

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E VETERINÁRIAS
CÂMPUS DE JABOTICABAL**

**ADSORÇÃO E COEFICIENTES DE DISTRIBUIÇÃO DE
SELÊNIO EM SOLOS DO ESTADO DE SÃO PAULO**

Ernesto Rinaldi Mouta

Orientador: Prof. Dr. Wanderley José de Melo

Co-orientador: Prof. Dr. Marcio Roberto Soares

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – Unesp, Câmpus de Jaboticabal, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Agronomia (Ciência do Solo).

JABOTICABAL – SÃO PAULO – BRASIL

Julho de 2007



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CÂMPUS DE JABOTICABAL
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E VETERINÁRIAS



CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: ADSORÇÃO E COEFICIENTES DE DISTRIBUIÇÃO DE SELÊNIO EM SOLOS DO ESTADO DE SÃO PAULO

AUTOR: ERNESTO RINALDI MOUTA

ORIENTADOR: Dr. WANDERLEY JOSE DE MELO

Co-Orientador(a): Dr. MÁRCIO ROBERTO SOARES

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de MESTRE em AGRONOMIA (CIÊNCIA DO SOLO) pela Comissão Examinadora

Dr. WANDERLEY JOSE DE MELO

Dra. MARA CRISTINA PESSÓA DA CRUZ

Dr. JOSE CARLOS CASAGRANDE

Data da realização: 03 de julho de 2007.

Presidente da Comissão Examinadora
Dr. WANDERLEY JOSE DE MELO

DADOS CURRICULARES DO AUTOR

Ernesto Rinaldi Mouta, nascido em 04 de janeiro de 1980, em São Carlos-SP. Técnico em Agropecuária e Técnico em Agrimensura formado em dezembro de 1999 pela Escola Técnica Agrícola Estadual Prof. “Urias Ferreira” - Jaú-SP. Engenheiro Agrônomo formado em julho de 2005 pela Universidade Federal de São Carlos - Câmpus de Araras. Em agosto de 2005 iniciou o curso de Pós-graduação em Agronomia, área de concentração Ciência do Solo, nível de mestrado, na Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias/UNESP - Câmpus de Jaboticabal, vindo a concluí-lo em julho de 2007.

*Aos meus queridos e incomparáveis pais, Luis Ernesto e Rosângela
e ao meu irmão Wagner que foram incondicionais no amor e no estímulo
para o cumprimento de mais essa etapa da minha vida.*

Dedico

AGRADECIMENTOS

A Deus que acima de tudo nos dá a oportunidade da vida;

A Universidade Estadual Paulista (FCAV-UNESP), especialmente ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, pela oportunidade de realização do curso;

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudo;

Ao Prof. Dr. Wanderley José de Melo pela orientação, ajuda e concessão das instalações do laboratório de Biogeoquímica para a realização deste trabalho;

Ao meu grande amigo, companheiro e Co-orientador Prof. Dr. Marcio Roberto Soares, pelo incentivo, apoio, amizade sincera, paciência e compreensão incondicional desde muito antes do meu ingresso no curso de mestrado;

Ao Prof. José Carlos Casagrande, pelo afeto, incentivo, aprendizado e importantes sugestões que contribuíram para o aprimoramento deste trabalho;

Aos professores José Marques Junior e Mara Cristina Pessoa da Cruz, componentes das bancas examinadoras, pelas relevantes considerações apresentadas;

Aos funcionários do laboratório de Biogeoquímica da FCAV pelo imprescindível auxílio nas determinações analíticas;

Aos meus amigos de república Elizio e Roberto, pela valiosa amizade, companheirismo e convivência agradável;

A todos os amigos e amigas dos programas de Pós-Graduação e Graduação, e as estagiárias Ana Carolina e Luma do laboratório de Biogeoquímica, pela amizade, pelos momentos alegres e pelo inestimável apoio na condução deste trabalho;

Ao Programa de Melhoramento Genético da Cana-de-Açúcar (PMGCA) da Universidade Federal de São Carlos, onde trabalho, pela confiança depositada, incentivo e fornecimento dos subsídios necessários para a conclusão deste curso;

A todos meus familiares e amigos que mesmo longe foram incansáveis no apoio, estímulo e confiança depositada;

Enfim, a todos que de maneira direta ou indireta contribuíram para o cumprimento de mais essa etapa de minha vida, meu muito obrigado.

SUMÁRIO

Páginas

LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS	X
RESUMO	XI
SUMMARY	XII
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	3
2.1 SELÊNIO	3
2.2 MECANISMOS DE ADSORÇÃO DE SELÊNIO EM SOLOS.....	6
2.2.1 Adsorção não-específica.....	6
2.2.2 Adsorção específica.....	8
2.2.3 Fatores que afetam a capacidade de adsorção de selênio	8
2.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	10
2.4 PARÂMETROS DERIVADOS DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	12
3 MATERIAL E MÉTODOS	16
3.1 SOLOS.....	16
3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE SOLO	17
3.2.1 Análises químicas	18
3.2.2 Análises físicas	19
3.3 ESTUDOS DE ADSORÇÃO.....	19
3.3.1 Obtenção dos extratos	19
3.3.2 Determinação analítica de selênio	20
3.3.3 Obtenção dos parâmetros de adsorção	21
3.4 ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	22
3.4.1 Análise estatística clássica.....	22
3.4.2 Matriz de correlação e regressões	23
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
4.1 CARACTERÍSTICAS DAS AMOSTRAS DE SOLOS.....	25
4.1.1 Análises químicas	25
4.1.2 Ataques sulfúrico e alcalino	27
4.1.3 Fe, Al e Mn de óxidos cristalinos e mal cristalizados	29
4.1.4 Análises físicas	31
4.2 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	33
4.2.1 Tipos de isotermas de adsorção	33
4.2.2 Parâmetros obtidos a partir dos modelos de Langmuir e Freundlich.....	40
4.3 COEFICIENTES DE DISTRIBUIÇÃO SÓLIDO-SOLUÇÃO (K_d E K_{oc}).....	44
4.4 ANÁLISE EXPLORATÓRIA DOS DADOS	49

