

ADSORÇÃO DE SELÊNIO EM SOLOS DO BIOMA CERRADO

LÍVIA BOTELHO DE ABREU¹, JOÃO JOSÉ G. S. M. MARQUES²

RESUMO

O estudo da distribuição de Se em solos é de extremo interesse devido à estreita faixa entre níveis de deficiência e toxicidade. 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. Com isso, este trabalho teve como objetivo avaliar a capacidade de adsorção do selenato 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 Na₂SeO₄, tendo como eletrólito de fundo NaNO₃ 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. Os resultados de adsorção foram ajustados aos modelos de Langmuir e de Freundlich, sendo que em ambos, apresentaram bons ajustes. Os solos com maior capacidade de adsorção de Se foram os mais intemperizados, 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. Já 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-chaves: Selenato, Retenção, Isotermas, Cerrado

INTRODUÇÃO

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

O Se 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. Alternativamente, sintomas de deficiência são comumente vistos quando níveis de Se em plantas são baixos (ATSDR, 2003; GISSEL-NEILSEN et al, 1984).

As principais espécies de Se encontradas na solução do solo são selenito (Se⁴⁺) e selenato (Se⁶⁺). Sua toxidez está relacionada com o estado de oxidação, sendo o selenito mais tóxico que o selenato (ATSDR, 2003). No entanto, selenato é menos retido pelas superfícies coloidais do solo, sendo, portanto, mais móvel no solo e disponível para as plantas mais facilmente, o que faz com que ele seja considerado a espécie de Se com o maior potencial toxicológico (SAEKI, 2008). 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. Sendo assim, esse é um dos processos primários que mais afetam o transporte de nutrientes e contaminantes em solos (ALLEONI et al. 2009b; SPARKS, 2003).

Este trabalho teve como objetivo avaliar a capacidade de adsorção 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.

¹ Mestre em Ciência do Solo, DCS/UFLA, botelholivia@yahoo.com.br

² Professor Adjunto, DCS/UFLA, jmarques@yahoo.com.br

MATERIAL E MÉTODOS

Solos

Os solos utilizados neste estudo pertencem as áreas representativas do Cerrado brasileiro e foram classificados por Marques et al. (2004). Esses solos foram relacionados de acordo com seu conteúdo de argila, areia e óxido de ferro. Assim, os solos utilizados foram então divididos conforme mostra a tabela 1, sendo que 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 aos horizontes Bw e C.

Tabela 1 - 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)

As análises físicas e químicas desses solos também foram realizadas por Marques et al. (2004).

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. Em seguida, as amostras foram colocadas em suspensão com 20 mL de solução eletrolítica suporte 0,03 mol/L de NaNO₃ (relação 1:10) contendo as seguintes concentrações de Se, em mg L⁻¹, na forma de Na₂SeO₄: 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 4x2x10, 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. 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. As quantidades adsorvidas de Se foram calculadas por meio das diferenças entre as concentrações adicionadas e as concentrações nas soluções de equilíbrio.

Os resultados de adsorção foram ajustados a dois modelos de isotermas. Gráficos da concentração de Se adsorvido em função da concentração de equilíbrio foram elaborados com o auxílio do programa computacional SigmaPlot (2008).

As isotermas de adsorção utilizadas no estudo foram:

- a) Isoterma de Langmuir:

$$q_s = \frac{bk_1c_s}{1+k_1c_s} \quad (1)$$

XIX CONGRESSO DE PÓS-GRADUAÇÃO DA UFLA
27 de setembro a 01 de outubro de 2010

onde q_e é a quantidade de Se adsorvida no equilíbrio (mg kg^{-1}), b é a capacidade máxima de adsorção de Se pelos solos (mg kg^{-1}), k_L é a constante de afinidade de Langmuir (L mg^{-1}), C_e é a concentração de Se no sobrenadante após o sistema ter entrado em equilíbrio (mg L^{-1}).

b) Isoterma de Freundlich:

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

onde q_e é a quantidade de Se adsorvido no equilíbrio (mg kg^{-1}), C_e é a concentração de Se no sobrenadante após o sistema ter entrado em equilíbrio (mg L^{-1}), k_F é a constante relacionada com a capacidade de adsorção ($\text{mg kg}^{-1}(\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$) e n é uma constante adimensional que expressa o índice de intensidade da adsorção.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização dos solos

Nas tabelas 2, 3 e 4 estão os resultados das análises dos solos do Cerrado utilizados neste estudo. Vale ressaltar que esses foram apresentados de maneira sucinta, com ênfase apenas nos resultados que foram mais significativos para os resultados obtidos neste trabalho.

