



Teores de Selênio em Solos de Referência de Pernambuco⁽¹⁾

Adelazil de Brito Fabricio Neta⁽²⁾; Clístenes Williams Araújo do Nascimento⁽³⁾; Isadora Barros Moura de Carvalho⁽⁴⁾; Arthur Felipe Valença Araújo⁽⁵⁾; Cinthia Maria Cordeiro Atanázio Cruz⁽⁶⁾

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos da FACEPE

⁽²⁾ Doutoranda do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo; Universidade Federal Rural de Pernambuco; Recife, PE; adelazil@hotmail.com. ⁽³⁾ Professor Associado; Universidade Federal Rural de Pernambuco; Recife, PE; ⁽⁴⁾ Graduanda do curso de Engenharia Florestal; Universidade Federal Rural de Pernambuco; Recife, PE; ⁽⁵⁾ Graduando do curso Bacharelado em Biologia; Universidade Federal Rural de Pernambuco; Recife, PE; ⁽⁶⁾ Graduanda do curso Agronomia; Universidade Federal Rural de Pernambuco; Recife, PE;

RESUMO: O selênio (Se) é um dos principais componentes da enzima Glutathione Peroxidase, cuja principal função é proteger as células contra processos oxidativos e por ser um elemento-traço com estreita faixa entre teores deficientes e tóxicos tem recebido atenção especial de pesquisadores do mundo todo. Embora seus teores na maioria dos solos sejam baixos, algumas áreas apresentam teores muito elevados, caracterizando solos seleníferos. Este trabalho objetivou a determinação dos teores de Se em 35 amostras de solos do Estado de Pernambuco mediante digestão ácida em sistema fechado com controle de temperatura e pressão e quantificação do elemento por utilização de espectrofômetro de absorção atômica acoplado a gerador de hidretos. De modo geral, os teores médios de Se obtidos para a maioria dos solos analisados neste estudo foram baixos e assemelham-se aos dados observados mundialmente.

Termos de indexação: elemento-traço, toxicidade, essencialidade.

INTRODUÇÃO

O selênio é um elemento-traço de fundamental importância ao desenvolvimento de humanos e animais (De Temmerman et al, 2014). Embora sua descoberta tenha sido registrada em 1817 pelo químico sueco Jöns Jacob Berzelius, durante uma visita feita à uma fábrica de ácido sulfúrico, sua essencialidade para animais só foi verificada e confirmada em 1957, por Schwars e Foltz. Tais pesquisadores verificaram que a suplementação alimentar com selênio, promoveu melhoria no quadro clínico de animais que apresentavam necrose hepática e deficiência de vitamina E (Cominetti & Cozzolino, 2009). De acordo com Abreu et al (2011), a opinião de alguns pesquisadores quanto à essencialidade deste elemento às plantas é divergente.

Na maioria dos ecossistemas, a concentração natural de elementos-traço é baixa. Sendo verificados acréscimos nas concentrações a partir de algumas atividades antropogênicas, como por exemplo: utilização de insumos agrícolas e queima de combustíveis fósseis (Mouta et al, 2008; De Temmerman et al, 2014). De acordo com Selinus (2006), o homem pode entrar em contato com elementos-traço mediante ingestão de alimentos e água, inalação, absorção dermal e ingestão de solo.

No solo, o selênio pode ser encontrado, principalmente, sob as formas aniônicas de Selenito (SeO_3^{2-}) e Selenato (SeO_4^{2-}); Se^0 (forma elementar) e forma orgânica também ocorrem, em menor proporção. Embora exista o conhecimento da ocorrência de áreas com solos que apresentam teores elevados de Se (solos seleníferos), a faixa de teores deste elemento para a maioria dos solos é de 0,01 a 2 mg kg⁻¹. Enquanto alguns locais apresentem solos seleníferos, como por exemplo, Irlanda e Venezuela, solos deficientes em Se podem ser verificados em áreas no Brasil e na China (Fordyce, 2007; Cominetti & Cozzolino, 2009).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), em sua Resolução N°420 de 2009 preconizou critérios e diretrizes para o estabelecimento de Valores Orientadores de Qualidade para solos e indicou um prazo de 4 anos para que todos os estados brasileiros e o Distrito Federal apresentasse tais valores. Estes valores possibilitam verificar a ausência de contaminação ou o nível desta nos solos (Biondi et al., 2011). Os valores indicados por este órgão subdividem-se em: Valor de Referência de Qualidade - VRQ, Valor de Prevenção - VP e Valor de Investigação - VI (**Tabela 1**). De acordo com a Agência Estadual de Meio Ambiente de Pernambuco (CPRH), o VRQ estabelecido para Se é de 0,4 mg kg⁻¹.