4.5 CORRELAÇÕES LINEARES SIMPLES.....	49
4.6 REGRESSÕES LINEARES MÚLTIPLAS.....	52
4.7 SUGESTÃO PARA USO DOS VALORES DE K_D	56
5 CONCLUSÕES.....	57
6 REFERÊNCIAS	58
APÊNDICE	72

LISTA DE FIGURAS

	Páginas
Figura 1. Isotermas de adsorção de Se para os Latossolos Vermelho-Amarelos (LVA-1, LVA-2 e LVA-3), Latossolos Vermelhos (LV-1 e LV-2) e Latossolo Vermelho Eutroférico (LVef): pontos correspondem aos resultados experimentalmente observados; linha contínua corresponde ao ajuste pelo modelo de Langmuir e linha seccionada corresponde ao ajuste pelo modelo de Freundlich.....	34
Figura 2. Isotermas de adsorção de Se para o Latossolo Vermelho Acriférico (LVwf), Latossolos Amarelos (LA-1 e LA-2), Latossolo Amarelo Acriférico (LAWf) e Argissolos Vermelho-Amarelos (PVA-1 e PVA-2): pontos correspondem aos resultados experimentalmente observados; linha contínua corresponde ao ajuste pelo modelo de Langmuir e linha seccionada corresponde ao ajuste pelo modelo de Freundlich.....	35
Figura 3. Isotermas de adsorção de Se para os Argissolos Vermelho-Amarelos (PVA-3, PVA-4, PVA-5 e PVA-6) e Argissolos Vermelhos (PV-1 e PV-2): pontos correspondem aos resultados experimentalmente observados; linha contínua corresponde ao ajuste pelo modelo de Langmuir e linha seccionada corresponde ao ajuste pelo modelo de Freundlich.....	36
Figura 4. Isotermas de adsorção de Se para o Neossolo Quartzarênico (RQ), Neossolo Litólico (RL), Neossolo Regolítico (RR), Nitossolo Háplico (NX), Nitossolo Vermelho Eutroférico (NVef) e Gleissolo Háplico (GX): pontos correspondem aos resultados experimentalmente observados; linha contínua corresponde ao ajuste pelo modelo de Langmuir e linha seccionada corresponde ao ajuste pelo modelo de Freundlich.....	37
Figura 5. Isotermas de adsorção de Se para o Gleissolo Melânico (GM), Organossolo Háplico (OX), Cambissolo Háplico (CX), Planossolo Háplico (SX), Luvisso Crômico (TC) e Chernossolo Argilúvico (MT): pontos correspondem aos resultados experimentalmente observados; linha contínua corresponde ao ajuste pelo modelo de Langmuir e linha seccionada corresponde ao ajuste pelo modelo de Freundlich.....	38
Figura 6. Correlação entre os valores de coeficientes de Freundlich (K_f) e coeficientes de distribuição (K_d); linha contínua corresponde a relação simétrica 1:1; linha seccionada corresponde a correlação linear entre os resultados.....	48
Figura 7. Correlação entre os valores de coeficientes de distribuição K_d e K_{oc} sem outliers; linha contínua corresponde a relação simétrica 1:1; linha seccionada corresponde a correlação linear entre os resultados.....	48

LISTA DE TABELAS

	Páginas
Tabela 1. Intervalo da concentração (ng g ⁻¹ peso fresco) de selênio em grupos de alimentos em dois países.....	5
Tabela 2. Exemplos de modelos de avaliação de risco que dependem do cálculo do coeficiente de distribuição K _d	15
Tabela 3. Solos selecionados no Estado de São Paulo para estudo de adsorção de Se.....	17
Tabela 4. Resultados das análises químicas dos solos.....	26
Tabela 5. Teores de óxidos obtidos pelo ataque sulfúrico* e alcalino e índices Ki e Kr..	29
Tabela 6. Teores de ferro (Fe), alumínio (Al) e manganês (Mn), obtidos após dissoluções seletivas com diferentes soluções extratoras.....	30
Tabela 7. Resultados das análises de tamanho de partículas dos solos.....	32
Tabela 8. Parâmetros quantitativos da adsorção de Se obtidos do ajuste das isotermas de Langmuir e Freundlich.....	42
Tabela 9. Valores absolutos e logaritmizados de coeficientes de distribuição (K _d e K _{oc}) de Se.....	45
Tabela 10. Coeficiente de correlação de Pearson entre atributos dos solos e os parâmetros de adsorção de Se.....	51
Tabela 11. Modelos e coeficientes de regressões lineares múltiplas de parâmetros de adsorção em relação aos atributos dos solos.....	53

