



Capacidade máxima de adsorção e dessorção de selenato em solos agrícolas situados no Estado do Mato Grosso⁽¹⁾

Josimar Henrique de Lima Lessa⁽²⁾; Anderson Mendes Araújo⁽³⁾; Ediu Carlos da Silva Júnior⁽³⁾; Pedro Luis Pazze⁽⁴⁾; Luiz Roberto Guimarães Guilherme⁽⁵⁾; Guilherme Lopes⁽⁵⁾.

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos do CNPq, FAPEMIG, CAPES e do Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras. ⁽²⁾ Mestrando no Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras; Lavras, Minas Gerais; josimar.lessa.solos@gmail.com; ⁽³⁾ Mestrandos no Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras; Lavras, Minas Gerais; ⁽⁴⁾ Engenheiro Agrônomo graduado na Universidade Federal de Lavras; ⁽⁵⁾ Professores no Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras.

RESUMO: o selênio (Se) é essencial para humanos e animais devendo ser ingerido adequadamente para um bom funcionamento do organismo. Esse elemento é encontrado em diversos ambientes, incluindo nos solos. Logo, o teor de Se nos alimentos depende de alguns fatores, como a quantidade e a disponibilidade desse elemento no solo. Sendo assim, torna-se fundamental o entendimento do comportamento sortivo do Se nos solos cultivados a fim de conhecer o potencial de transferência desse elemento para as plantas. Nesse sentido, realizou-se um experimento de adsorção e dessorção de Se em solos com diferentes classes texturais e tempos de cultivo, oriundos do Estado do Mato Grosso. O experimento de adsorção foi realizado adicionando-se concentrações crescentes de selenato de sódio, ao solo. As doses de Se variaram de 0 a 2000 $\mu\text{g L}^{-1}$, as quais foram preparadas em solução eletrolítica de cloreto de sódio 0,015 mol L^{-1} . O pH das soluções contendo as diferentes concentrações de Se foi ajustado para 5,5 e o tempo de contato com o solo foi de 72 h, alternando-se 12 h de repouso e 12 h de agitação. Na dessorção, adicionou-se apenas a solução de cloreto de sódio para dessorver o Se previamente adsorvido. Os dados foram ajustados à isoterma de Langmuir, estimando assim, a capacidade máxima de adsorção (CMA) de Se dos solos estudados. O solo mais argiloso (41% de argila) foi o que apresentou a maior CMA de Se. A dessorção, para os três solos estudados, aumentou linearmente com o aumento das concentrações de Se adicionadas.

Termos de indexação: isoterma, Langmuir e selênio.

INTRODUÇÃO

O Selênio é um elemento essencial para a manutenção da vida humana e animal (Brown & Arthur 2007; Volp et al. 2010; Lisk, 1972). Esse elemento pode ser ingerido através de alimentos de origem vegetal, animal ou por suplementos alimentares (Lisk, 1972). Os alimentos contêm quantidades variáveis de Se em função do teor do

elemento presente nos locais onde a planta é cultivada ou devido às características intrínsecas do seu genótipo. Uma das mais importantes funções do Se no organismo humano é a capacidade de combater radicais livres, substâncias capazes de causar vários tipos de cânceres (Fairweather-Tait et al., 2011; Li et al., 2008).

Para os vegetais, o Se não é considerado elemento essencial. No entanto, estudos apontam que quantidades traço de Se presentes no solo ou em aplicações foliares não são prejudiciais ao desenvolvimento das plantas, sendo desejável o acúmulo desse elemento em frutos ou partes comestíveis nos estudos de biofortificação de plantas, desde que em quantidades adequadas ao consumo (Boldrin et al., 2013; Ramos et al., 2010).

No solo, o Se geralmente é encontrado em baixos teores, principalmente em solos intemperizados, como os solos brasileiros (Gabos et al., 2014). Em trabalhos com solos do cerrado, Carvalho (2011) encontrou teores de Se variando de < 22 a 81 $\mu\text{g kg}^{-1}$.

O Se pode ser encontrado nos solos, principalmente, nas formas de selenato (forma oxidada) e selenito (forma reduzida), sendo que essa última predomina em solos ácidos. Essas espécies de Se apresentam afinidade com cargas positivas do solo, interferindo assim na sua mobilidade e disponibilidade para as plantas (Nakamaru et al., 2005).