Avaliar as concentrações e as formas de movimentação de elementos considerados "perigosos" à saúde humana e ao meio ambiente (presentes nos solos) é imprescindível para que não



haja comprometimento das funções dos solos nem riscos de contaminação aos seres humanos.

Tabela 1. Definições dos Valores Orientadores de Qualidade para Solos

VR	Teor natural de metais pesados presentes no solo, sem que este tenha passado por interferências de atividades antrópicas;
VP	Valor limite de metal no solo, sem que haja comprometimento das funções do solo, é intermediário entre VRQ e VI.
VI	Valor acima do qual existem riscos potenciais à saúde humana.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi determinar os teores naturais de Se em 35 solos do Estado de Pernambuco.

MATERIAL E MÉTODOS

Amostras de Solo

Foram utilizadas amostras do primeiro horizonte de 35 perfis de solo do Estado de Pernambuco (**Tabela 2**) - pertencentes ao banco de solos do Programa de Pós-Graduação de Ciência do Solo da Universidade Federal Rural de Pernambuco.

As amostras foram secas ao ar e passadas em peneira de 2 mm de abertura (ABNT nº 10), constituindo a terra fina seca ao ar (TFSA). Parte desta TFSA foi macerada em almofariz de ágata e passada em peneira de 0,3 mm de abertura (ABNT nº 50), com malha de aço inoxidável, visando evitar contaminações.

Abertura das amostras, controle de qualidade das análises e determinação do selênio

As amostras foram digeridas de acordo com o método 3051a, descrito pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 2007), em duplicata. O procedimento consistiu em transferir um grama da amostra para tubos de teflon, adicionar 9mL de ácido nítrico (HNO₃) e 3mL de ácido clorídrico (HCl). Os tubos foram mantidos no forno de microondas por 22'40", sendo 18' o tempo necessário para o equipamento atingir a temperatura de 175°C e 4'40" o tempo em que as amostras foram mantidas na temperatura atingida.

Após o resfriamento, as amostras foram transferidas para balões volumétricos certificados (NBR ISO/IEC) de 25 mL e o volume completado com água destilada. Os extratos foram filtrados através de papel de filtragem lenta, faixa azul.

Para que fosse estabelecido o controle de

qualidade das análises, utilizou-se uma amostra certificada de solo (SRM 2709a - San Joaquin Soil Baseline trace element concentrations), que apresenta valores certificados pelo National Institute of Standards and Technology (NIST).

Tabela 2. Identificação das amostras de solos

Perfi	Classificação
Zona da Mata	
1	ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO
2	ARGISSOLO AMARELO
3	ESPODOSSOLO HUMILÚVICO
4	ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO
5	CHERNOSSOLO ARGILÚVICO
6	LATOSSOLO AMARELO
7	NITOSSOLO VERMELHO
8	ARGISSOLO VERMELHO
9	PLINTOSSOLO ARGILÚVICO
10	ARGISSOLO AMARELO
11	ORGANOSSOLO HÁPLICO
12	GLEISSOLO HÁPLICO
Agreste	
13	NEOSSOLO REGOLÍTICO
14	PLANOSSOLO HÁPLICO
15	PLANOSSOLO HÁPLICO
16	ARGILOSSOLO VERMELHO
17	NEOSSOLO REGOLÍTICO
18	ARGISSOLO AMARELO
19	PLANOSSOLO NÁTRICO
20	LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO
21	ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO
22	ARGISSOLO AMARELO
23	NEOSSOLO LITÓLICO
Sertão	
24	ARGISSOLO AMARELO
25	PLANOSSOLO NÁTRICO
26	NEOSSOLO QUARTZARÊNICO
27	NEOSSOLO FLÚVICO
28	NEOSSOLO FLÚVICO
29	NEOSSOLO QUARTZARÊNICO
30	LUVISSOLO CRÔMICO
31	LATOSSOLO AMARELO
32	CAMBISSOLO HÁPLICO
33	VERTISSOLO HÁPLICO
34	ARGISSOLO AMARELO
35	NEOSSOLO LITÓLICO