ADSORÇÃO E COEFICIENTES DE DISTRIBUIÇÃO DE SELÊNIO EM SOLOS DO ESTADO DE SÃO PAULO

RESUMO - A informação sobre a adsorção de selênio (Se) em solos da região tropical é restrita e existem poucos parâmetros numéricos disponíveis para a definição de estratégias de remediação de áreas contaminadas. Os objetivos deste trabalho foram: avaliar a retenção de Se por amostras superficiais (0-0,2 m) de 30 solos representativos do Estado de São Paulo, pela quantificação de parâmetros de adsorção (K_d , K_{oc} , $Ads_{máx}$, K_L , K_f e n); gerar modelos de regressão e correlacionar os atributos químicos e físicos dos solos com os parâmetros de adsorção. Os experimentos de adsorção de Se foram conduzidos de acordo com o método “batch”. Isotermas de adsorção foram construídas a partir dos resultados experimentais e comparadas com as isotermas ajustadas pelos modelos de Langmuir e de Freundlich. A adsorção de Se foi representada por isotermas tipo L (exponencial) e tipo C (linear) e a equação de Langmuir ajustou melhor os resultados de adsorção de Se do que a isoterma de Freundlich. Os valores médios dos parâmetros de adsorção foram: $K_d = 133 \text{ L kg}^{-1}$, $K_{oc} = 2927 \text{ L kg}^{-1}$, $Ads_{máx} = 976 \text{ mg kg}^{-1}$, $K_L = 0,04 \text{ L kg}^{-1}$, $K_f = 46 \text{ L kg}^{-1}$ e $n = 0,45$. Os valores de K_d estiveram correlacionados principalmente com os teores de argila ($r = 0,72^*$), enquanto K_f se correlacionou com teores de argila ($r = 0,67^{***}$) e de óxidos de Fe livres (Fe_{DCB} ; $r = 0,69^{***}$) e amorfos (Fe_{ox} ; $r = 0,56^{**}$). Os demais parâmetros de adsorção de Se não apresentaram relação causa-efeito com os atributos dos solos. Na análise conjunta, os teores de Fe_{DCB} explicaram 60% da variação dos valores de K_d e 50% da variabilidade de K_f , enquanto os teores de argila responderam por 52% da variação dos valores de K_L .

Palavras chave: K_d , K_{oc} , adsorção máxima, isotermas, Langmuir, Freundlich, solos tropicais.

ADSORPTION AND DISTRIBUTION COEFFICIENTS OF SELENIUM IN SOILS OF THE STATE OF SÃO PAULO

SUMMARY - Very limited information is available on selenium (Se) adsorption behavior in tropical soils and there are few numerical parameters related to the phenomena that can be used as references to take decisions on management strategies in contaminated areas. The objectives of this study were to evaluate Se adsorption in topsoil samples (0-0.2 m) from 30 representative soils of the State of São Paulo, Brazil, based on the quantitative adsorption parameters (K_d , K_{oc} , Ad_{max} , K_L , K_f and n) and on its correlation with chemical and physical soil attributes. Adsorption experiments were conducted according to batchwise method. Adsorption isotherms were elaborated from experimental results and compared with the isotherms fitted by Langmuir and Freundlich models. Selenium adsorption isotherms following L-type (exponential) and C-type (linear) pattern and Langmuir equation fitted well to the soil experimental results, when compared with Freundlich model. Arithmetic mean values for adsorption parameters were: $K_d = 133 \text{ L kg}^{-1}$; $K_{oc} = 2,927 \text{ L kg}^{-1}$; $Ad_{max} = 976 \text{ mg kg}^{-1}$; $K_L = 0.04 \text{ L kg}^{-1}$; $K_f = 46 \text{ L kg}^{-1}$ and; $n = 0.45$. Distribution coefficient (K_d) was correlated with clay content ($r = 0.72^*$), while Freundlich coefficient (K_f) was correlated with clay content ($r = 0.67^{***}$) and with crystalline ($r = 0.69^{***}$) and amorphous Fe oxyhydroxides ($r = 0.56^{**}$). No consistent correlations were observed between soil attributes and Ad_{max} , K_L , n and K_{oc} . In the joint analysis, crystalline Fe oxyhydroxides content explained 60% of the variation in K_d values and 50% of K_f variability, while clay content accounted for about 52% of the K_L values.

Keywords: K_d , K_{oc} , maxima adsorption, isotherms, Langmuir, Freundlich, tropical soils.

1 INTRODUÇÃO

A contaminação dos solos por elementos potencialmente tóxicos, como o selênio (Se), vem provocando alterações na estrutura e no funcionamento dos ecossistemas, além de oferecer riscos à saúde pública. Embora ocorra naturalmente, fontes antropogênicas contribuem para o aumento das taxas de redistribuição de Se entre os diferentes compartimentos do ambiente.

A determinação do teor total de Se é um meio impreciso de quantificar o seu potencial de risco ao ambiente e à saúde humana. Embora totalmente conservador, na ausência de alternativas, o “teor total” ainda permanece como o meio analítico mais defendido por algumas agências de proteção ambiental. Entretanto, a avaliação do potencial de risco e da toxicidade deste elemento presente no solo requer a avaliação da proporção do contaminante que é móvel e potencialmente biodisponível.