À exceção de alguns estudos avaliando a adsorção e dessorção de Se em solos do bioma cerrado, como os de Abreu et al. (2011), no Brasil há poucas informações sobre o comportamento sortivo de Se em solos, dificultando assim o entendimento da sua dinâmica nos agroecossistemas. Ressalta-se ainda a necessidade de estudos de adsorção e dessorção de Se empregando baixas concentrações, de forma a representar situações mais realistas do ponto de vista de manejo do solo em áreas agrícolas brasileiras. Diante disso, objetivou-se com este trabalho estudar a capacidade máxima de adsorção e a dessorção de selênio, na forma de selenato, em solos cultivados oriundos da fazenda Água Limpa, localizada no Estado do Mato Grosso.



MATERIAL E MÉTODOS

O estudo de adsorção e dessorção de selênio (Se) foi realizado no Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras (DCS/UFLA), Lavras, Minas Gerais. Neste estudo, testaram-se três solos agrícolas com diferentes teores de argila e tempos de cultivo (solos 1, 2 e 3 - **Tabela 1 e 2**), os quais foram coletados na fazenda Água Limpa-MT. Após serem transportados para o DCS/UFLA, os solos foram secos ao ar e peneirados em malha de 2 mm, obtendo-se a Terra Fina Seca ao Ar (TFSA) para caracterizações, bem como para o estudo de adsorção e dessorção de Se. Ressalta-se que, em cada área cultivada, foram coletadas duas repetições de campo, as quais foram misturadas para o estudo de adsorção de Se. As coordenadas geográficas das áreas onde foram coletados os três solos, bem como informações referentes ao tempo de cultivo se encontram na **tabela 1**. As análises de textura e de fertilidade dos solos foram realizadas de acordo com os procedimentos descritos pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa, 1997) (**Tabela 2**).

Para o experimento de adsorção e dessorção de selênio (Se), 2 g de TFSA foram colocados em tubos de centrifuga e adicionou-se 20 mL da solução eletrolítica-suporte com $0,015 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl, contendo as seguintes concentrações de Se, na forma de selenato de sódio (Na_2SeO_4): 0; 25; 50; 100; 200; 400; 800; 1200; 1600; e $2000 \mu\text{g L}^{-1}$. O pH das soluções contendo o Se foi ajustado para 5,5. Após a adição das soluções com Se, as amostras reagiram por 72 h, intercalando 12 h de agitação com 12 h de repouso. As agitações foram realizadas a 120 rpm em agitador horizontal a temperatura ambiente. Após as 72 h de reação, as amostras foram centrifugadas a 3.500 rpm por 20 min, para obtenção do sobrenadante límpido, o qual foi enviado para leitura de Se. Os dados de adsorção foram ajustados à equação de Langmuir, $q_e = (K_L C_e b) / (1 + K_L C_e)$, em que q_e é a quantidade de Se adsorvida (mg kg^{-1}); C_e , a concentração de Se na solução de equilíbrio (mg L^{-1}); b , a capacidade máxima de adsorção (mg kg^{-1}) e K_L , a constante de afinidade de Langmuir (L mg^{-1}). A dessorção do Se foi obtida por adição de 20 mL de solução de NaCl $0,015 \text{ mol L}^{-1}$ ao solo remanescente do experimento de adsorção, agitando-se os frascos da mesma forma e tempo descritos na etapa da adsorção.

A determinação analítica do Se foi feita empregando-se um espectrofotômetro de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite (AAAnalyst 800 Perkin Elmer) e lâmpada EDL de Se. O ajuste das equações foi realizado por meio de métodos numéricos, usando-se o programa Sigma Plot versão 11.0.

A linearização do modelo de Langmuir para os três solos encontra-se na **figura 1**. Segundo Goh & Lim (2004) a adsorção de Se na forma de selenato é melhor descrita pela isoterma de Freundlich, enquanto que, para adsorção de Se na forma de selenito, a isoterma de Langmuir se ajusta melhor. Mouta et al. (2008), estudando o comportamento sortivo de selenito em Latossolos da região de São Paulo, verificaram que a isoterma que melhor se adequou a adsorção de Se foi a de Langmuir. Enquanto que em estudos de adsorção de Se, na forma de selenato, em solos do cerrado brasileiro, Abreu et al. (2011) verificaram que o modelo de Freundlich foi o que melhor ajustou aos dados.