Adaptado de Biondi et al (2011)



A determinação do selênio foi realizada mediante utilização de espectrofotômetro de absorção atômica (AAAnalyst 800 Perkin Elmer) acoplado a gerador de hidretos (FIAS 100/Flow Injection System/Perkin Elmer) com lâmpadas de descarga sem eletrodos (EDL).

Análise estatística

Os dados obtidos foram submetidos à análise estatística descritiva (média, mediana, mínimo, máximo e desvio padrão) e Correlação Linear de Pearson.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A taxa de recuperação do Se para o solo certificado (SRM 2709a) quando comparada aos teores lixiviados foi adequada (**Tabela 3**), corroborando o valor obtido por Gabos et al (2014), utilizando o mesmo solo certificado, cuja recuperação foi de 82%.

Tabela 3. Taxa de Recuperação média de Se na amostra de solo certificado (SRM - 2709a)

Valor Determinado	1,25 (mg kg ⁻¹)
Valor Certificado	1,5 (mg kg ⁻¹)
Recuperação Determinado	83%
Recuperação Lixiviado (NIST)	63%
Recuperação Determinado (Lixiviado)	132%

De forma geral, os teores médios de Se observados neste estudo situam-se dentro da faixa de valores observados para a maioria dos solos analisados mundialmente.

Dentre as três regiões fisiográficas os teores de Se variaram de 0,01 a 1,69 mg kg⁻¹, sendo verificadas a maior média na região da Zona da Mata (**Tabela 4**). Tal região caracteriza-se por apresentar taxa de precipitação pluviométrica mais elevada que as demais e exibe solos mais intemperizados com teores elevados de óxidos em sua composição; o que possivelmente justifica esta ocorrência mais acentuada do elemento em estudo. Resultado semelhante foi encontrado por Abreu et al (2011) em pesquisa realizada com quatro amostras de solos do Cerrado brasileiro, na qual os autores verificaram maior afinidade entre os solos mais intemperizados e o selênio.

Os teores mais elevados de Se foram observados para os Perfis 20, 6 e 11, respectivamente, os quais apresentam teores de Carbono Orgânico (C.O.) acima de 20 g kg⁻¹ (dados não apresentados, disponíveis em Biondi et al, 2011). Tal fato deve-se, provavelmente, à

capacidade que o C.O. tem de formar complexos com elementos metálicos.

Tabela 4. Teores de Selênio em solos do Estado de Pernambuco

Zona da Mata	
Perfil	Se (mg kg ⁻¹)
1	0,76
2	0,50
3	0,18
4	1,02
5	0,26
6	1,39
7	1,12
8	0,42
9	0,23
10	0,25
11	1,37
12	0,54
Média	0,67
Agreste	
13	0,08
14	0,11
15	0,09
16	0,50
17	0,12
18	0,17
19	0,05
20	1,69
21	0,02
22	0,44
23	0,08
Média	0,30
Sertão	
24	0,02
25	0,03
26	0,01
27	0,17
28	0,10
29	0,02
30	0,08
31	0,10
32	0,15
33	0,17
34	0,06
35	0,07
Média	0,08
Média Geral	0,35
Mediana	0,17
Mínimo	0,01
Máximo	1,69
Desvio Padrão	0,44

Após submeter os dados à análise de Correlação Linear de Pearson ($p < 0,05$), verificou-se que os teores de Se correlacionaram-se positivamente com os de C.O., corroborando os dados obtidos por Gabos et al (2014), em pesquisa realizada com amostras de solos do Estado de São Paulo.