Devido ao processo de adsorção ser dependente de muitas propriedades do solo, a previsão do destino dos elementos no ambiente requer a determinação experimental de parâmetros que descrevam e quantifiquem o fenômeno de adsorção, tais como os parâmetros obtidos das isothermas de Langmuir ($Ads_{m\acute{a}x}$ e K_L) e de Freundlich (K_f e n) e o coeficiente de distribuição solo-solução (K_d). Apesar de representar, geralmente, menos que 5% dos componentes sólidos do solo, a matéria orgânica contribui para 50 a 95% da CTC dos horizontes superficiais de solos altamente intemperizados (SOARES & ALLEONI, 2007), o que não só ressalta sua importância na retenção de elementos potencialmente tóxicos como também justifica, em muitos casos, o uso do coeficiente de distribuição corrigido pelo teor de matéria orgânica, o K_{oc} . Embora um pouco simplista, K_d e K_{oc} são introduzidos em vários modelos químicos e permitem estimativas da quantidade do contaminante dissolvido na solução do solo e a previsão de sua mobilidade, assim como o potencial de perda por lixiviação e absorção pelas plantas. A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB – utiliza os valores de K_d e K_{oc} e, periodicamente, publica um relatório contendo valores orientadores para contaminantes orgânicos e inorgânicos, dentre eles o Se (CETESB,

2001). Nesse relatório são mencionados os *valores de referência*, estabelecidos a partir de teores naturalmente encontrados em solos e que indicam o limite de qualidade para um solo considerado limpo; os *valores de alerta*, que possuem caráter preventivo e apontam alterações da qualidade natural dos solos; e os *valores de intervenção*, que possuem caráter corretivo, indicando o limite de contaminação do solo e das águas subterrâneas acima do qual existe risco potencial à saúde humana (CETESB, 2001). Esses valores são obtidos a partir do modelo matemático C-Soil (LIJZEN et al., 2001), que emprega os valores de coeficientes de distribuição. O uso de valores genéricos de coeficientes de distribuição pela CETESB, estabelecidos por outras agências de proteção ambiental do mundo, é prática comum para diversos contaminantes. No entanto, estes valores padronizados podem levar a avaliações inadequadas, por terem sido gerados a partir de condições distintas das da região tropical (FONTES E ALLEONI, 2006). Neste contexto, é evidente a necessidade de obtenção de valores de coeficientes de distribuição que validem as estimativas de risco de contaminação ou que norteiem estratégias de intervenção em áreas já contaminadas para as condições do Estado de São Paulo.

Partindo da suposição que a adsorção de Se é distinta para os diferentes solos, os objetivos deste trabalho foram:

- Avaliar a retenção de Se por solos representativos do Estado de São Paulo, pela quantificação dos valores dos coeficientes de distribuição K_d e K_{oc} , e dos parâmetros quantitativos $Ads_{máx}$, K_L , K_f e n obtidos do ajuste dos modelos de Langmuir e de Freundlich aos resultados experimentais;
- Correlacionar os atributos dos solos aos valores dos coeficientes de distribuição e aos parâmetros quantitativos da reação de adsorção de Se;
- Gerar modelos de regressão para estimativas da $Ads_{máx}$, K_L , K_f e n e dos coeficientes de distribuição K_d e K_{oc} a partir dos diferentes atributos químicos e físicos dos solos.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Selênio

Nas últimas décadas, muitas pesquisas vêm sendo realizadas com a finalidade de avaliar a adsorção de ânions como fosfato, sulfato e molibdato, por serem nutrientes de plantas, e de As e Se pelo potencial de toxicidade.

O Se é um elemento não metálico que apresenta número atômico 34 e massa atômica 78,96. Por pertencer ao grupo VIA da tabela periódica, apresenta considerável similaridade química com o enxofre, especialmente quanto as suas formas e compostos (NEAL, 1995). Segundo CROMMENTUIJN et al. (1997), o Se está freqüentemente associado a minerais de enxofre. Anualmente, mais de 1.600 toneladas de Se são produzidas em todo o mundo (FRANKENBERGER JUNIOR & SALLY, 1994). Acima de 80% dessa produção deriva do refino de cobre, uma vez que depósitos naturais são de ocorrência restrita (FRANKENBERGER JUNIOR & SALLY, 1994; NEAL, 1995). Na indústria, o Se é extensivamente utilizado, sendo empregado na fabricação de equipamentos eletrônicos e fotográficos, em artigos de impressão, na xerografia, na formulação de reagentes químicos, plásticos, lubrificantes, na indústria cosmética e farmacêutica (LISK, 1972; GIRLING, 1984; DHILLON & DHILLON, 2003), etc.

No ambiente, o Se ocorre naturalmente, podendo ser encontrado nos diferentes reservatórios naturais (ar, água e solo) na forma elementar (Se^0), na forma menos oxidada de selenito (SeO_3^{2-}) e na forma mais oxidada de selenato (SeO_4^{2-}). Em condições naturais, os teores de Se em águas são bastante baixos, não ultrapassando 2 ou 3 $\mu\text{g L}^{-1}$ (WHO, 1987). Na atmosfera, contribuições advindas de fontes naturais por formas voláteis do elemento são inexpressivas (0,1 a 10 ng m^{-3}).

Na crosta terrestre, o Se é um dos elementos mais dispersos. Sua abundância é relativamente baixa, sendo reportadas concentrações que variam de 0,05 a 0,09 mg kg^{-1} (NEAL, 1995). Segundo a Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2003), os processos de intemperismo de rochas contribuem com a liberação de

aproximadamente 100 a 200 toneladas de Se anualmente. Nos solos, sua ocorrência está vinculada, além do intemperismo, à composição química do material de origem. Concentrações de Se em rochas ígneas e metamórficas não ultrapassam 1 mg kg^{-1} (WHO, 1987). Em rochas sedimentares, tais como arenitos, argilitos, siltitos e folhelhos, concentrações expressivas são constatadas, variando de 1 a mais de 100 mg kg^{-1} (WHO, 1987). Embora os constituintes do solo condicionem os teores de Se neste meio, atividades humanas podem elevar esses teores a níveis preocupantes (WHO, 1987). Destacam-se nesse cenário a deposição atmosférica, impulsionada pela queima de combustíveis fósseis, a aplicação de defensivos agrícolas e fertilizantes, especialmente os fosfatados (GIRLING, 1984; FISHBEIN, 1991), e a disposição de lodos de esgoto, águas residuárias e resíduos de indústrias de beneficiamento químico (DHILLON & DHILLON, 2003).