Dentre os solos estudados, a CMA de Se, estimada pela equação de Langmuir, variou de 2,57 a $8,00 \text{ mg kg}^{-1}$. O solo 2 apresentou a maior CMA de Se (8 mg kg^{-1}) enquanto que no solo 3 observou-se o menor valor dessa CMA ($2,57 \text{ mg kg}^{-1}$) (**Tabela 3**). Tais resultados podem ser explicados devido aos teores de argila dos solos, visto que o solo 2 apresenta o maior teor de argila (**Tabela 2**), seguido dos solos 1 e 3. O teor de fósforo disponível seguiu a seguinte ordem: solo 2 < solo 3 < solo 1 (**Tabela 2**). Estudando solos da região do cerrado, Abreu et al. (2011) verificaram que a adsorção de Se aumentou com o teor de argila dos solos. O menor teor de fósforo disponível no solo 2 também pode ter contribuído para uma maior adsorção de Se, uma vez que o fosfato tem preferência de adsorção aos sítios (Nakamura & Sekine, 2008).

A característica da isoterma para os três solos pode ser caracterizada como do tipo L. (**Figura 2**). Esse tipo de isoterma se caracteriza por uma alta afinidade do adsorbato pelo adsorbente no início, decrescendo à medida que os sítios de adsorção vão sendo ocupados (Sposito, 1989; Meurer 2012).

A quantidade de Se dessorvida (mg kg^{-1}) seguiu uma tendência linear com o aumento da quantidade de Se adicionada (mg kg^{-1}) (**Figura 3**). Tendo em vista essas quantidades dessorvidas que ocorreram nos solos estudados, pode-se inferir que a adsorção ocorre por complexo de esfera externa, uma vez que porcentagens consideráveis do Se adsorvido foram dessorvidas da fase sólida do solo. Meurer (2012) afirma que enxofre (S) na forma de sulfato adsorve por complexo de esfera externa. Considerando-se que existe grande semelhança química entre o Se e o S, espera-se comportamentos químicos semelhantes para esses elementos no solo. Tal fato não pode ser observado para o solo 3, no qual a dessorção de Se foi muito baixa e, portanto, não sendo possível a quantificação do elemento. Isso pode ter ocorrido devido ao fato desse solo ser arenoso e ter, previamente, adsorvido pouco selênio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 3 - Parâmetros da isoterma de Langmuir.

Identificação	Langmuir	
	b (mg kg ⁻¹)	K _L (L kg ⁻¹)
Solo 1	3,80	0,0009
Solo 2	8,00	0,0005
Solo 3	2,57	0,0017

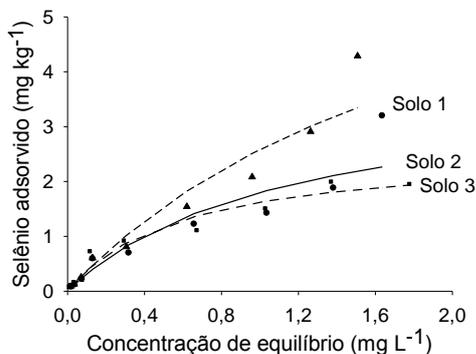


Figura 2 - Quantidades adsorvidas de selênio (mg kg⁻¹) em função das concentrações do elemento na solução de equilíbrio (mg L⁻¹). Os pontos indicam dados obtidos experimentalmente enquanto as linhas representam o ajuste do modelo de Langmuir.