Embora 70% dos teores de Se obtidos para os solos da Zona da Mata sejam considerados elevados (**Tabela 5**), deve-se realizar análise de especiação, que indicará e quantificará as espécies químicas do elemento em questão. Uma vez que as duas principais espécies encontradas nos solos (selenito e selenato) apresentam comportamentos diferentes, no que diz respeito à forma de adsorção (específica ou não específica) às partículas de argila e óxidos, podendo ou não representar riscos à saúde humana ou aos demais organismos (animais e plantas) presentes nestas áreas.

Tabela 5. Classificação dos teores de Selênio

	Deficientes ¹	Moderados ²	Elevados ³
Zona da Mata	—	30%	70%
Agreste	64%	9%	27%
Sertão	75%	25%	—

^{1,2,3}: <0,125; 0,175–0,400; >0,400 mg kg⁻¹, respectivamente. (Modificado de Fordyce et al, 2009)

O selenito é a espécie química de Se que ocorre predominantemente em regiões úmidas e em solos ácidos, no entanto, o fato de ser adsorvido de forma específica faz com que ele não seja prontamente disponível às plantas e, desta forma, não represente riscos aos organismos presentes em áreas que contenham elevados teores de Se. Em contrapartida, o selenato, cuja adsorção é não específica, está presente em solos de regiões semi-áridas, solos bem aerados e de pH alcalino, não tende a formar sais insolúveis e, torna-se prontamente disponível às plantas.

CONCLUSÕES

Os teores de Se foram semelhantes dentro de uma mesma região fisiográfica, entretanto, não houve comportamento idêntico dentro da mesma ordem de solo;

O maior percentual dos solos estudados é classificado como deficiente em Se, o que pode representar necessidade de suplementação (via adubação) às culturas que, porventura sejam implantadas em áreas com características semelhantes às avaliadas neste estudo.

REFERÊNCIAS

ABREU, L. B.; CARVALHO, G. S.; CURI, N.; GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J. G. S. M. Sorção de selênio em solos do bioma Cerrado. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 35: 1995-2003. 2011.

BIONDI, C. M.; NASCIMENTO, C. W. A.; FABRÍCIO NETA, A. B.; RIBEIRO, M. R. Teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni e Co em solos de referência de Pernambuco. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 35: 1057-1066, 2011.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução Nº 420, de 28 de dezembro de 2009.

COMINETTI, C; COZZOLINO, S. M. F. Funções plenamente reconhecidas de nutrientes. *International Life Sciences Institute*. Vol. 8.

CPRH – Agência Estadual de Meio Ambiente. Instrução Normativa CPRH nº 007/2014.

DE TEMMERMAN, L.; WAEGENEERS, N. THIRY, C.; DU LAING, G.; TACK, RUTTENS, A. Selenium content of Belgian cultivated soils and its uptake by field crops and vegetables. *Science of the Total Environment*, 468: 77 – 82.

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

FORDYCE, F. M.; BRERETON, N.; HUGHES, J.; REAY, G.; THOMAS, L.; WALKER, A.; LUO, W.; LEWIS, J. Selenium content of Scottish soil and food products. *Food Standards Agency*. December 2009.

GABOS, M. B.; ALLEONI, L. R. F.; BAREU, C. A. Background levels of selenium in some selected Brazilian tropical soils. *Journal of Geochemical Exploration*, 145: 35 – 39. 2014.

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

MOUTA, E. R.; MELO, W. J.; SOARES, M. R. ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C. Adsorção de selênio em latossolos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 32: 1033-1041, 2008

NIST-National Institute of Standards and Technology. Standard Reference Materials -SRM 2709a. Addendum Issue Date: 7 April 2009.

SELINUS O. **Geologia médica**. In: SILVA, C. R.; FIGUEIREDO, B. R.; CAPITANI, E. M; CUNHA, F. G.. *Geologia médica no Brasil: efeitos dos materiais e fatores geológicos na saúde humana, animal e meio ambiente*. Rio de Janeiro. CPRM - Serviço Geológico do Brasil, p.01-05, 2006.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. Method 3051a – Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. Revision 1 Feb 2007. 30p. Disponível em <<http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>>. Acesso em 14 fev. 2015.