Independentemente de sua concentração, o Se pode apresentar-se no solo sob quatro estados de oxidação. Além de Se^0 , Se^{4+} e Se^{6-} , a forma orgânica do elemento também ocorre, principalmente em ambientes oxidantes. À medida que o Se tem seu estado de oxidação aumentado, sua mobilidade no solo é facilitada (NEAL, 1995). Selenito é a espécie química predominante em regiões de alta umidade (NEAL, 1995) e em solos ácidos (NAKAMARU et al., 2005). No entanto, em ambientes onde predominam condições de neutralidade ou alcalinidade, o selenito tende a oxidação, passando para a forma de selenato, que é altamente móvel no perfil do solo (GEERING et al., 1968; GIRLING, 1984; WHO, 1987). Espécies de selenato predominam em águas alcalinas e em solos de regiões de clima árido e semi-árido, originados de rochas sedimentares (WHO, 1987).

É importante destacar que cada espécie química de Se ocorre em proporções arbitrárias, pela influência das condições químicas do solo, tais como o potencial redox, o pH, outros íons, natureza das superfícies adsorventes do solo, ou por efeitos microbiológicos (LISK, 1972). Em decorrência disso, o comportamento e a geodisponibilidade de Se em solos é bastante instável (GOODSON et al., 2003). Contudo, devido a sua solubilidade mais elevada, o selenato é a espécie química com maior potencial tóxico.

O Se desperta interesse devido às propriedades tóxicas de seus compostos e, ao mesmo tempo, por ser um elemento considerado tóxico às plantas e essencial à nutrição animal (LISK, 1972; BAR-YOSEF & MEEK, 1987; RAIJ, 1991). A particularidade é a estreita diferença entre a concentração considerada tóxica e a concentração recomendada na dieta alimentar (SCHROEDER, 1966; LISK, 1972; BAR-YOSEF & MEEK, 1987; CAMARGO et al., 2001, TINGGI, 2003). Em animais, o Se atua na enzima glutathione peroxidase, a qual protege as membranas das células das injúrias provocadas pela peroxidação de lipídios (TINGGI, 2003). A toxicidade de Se é conhecida em muitos lugares do mundo, especialmente nos locais de solos seleníferos (RAIJ, 1991).

De acordo com a Organização Mundial de Saúde, a exigência diária de adultos é de 25 a 34 µg de Se. No entanto, a ingestão de 20 a 300 µg dia⁻¹ de Se pode ser considerada a mais típica (WHO, 2002), uma vez que as práticas agrícolas inadequadas e as condições ambientais intrínsecas de cada local influenciam profundamente as quantidades de Se nos alimentos, facilitando seu ingresso na cadeia alimentar (Tabela 1).

Tabela 1. Intervalo da concentração (ng g⁻¹ peso fresco) de selênio em grupos de alimentos em dois países.

Grupos de alimentos	Índia	Estados Unidos
Cereais e derivados	5-95	10-370
Carne, ovos e derivados	40-120	100-810
Peixes de água salgada	280-1080	400-1500
Frutas e verduras	1-7	1-60

Fonte: WHO (2002)

FERREIRA et al. (2002) investigaram as concentrações de Se em alimentos habitualmente consumidos no Brasil e concluíram que aqueles de origem vegetal apresentaram os menores teores. No entanto, quando estes mesmos autores investigaram frutas e hortaliças importadas dos Estados Unidos da América, encontraram teores de Se superiores aos mesmos produtos produzidos em território

brasileiro. Segundo GIRLING (1984), a ingestão por períodos prolongados de vegetais contendo teores de Se entre 3-20 $\mu\text{g g}^{-1}$ (base seca), é suficiente para causar doenças, o que retrata o estreito intervalo entre o caráter essencial e tóxico desse elemento.

2.2 Mecanismos de adsorção de selênio em solos

Muitos processos físicos, químicos e biológicos ocorrem na região limítrofe entre as fases sólida e líquida. A adsorção é reconhecidamente o processo mais importante no controle da disponibilidade e da solubilidade de contaminantes no solo (FORD et al., 2001), e é entendida como a acumulação de um elemento ou substância na interface entre a superfície sólida e a solução adjacente (SPOSITO, 1989; MEURER, 2000)

A adsorção controla a concentração dos íons e complexos na solução do solo exercendo, então, influência muito grande na sua geodisponibilidade. Durante o processo de adsorção, a força de retenção dos íons na interface solo-solução é determinada pelo tipo de interação entre o íon e a superfície. Em geral, íons adsorvidos por meio de ligações covalentes são fortemente retidos, e o fenômeno é chamado de adsorção específica. Quando a interação entre os íons e as superfícies das partículas do solo é de natureza eletrostática, os íons são retidos por forças físicas (van der Waals), caracterizando a adsorção não-específica (SPOSITO, 1989).