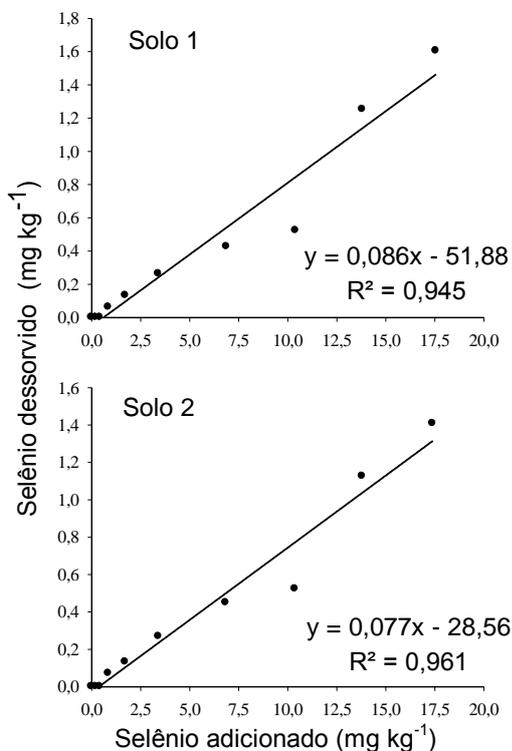


Figura 3 - Selênio desorvido em (mg kg⁻¹) em função das concentrações do elemento adicionadas (mg kg⁻¹).

CONCLUSÕES

O solo 2 apresentou a maior capacidade de adsorção de Se devido ao seu maior teor de argila.

Quanto à dessorção, observou-se comportamento semelhante para os solos 1 e 2 estudados. Para estes dois solos, as quantidades de Se desorvidas aumentaram-se linearmente com o aumento da quantidade de Se aplicada aos solos.

Por ter adsorvido pouco Se, o solo 3 desorveu quantidades muito baixas do elemento, não sendo possível sua quantificação pelo método empregado.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, FAPEMIG e CAPES pelos recursos destinados, de forma direta ou indireta, à execução do projeto, bem como as bolsas de estudos dos alunos envolvidos nesse trabalho. Ao departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras pela infraestrutura e apoio financeiro. Agradecemos ainda a todos os professores, técnicos administrativos e alunos envolvidos neste trabalho.

REFERÊNCIAS

- ABREU, L.B.; CARVALHO, G.S.; CURI N.; GUILHERME, L.R.G. & MARQUES, J.J.G.D.S.M.. Sorção de selênio em solos do bioma cerrado. *Revista Brasileira de Ciência do solo*, 35:1995–2003, 2011.
- ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A.; CASAGRANDE, J.C. & SOARES, M.R. Química dos solos altamente intemperizados. In: MELO, V.F. & ALLEONI, L.R.F. Química e mineralogia do solo. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. v.2. p.381-447.
- BOLDRIN, P.F.; FAQUIN, RAMOS, V.S.J.; BOLDRIN, K.V.F.; ÁVILA, F.W. & GUILHERME, L.R.G.. Soil and foliar application of selenium in rice biofortification. *Journal of Food Composition and Analysis* 31:238–244, 2013.
- BROWN, K. & ARTHUR, J.. Selenium, selenoproteins and human health: a review. *Public Health Nutrition*, 4:593–599, 2007.
- CARVALHO, G.S.. Selênio e mercúrio em solos sob cerrado. 2011. 93p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Universidade Federal de Lavras, Lavras-MG, 2011.
- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de métodos de análise de solos. 2 ed. rev. e atual. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 1997, 212p.
- FAIRWEATHER-TAIT, S. J.; BAO, Y.; BROADLEY, M. R.; COLLINGS, R.; FORD, D.; HESKETH, J. E. & HURST, R.. Selenium in human health and disease. *Antioxidants & Redox Signaling*, 14:37–83, 2011.
- GOH, K.H. & LIM, T.T.. Geochemistry of inorganic arsenic and selenium in a tropical soil: Effect of reaction time, pH, and competitive anions on arsenic and selenium adsorption. *Chemosphere*, 55:849-859, 2006.



LISK, D.J.. Trace metals in soils, plants and animals. *Advances in Agronomy*, 24:267-311,. 1972

MEURER, E.J. Fundamentos de química do solo. 5.ed. Porto Alegre. 2012. 280p.

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

NAKAMARU, Y.; TAGAMI, K. & UCHIDA, S.. Distribution coefficient of selenium in Japanese agricultural soils. *Chemosphere*, 58:1347–54, 2005.

NAKAMARU, Y.; TAGAMI, K. & UCHIDA, S.. Effect of phosphate addition on the sorption-desorption reaction of selenium in Japanese agricultural soils. *Chemosphere*, 63:1:109-15, 2006.