Tabela 2 - Granulometria dos solos do Cerrado usados neste estudo

Solo	Horizonte superficial			Horizonte subsuperficial		
	Areia	Silte	Argila	Areia	Silte	Argila
	g kg^{-1}					
N4	931	2	67	888	35	77
N5	726	135	139	610	60	330
T2	138	175	687	132	116	752
T5	172	266	562	140	202	658

Fonte: Marques et al. (2004)

Tabela 3 - Análise de fertilidade dos solos do Cerrado usados neste estudo

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

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: Marques et al. (2004)

XIX CONGRESSO DE PÓS-GRADUAÇÃO DA UFLA
27 de setembro a 01 de outubro de 2010

Tabela 4 - Concentração total dos principais elementos dos solos do Cerrado

Solo	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
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: Marques et al. (2004)

Adsorção do selênio

As isotermas de adsorção para os solos estudados podem ser vistas na figura 1, as quais foram construídas a partir dos teores de Se adsorvidos em função do teor de Se na solução de equilíbrio. O valor médio das repetições dos resultados experimentais foram ajustados aos modelos de Langmuir (1) e Freundlich (2) e os parâmetros quantitativos, obtidos através de ambas as equações, estão na tabela 5. Observando-se os coeficientes de determinação (R²) e os erros padrões obtidos para o ajuste das equações de Langmuir e Freundlich, pode-se concluir que os dados experimentais ajustaram-se bem a ambas equações.

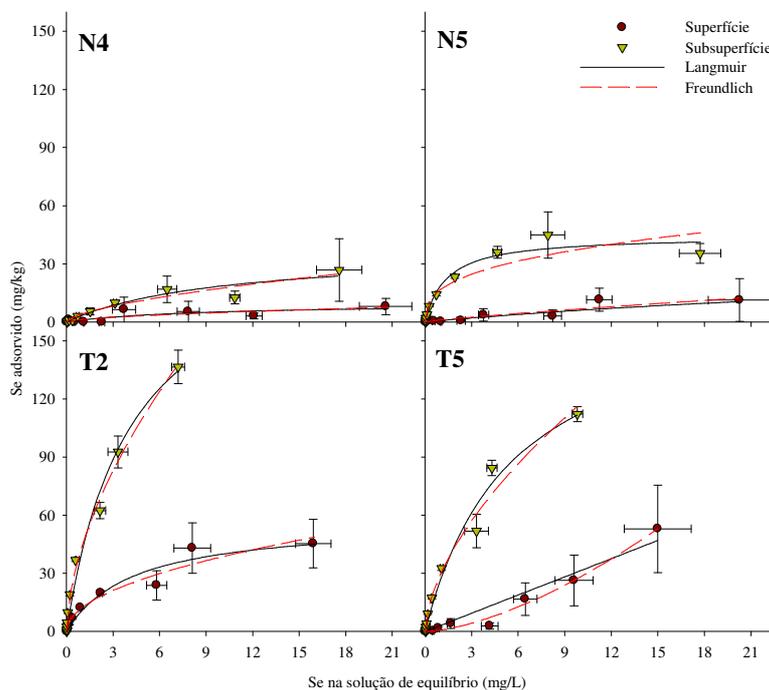


Figura 1 - Isotermas obtidas para os valores do Se na solução de equilíbrio em função do teor de Se adsorvido para solos do Cerrado estudados. Círculos e triângulos correspondem à média dos valores experimentais para os horizontes superficiais e subsuperficiais, respectivamente. Barras verticais e horizontais correspondem aos erro padrão da média de cada eixo. Linhas contínuas e seccionadas correspondem aos modelos de Langmuir e Freundlich, respectivamente

XIX CONGRESSO DE PÓS-GRADUAÇÃO DA UFPA
27 de setembro a 01 de outubro de 2010

Tabela 5 - 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	1,2×10 ⁻⁵	8×10 ⁷	2,7×10 ⁻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; R²: coeficiente de determinação

Tanto em superfície quanto em subsuperfície, o solo que mais adsorveu Se foi o solo T2, seguido sucessivamente pelos solos T5, N5 e N4 (figura 1). Esta sequência, para ambos horizontes, está de acordo com o teor de argila e óxido de Al dos solos, já que estes são maiores no solo T2 e diminuem até chegar ao N4 (tabela 2 e 4). No entanto, a sequência acima, não se aplica para o conteúdo de outros óxidos, por exemplo, óxido de Fe, Mn e Ti, mostrando que o solo com maior conteúdo destes óxidos não foi aquele que obteve maior adsorção. Com esses resultados percebe-se então, 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, o qual é o mais argiloso e o mais rico em óxido de Al (tabela 2 e 4).