2.2.1 Adsorção não-específica

A adsorção não-específica, também conhecida por adsorção eletrostática, ou ainda por troca iônica, caracteriza-se pelas reações rápidas, reversíveis e relativamente fracas (SPOSITO, 1989). Este mecanismo envolve a formação de complexos de esfera-externa em que uma molécula de água é interposta entre a superfície e a espécie adsorvida (SPOSITO, 1989). Para que ocorra esse processo é necessário ou a existência de cargas elétricas permanentes ou o desenvolvimento de cargas dependentes de pH. Esse tipo de adsorção ocorre quando um íon carregado entra no

campo de influência de uma superfície sólida que possui carga líquida superficial oposta (FORD et al., 2001), fazendo com que se forme uma nuvem iônica ao redor da partícula. Esse fenômeno é descrito pela teoria da dupla camada difusa. Os íons da nuvem são retidos pela superfície por forças eletrostáticas, porém continuam sob a influência de outros íons da solução que não estão sob influência do campo elétrico da partícula podendo deslocar os íons adsorvidos (CAMARGO et al., 2001). LUCHESE et al. (2001) enfatizaram que, embora haja a troca, a eletroneutralidade do sistema não é afetada, uma vez que há entre as duas fases um perfeito equilíbrio, ou seja, os íons em solução estão em equilíbrio com íons retidos pela fase sólida.

Esse princípio da eletroneutralidade assegura a equivalência estequiométrica, já que para ocorrer a adsorção eletrostática de um íon é necessário que, num mesmo momento, haja a dessorção de quantidades estequiometricamente equivalentes de contra-íons (JI & LI, 1997). Contudo, há que se levar em conta também que a superfície carregada do solo apresenta preferência por determinados íons (MEURER, 2000). O principal fator que determina a seletividade de adsorção de íons é a valência. Quanto maior a valência, maior a probabilidade de o íon ser adsorvido. No caso de íons com mesma valência, os íons hidratados, com menor raio de hidratação, são preferidos, sendo retidos com maior energia (RAIJ, 1991; JI & LI, 1997). Entretanto, o aumento da concentração de íons de menor valência na solução do solo pode provocar o deslocamento de íons com maior valência que ocupam as cargas dos colóides (MEURER, 2000).

Nos solos, selenito e selenato são as formas aniônicas de Se mais solúveis e predominantes. O selenato é a forma mais geodisponível, sendo encontrada mais freqüentemente na solução do solo ou adsorvido fracamente em colóides (GOODSON et al., 2003). BALISTRERI & CHAO (1987) relataram que óxidos de ferro possuem maior afinidade por selenito do que por selenato. HAYES et al. (1987), estudando a adsorção de selenato na interface goethita-água, concluíram que mecanismos não-específicos predominaram para a adsorção desta espécie química de Se. Na goethita e nos hidróxidos de ferro amorfos, PEAK & SPARKS (2002) verificaram a ocorrência de ligações eletrostáticas (esfera-externa) em valores de pH acima de 6,0, enquanto na

faixa de pH 3,6 e 6,0, mecanismos de ligação eletrostática e específica atuaram simultaneamente.

2.2.2 Adsorção específica

A adsorção específica envolve interações estáveis, governada pela formação de ligações químicas de alta energia entre grupos funcionais da superfície sólida e as espécies em solução (SPOSITO, 1989). Como consequência, tem-se a formação de complexos de esfera-interna. Esse tipo de ligação é, muitas vezes, não afetado pela força iônica da solução do solo, caracterizando alta irreversibilidade. Na maioria das vezes, as interações entre ânions, como o fosfato, arsenato e selenito, e as superfícies das partículas do solo são específicas. Por esse motivo têm-se efeito acumulativo desses elementos no solo.

Os principais constituintes do solo envolvidos nesse tipo de adsorção são os oxihidróxidos de ferro, alumínio e manganês e, em menores proporções, os argilominerais silicatados (MEURER, 2000). No entanto, a reação é favorecida pelo baixo pH da solução do solo e ocorre, preferencialmente, na superfície de óxidos (MEURER, 2000).

A adsorção de selenito pelo solo e/ou por espécies minerais é bem maior quando comparado à de selenato, muito provavelmente devido aos mecanismos de adsorção envolvidos no processo (NEAL, 1995). PARFITT (1978) concluiu que mecanismos de adsorção específica predominam na retenção de selenito por solos. PEAK & SPARKS (2002) notaram que os íons selenito interagiram muito fortemente com a hematita, formando um complexo de esfera-interna que independia do pH e da força iônica.

2.2.3 Fatores que afetam a capacidade de adsorção de selênio

Os princípios químicos que governam o comportamento, destino e mobilidade de Se em solos, são similares aqueles dos metais pesados (McBRIDE, 1994; CAMARGO et al., 2001) e sua compreensão é importante para prever seu impacto ambiental.

Dentre os fatores que afetam a capacidade de adsorção de selenito e de selenato em solos, destacam-se a natureza da fase sólida do solo, pH, potencial redox, teores de matéria orgânica e argila, atividade microbiana e a presença de outros íons.

O tipo e os constituintes dos solos são fatores importantes que afetam diretamente a dinâmica de Se no ambiente. A maioria dos estudos sobre adsorção de Se foi conduzida em sistemas puros, como a goethita (BALISTRERI & CHAO, 1987), a caulinita, a montmorilonita (BAR-YOSEF & MEEK, 1987) e os óxidos de manganês (SAEKI et al., 1995). Os óxidos de ferro são reconhecidamente a fração mais ativa na adsorção de espécies aniônicas de Se (BALISTRERI & CHAO, 1987). Existe pouca informação sobre o comportamento de Se em solos (NEAL et al., 1987; NAKAMARU et al., 2005), sobretudo naqueles da região tropical úmida. NEAL (1995) relatou que a adsorção de selenito é maior nos solos mais intemperizados.

Há um consenso de que a adsorção de Se aumenta com a diminuição do pH do solo. Tal fato estaria, à primeira vista, associado ao aumento na densidade superficial de cargas positivas decorrente do abaixamento do pH da solução. GISSEL-NIELSEN et al. (1984) relataram que em valores de pH 4,5 e 6,5, selenito foi altamente retido nos óxidos de ferro, formando complexos insolúveis. Em solos alcalinos (pH 7,5 – 8,5), o selênio apresenta-se, predominantemente, na forma de selenato, apresentando alta solubilidade.

