-}	75,786	SeO_4^{2-}
	14,768	$CaSeO_{4(aq)}$	24,213	$CaSeO_{4(aq)}$
Diferença de carga (%)	33,24		33,68	

Fonte: Visual Minteq (GUSTAFFSON, 2009)

APÊNDICE B - Análise Estatística

Tabela 22 Resumo da análise de variância para a quantidade de Se adsorvido nos solos do Cerrado

FV	GL	QM e significância de F
Solo	3	5730*
Horizonte	1	13242*
Conc. Inicial	9	8121*
Solo*Horizonte	3	804*
Solo*Conc. Inicial	27	1104*
Horizonte*Conc. inicial	9	1708*
Solo*Horizonte*Conc. inicial	27	246*
Erro	160	83
CV (%) = 56		

*significativo, ao nível de 5% de probabilidade

Tabela 23 Resumo da análise de variância para o estudo da quantidade de Se adsorvido nos horizontes de cada solo

FV	GL	QM e significância de F
Horizonte d. N4	1	512*
Horizonte d. N5	1	2143*
Horizonte d. T2	1	6476*
Horizonte d. T5	1	6523*
Erro	160	83

*significativo, ao nível de 5% de probabilidade

Tabela 24 Resumo da análise de variância para o estudo da quantidade de Se adsorvido nas diferentes concentrações iniciais adicionadas dentro de cada de cada solo

FV	GL	QM e significância de F
Conc. inicial d. N4	9	199*
Conc. inicial d. N5	9	487*
Conc. inicial d. T2	9	6020*
Conc. inicial d. T5	9	4727*
Erro	160	83

*significativo, ao nível de 5% de probabilidade

Tabela 25 Resumo da análise de variância para o estudo da quantidade de Se adsorvido nas diferentes concentrações iniciais adicionadas dentro de cada solo em cada horizonte

FV	GL	QM e significância de F
Conc. inicial d. N4A	9	29
Conc. inicial d. N4B	9	229*
Conc. inicial d. N5A	9	61
Conc. inicial d. N5B	9	616*
Conc. inicial d. T2A	9	867*
Conc. inicial d. T2B	9	6536*
Conc. inicial d. T5A	9	893*
Conc. Inicial d. T5B	9	4650*
Erro	160	83

CV (%) = 56

*significativo, ao nível de 5% de probabilidade

Tabela 26 Adsorção média Se pelos solos do Cerrado em seus respectivos horizontes em cada concentração inicial de Se

Concentração	**Solo**							
Inicial	**N4A**	**N4B**	**N5A**	**N5B**	**T2A**	**T2B**	**T5A**	**T5B**
0	0,01 a	0,00 b	0,00 a	0,00 b	0,00 c	0,00 f	0,03 c	0,01 f
0,1	0,02 a	0,41 b	0,01 a	0,87 b	0,75 c	0,94 f	0,04 c	0,83 f
0,25	1,19 a	0,10 b	1,05 a	2,13 b	1,84 c	2,51 f	1,39 c	2,24 f
0,5	0,17 a	0,91 b	0,50 a	3,90 b	3,54 c	4,55 f	0,26 c	4,14 f
1,0	0,00 a	8,70 b	0,26 a	8,15 b	7,02 c	9,79 f	1,70 c	9,16 f
2,0	0,00 a	5,52 b	0,73 a	14,26 b	12,36 b	19,10 e	4,04 c	17,45 e
4,0	6,47 a	9,95 b	3,69 a	23,30 a	19,87 b	36,86 d	2,84 c	32,68 d
8,0	5,40 a	16,91 a	3,08 a	35,99 a	23,80 b	62,34 c	16,72 c	51,82 c
12,0	3,17 a	12,63 a	11,55 a	27,66 a	42,99 a	92,67 b	26,35 b	84,38 b
20,0	8,02 a	26,82 a	11,30 a	35,43 a	45,29 a	136,48 a	52,97 a	112,16 a

Médias seguidas da mesma letra nas colunas, não diferem entre si pelo teste Scott-Knott, ao nível de 5% de probabilidade

Tabela 27 Resumo da análise de variância para a quantidade de Se dessorvido nos solos do Cerrado

FV	GL	QM e significância de F
Solo	3	972
Horizonte	1	1001
Conc. Inicial	9	2955*
Solo*Horizonte	3	14685*
Solo*Conc. Inicial	27	624
Horizonte*Conc. inicial	9	389
Solo*Horizonte*Conc. inicial	27	1181*
Erro	160	546
CV (%) = 83		

*significativo, ao nível de 5% de probabilidade

Tabela 28 Resumo da análise de variância para o estudo da quantidade de Se dessorvido nos horizontes de cada solo

FV	GL	QM e significância de F
Horizonte d. N4	1	20307*
Horizonte d. N5	1	7122*
Horizonte d. T2	1	16350*
Horizonte d. T5	1	1277
Erro	160	546

*significativo, ao nível de 5% de probabilidade

Livros Grátis

(http://www.livrosgratis.com.br)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração
Baixar livros de Agronomia
Baixar livros de Arquitetura
Baixar livros de Artes
Baixar livros de Astronomia
Baixar livros de Biologia Geral
Baixar livros de Ciência da Computação
Baixar livros de Ciência da Informação
Baixar livros de Ciência Política
Baixar livros de Ciências da Saúde
Baixar livros de Comunicação
Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE
Baixar livros de Defesa civil
Baixar livros de Direito
Baixar livros de Direitos humanos
Baixar livros de Economia
Baixar livros de Economia Doméstica
Baixar livros de Educação
Baixar livros de Educação - Trânsito
Baixar livros de Educação Física
Baixar livros de Engenharia Aeroespacial
Baixar livros de Farmácia
Baixar livros de Filosofia
Baixar livros de Física
Baixar livros de Geociências
Baixar livros de Geografia
Baixar livros de História
Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura
Baixar livros de Literatura de Cordel
Baixar livros de Literatura Infantil
Baixar livros de Matemática
Baixar livros de Medicina
Baixar livros de Medicina Veterinária
Baixar livros de Meio Ambiente
Baixar livros de Meteorologia
Baixar Monografias e TCC
Baixar livros Multidisciplinar
Baixar livros de Música
Baixar livros de Psicologia
Baixar livros de Química
Baixar livros de Saúde Coletiva
Baixar livros de Serviço Social
Baixar livros de Sociologia
Baixar livros de Teologia
Baixar livros de Trabalho
Baixar livros de Turismo