Em todos os solos estudados, a adsorção do Se foi maior em subsuperfície do que em superfície. Isso foi atribuído à diferença nos teores de argila (já que este é maior em subsuperfície), e matéria orgânica entre os horizontes. 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., 2009a). E também, seu elevado teor, proporciona valores mais altos de carga elétrica negativa no horizonte superficial do que no subsuperficial de solos intemperizados, além de reduzir a área superficial específica (ALLEONI et al., 2009a; KAISER & GUGGENBERGER, 2003). Para os solos mais argilosos, T2 e T5, a diferença de adsorção entre os horizontes foi mais acentuada já que eles possuem, no horizonte superficial, os maiores teores de matéria orgânica (18 e 27 g kg⁻¹, respectivamente) e consequentemente elevada CTC (8,5 e 10,1 cmol_c kg⁻¹ respectivamente).

O solo T5, o qual poderia ser o solo com maior capacidade adsorptiva, 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 et al., 2009), no pH no qual o estudo foi conduzido (5,6), faz 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 et al., 2009b; KÄMPF et al., 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. O solo T5 é derivado de basalto, solos desta origem são ricos em Ti, Fe e P (Tabela 4) 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).

O solo T5A não permitiu o ajuste da equação de Langmuir, como pode ser observado por meio dos valores discrepantes (comparativo aos demais solos) obtidos para os parâmetros b e k_L e também pelo formato da isoterma. Esse solo pode ter tido seus resultados influenciados pelo elevado teor de matéria orgânica (27 g kg⁻¹) e elevada CTC (10,1 cmol_c kg⁻¹), 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).

CONCLUSÃO

Os solos mais intemperizados e com maior conteúdo de argila e predomínio de óxidos de Al foram os que tiveram maiores afinidades 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, e também naqueles com conteúdo mais elevado de matéria orgânica, esse elemento tem uma tendência a ser menos retido e com isso pode facilmente atingir a cadeia alimentar e águas subterrâneas, causando assim efeitos maléficos aos humanos e animais.

REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY – ATSDR. **Toxicological Profile for Selenium**. Atlanta, Georgia, set. 2003. 457 p. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp92.pdf>>. Acesso em: nov. 2009

ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, O. A. de; CASAGRANDE, J. C.; SOARES, M. R. Química dos Solos Altamente Intemperizados. In: MELO, V. de F.; ALLEONI, L. R. F. **Química e Mineralogia do Solo**. 1. ed. Viçosa, MG: SBCS, 2009a. v. II, cap. XVIII, 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**. 1. ed. Viçosa, MG: SBCS, 2009b. v. II, cap. XII, p.69-130.

GISSEL-NIELSEN, G.; GUPTA, U. C.; LAMAND, M.; WESTERMARCK, T. Selenium in Soils and Plants and its Importance in Livestock and Human Nutrition. **Advances in Agronomy**, v. 37, p. 397-460, 1984.

KAISER, K.; GUGGENBERGER, G. Mineral Surfaces and Soil Organic Matter. **European Journal of Soil Sciences**, v. 54, p. 219-236, 2003.

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**, 1. ed. Viçosa, MG: SBCS, 2009. v. 1, cap. IX, p.573-610.

MARQUES, J. J.; SCHULZE, D. G.; CURI, N.; MERTZMAN, S. A. Major element geochemistry and geomorphic relationships in Brazilian Cerrado soils. **Geoderma**, v. 119, p. 179-195, 2004.

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**, v. 54, p.332-341, 2008.

SAEKI, K. Adsorption Sequence of Toxic Inorganic Anions on a Soil. **Bull Environ. Contam. Toxicol.**, v. 81, p. 508-512, 2008.

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

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

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**, v. 155, p. 277-287, 2008.