NEAL (1995) descreveu que mudanças na força iônica podem afetar indiretamente a distribuição de cargas nas superfícies sólidas, alterando o fenômeno de atração e repulsão entre os íons e as partículas adsorventes. No entanto, a adsorção de selenito é pouco afetada pela força iônica, já que interage especificamente com as partículas do solo. Em contrapartida, a adsorção de selenato é intensamente afetada pela concentração eletrolítica. Alterações na concentração de ânions, como o sulfato e o fosfato, afetam a competição de selenito e selenato por sítios de adsorção nos solos. Estudando a adsorção de Se em 22 solos do Japão, NAKAMARU et al. (2006) ratificaram a capacidade do fosfato de deslocar Se da fração sólida do solo. Dados compilados por NEAL (1995) sugeriram a seguinte seqüência de afinidade para ânions adsorvidos em solos e em espécies minerais:

fosfato>arsenato>**selenito**>silicato>sulfato>**selenato**>nitrato>cloreto

A atividade microbiana no solo influencia a disponibilidade de Se de várias maneiras. Os microrganismos podem absorver o Se disponível e imobilizá-lo em seu organismo. Ademais, eles podem transformar o Se em compostos orgânicos solúveis ou em selenato. A atividade microbiana também pode ocasionar a volatilização de Se do sistema solo, uma vez que compostos orgânicos desse elemento têm essa característica.

BALISTRERI & CHAO (1987) relataram que a mobilidade de Se no ambiente é favorecida pelo pH alto, altas concentrações de Se, condições oxidantes e alta concentração de ânions competidores como fosfatos, sulfatos e alguns ânions orgânicos.

2.3 Isotermas de adsorção

O emprego de isotermas de adsorção para expressar o comportamento de elementos contaminantes em solos tem sido amplamente aceito no meio científico (SPOSITO, 1989). O ajuste de resultados experimentais a modelos de adsorção fornece informações importantes sobre a capacidade de retenção e a força pela qual o adsorvido está preso ao solo. Modelos de transporte, que avaliam a mobilidade de elementos químicos no solo, e programas de especiação química, assim como o MINTEQA2 (ALLISON et al., 1990), frequentemente requerem parâmetros derivados das isotermas de adsorção (HINZ, 2001).

É chamado de isoterma de adsorção a relação gráfica entre a concentração de íons adsorvidos pela fase sólida e aquela da solução do solo. O formato das isotermas, principalmente sua inclinação inicial, é conveniente para descrever o comportamento dos sítios de superfície com respeito a adsorção (GILES et al., 1974; HINZ, 2001). De acordo com FONTES & ALLEONI (2006), em solos, essa relação pode ser descrita por quatro tipos de isotermas: tipo L, tipo S, tipo C e tipo H. Na isoterma tipo L (Langmuir),

há uma alta afinidade do adsorvato pelo adsorvente; na do tipo S (formato sigmoidal), em baixas concentrações, ocorre afinidade do adsorvato pelo adsorvente, devido à interferências de outras substâncias, como no caso da matéria orgânica na quimissorção de cobre. Na do tipo C (constante), há uma inclinação constante da curva desde o seu princípio até a adsorção máxima, independentemente do decréscimo da superfície recoberta. Essa isoterma tipo C evidencia uma afinidade constante do adsorvato pelo adsorvente, e os íons ou moléculas distribuem-se entre a interface sólido-solução sem nenhuma ligação específica entre o adsorvente e o adsorvato. Na isoterma do tipo H, o adsorvato apresenta altíssima afinidade pelo adsorvente, o que indica a formação de complexos de esfera-interna (MEURER, 2000).

Dois modelos empíricos têm sido extensivamente empregados em estudos ambientais e de ciência do solo para descrever o fenômeno da adsorção de metais pesados e de ânions (FONTES & ALLEONI, 2006). A equação de Langmuir foi inicialmente utilizada para descrever a adsorção de gases por superfícies sólidas e baseia-se em três suposições: (i) a superfície de adsorção é homogênea, isto é, a adsorção é constante e independente da extensão da cobertura da superfície; (ii) a adsorção ocorre em sítios específicos, sem interação com as moléculas do adsorvato; (iii) a adsorção torna-se máxima quando uma camada monomolecular recobre totalmente a superfície do adsorvente.

A forma não-linear da equação de Langmuir é dada por:

$$S = Ads_{máx} \left(\frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \right)$$

em que: S é a quantidade adsorvida (mg kg^{-1}); C_e é a concentração do soluto na solução de equilíbrio (mg L^{-1}); K_L é a afinidade do adsorvato pela superfície (L kg^{-1}); $Ads_{máx}$ é o limite superior de S e representa a máxima adsorção do adsorvato (mg kg^{-1}).

A isoterma de Freundlich também descreve resultados experimentais de adsorção, mesmo desprovida de uma base teórica sólida (GOLDBERG, 1995). Tem como suposições que: (i) a superfície de adsorção é heterogênea, e; (ii) a energia de

adsorção decresce logaritmicamente à medida que a superfície vai se tornando recoberta pelo adsorvato.

A forma não-linear da equação de Freundlich é dada por:

$$S = K_f C_e^n$$

em que: S é a quantidade de soluto retida pelo solo (mg kg^{-1}); C_e é a concentração do soluto na solução de equilíbrio (mg L^{-1}); K_f é o coeficiente de Freundlich, intercepto que indica a capacidade do solo em reter um soluto (L kg^{-1}); e n ($0 < n < 1$) é um parâmetro adimensional, relacionado à inclinação da reta e que indica a afinidade do solo pelo soluto.