NAKAMURA, Y.M. & SEKINE, K.. Sorption behavior of selenium and antimony in soils as a function of phosphate concentration. *Soil Science. Plant Nutrition*, 54:332-341, 2008.

RAMOS, S. J., FAQUIN, V., GUILHERME, L. R. G., CASTRO, E. M., ÁVILA, F. W., & CARVALHO, G. S.. Selenium biofortification and antioxidant activity in lettuce plants fed with selenate and selenite, 12:584–588, 2010.

SPOSITO, G.. *The chemistry of soils*. New York, Oxford University Press, 1989, 276p.

VOLP, A.C.P.; BRESSAN, J.; HERMSDORFF, H.H.M.; ZULET, M. A. & MARTÍNEZ, J.A. Efeitos antioxidantes do selênio e seu elo com a inflamação e síndrome metabólica. *Revista Nutrição*, 23:581–590, 2010.

Tabela 1 - Coordenadas geográficas e tempo de cultivo dos solos estudados.

Identificação	Coordenadas geográficas		Tempos de cultivos dos solos*
	Latitude	Longitude	
Solo 1	13°03'09.6S	55°20'44.5W	Solo cultivado a aproximadamente 15 anos
Solo 2	13°19'13.6S	54°46'33.8W	Solo cultivado a aproximadamente 10 anos
Solo 3	13°14'43.3S	54°39'06.2W	Solo cultivado a aproximadamente 3 anos

* Informações fornecidas por responsáveis pela fazenda onde os solos foram coletados.

Tabela 2 - Atributos físicos e de fertilidade dos solos.

Identificação	pH	Al ³⁺	H+Al	SB	S	P	P-rem	MO	Argila	Silte	Areia
		cmol _c dm ⁻³		mg dm ⁻³			%				
Solo 1	5,40	0,20	4,28	3,56	17,45	31,96	17,86	2,94	33	11	56
Solo 2	5,65	0,15	4,55	3,62	5,12	17,36	16,41	3,07	41	7	52
Solo 3	5,55	0,10	2,90	2,92	2,98	18,32	33,59	2,61	11	5	84

pH em água, relação 1:2,5; P e K, extraído por solução Mehlich 1; Al, Ca e Mg, extraído por KCl 1 M; H + Al determinado de forma indireta pela relação com o pH_{SMP}; S extraído por solução de fosfato monocálcico em ácido acético; SB = soma de bases (Ca²⁺ + Mg²⁺ + K⁺); P-rem (fósforo remanescente); MO determinada por oxidação com Na₂Cr₂O₇ + H₂SO₄ e a textura obtida pelo método da pipeta.

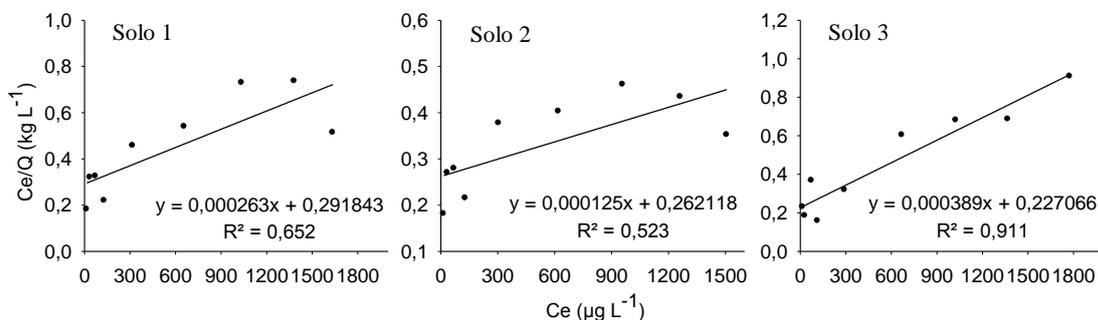


Figura 1 - Linearizações da equação de Langmuir plotadas a partir dos resultados de adsorção de selênio para os solos estudados. Ce é a quantidade de Se na concentração de equilíbrio ($\mu\text{g L}^{-1}$) e Ce/Q é a concentração de equilíbrio dividida pela quantidade de Se adsorvido.