A utilização dos modelos de Langmuir e de Freundlich em estudos conduzidos em solos do Brasil tem sido bem sucedida, mostrando a habilidade das isothermas em prever fenômenos de adsorção de ânions, como o fosfato (CASAGRANDE et al., 2003), o sulfato (CASAGRANDE et al., 2003; ALVES & LAVORENTI, 2004) e o borato (ALLEONI et al., 1998; SOARES et al., 2005), e de cátions, como o cádmio (DIAS et al., 2001), o cobre (SODRÉ et al., 2001; SILVEIRA & ALLEONI, 2003), o zinco (POMBO & KLAMT, 1986; CUNHA et al., 1994), o crômio (ALCÂNTARA & CAMARGO, 2001) e o níquel (POMBO et al., 1989).

2.4 Parâmetros derivados das isothermas de adsorção

O coeficiente de distribuição K_d é um dos parâmetros derivados das isothermas de adsorção. Além de ser o parâmetro mais comumente conhecido, é utilizado para descrever a adsorção de contaminantes em diversas matrizes sólidas, dentre elas o solo. De acordo com a EPA (1999), experimentos do tipo “batch” são os mais comuns na obtenção de valores de K_d . Por definição, K_d expressa a relação entre a quantidade de adsorvato adsorvido por massa de sólidos e a quantidade de adsorvato remanescente na solução de equilíbrio (EPA, 1999):

$$K_d = \frac{\text{Massa do adsorvato adsorvido}}{\text{Massa do adsorvato em solução}} = \frac{mg\,kg^{-1}}{mg\,L^{-1}} = \frac{L}{kg}$$

Altos valores de K_d indicam que o adsorvato foi adsorvido pela fase sólida, enquanto baixos valores indicam que a maior parte do adsorvado está em solução, disponível para transporte e para reações geoquímicas e biológicas (ANDERSON & CHRISTENSEN, 1988; STRANDBERG & FORTKAMP, 2005).

O coeficiente de distribuição K_d é tido como um modelo linear de adsorção, devido a obtenção de seus valores só ocorrer quando a isoterma for linear (tipo C) (FONTES & ALLEONI, 2006). Para isso, é necessário que a quantidade de íons presente seja insuficiente para saturar os sítios de adsorção da fase sólida. Se o contrário for verdadeiro, a adsorção de contaminantes pelo solo desviará da relação linear, comprometendo a estimativa dos valores de K_d . Segundo MORERA et al. (2001), a quantidade de adsorvato retido abaixo do ponto de curvatura (“knee”) da isoterma representa o primeiro nível de saturação da superfície do adsorvente, em que os sítios de adsorção mais ativos são ocupados. Nestas condições, ou seja, quando o n da equação de Freundlich for igual a 1, a isoterma torna-se linear, passando a ser denominado modelo do coeficiente de distribuição.

Para contaminantes inorgânicos, especialmente em baixas concentrações, muitas isotermas são lineares e, conseqüentemente, o K_d pode ser definido dentro destes intervalos.

Para contaminantes orgânicos hidrofóbicos, a matéria orgânica do solo é o componente adsorvente dominante e, nestas condições, o K_d pode ser normalizado com respeito aos teores de carbono orgânico (K_{oc}), um coeficiente de distribuição independente do tipo de solo (MOTT, 2002):

$$K_d = K_{oc} f_{oc}$$

em que: K_{oc} = coeficiente de distribuição corrigido pela fração orgânica ($L\,kg^{-1}$); f_{oc} = fração de carbono orgânico do solo ($kg\,kg^{-1}$).

Segundo a EPA (1996), o uso do K_{oc} é restrito a contaminantes hidrofóbicos e não-ionizáveis e, conseqüentemente, valores de K_{oc} para elementos inorgânicos, assim

como o Se, são escassos. Entretanto, em solos intemperizados, em que a fração argila é pouco reativa, pelo menos para reações de adsorção com mecanismo eletrostático, justifica-se o interesse pelo K_{oc} para contaminantes inorgânicos.

A grande variabilidade entre os valores que poderiam ser usados para prever a mobilidade e a biodisponibilidade de contaminantes orgânicos e inorgânicos, o que inclui os coeficientes de distribuição K_d e K_{oc} , é atribuída a vários fatores, dentre eles a composição da solução do solo, que afeta a superfície dos constituintes sólidos e altera a forma com que os elementos são adsorvidos (CAMARGO et al., 2001; MORERA et al., 2001). Alguns atributos da solução que influenciam a adsorção de íons por solos incluem o pH, a força iônica, a presença de íons competidores ou de ligantes complexantes e a concentração (STAUNTON, 2001).

Valores de coeficientes de distribuição são muito utilizados para cálculos de diversos parâmetros relacionados ao potencial de contaminação (Tabela 2). Nesse sentido, agências comprometidas com a preservação ambiental fazem uso desses valores, introduzindo-os em modelos de avaliação de risco (HINZ, 2001), como o C-SOIL, implementado e usado pelo órgão de proteção e planejamento ambiental da Holanda (VROM, 1994) e adotado pela CETESB para as condições do Estado de São Paulo, principalmente na definição dos valores de intervenção (CETESB, 2001).

A escolha de valores genéricos de K_d nas bases de dados encontradas em referências bibliográficas não é um procedimento trivial, principalmente devido ao número reduzido de bases de informações, compostas por poucos resultados experimentais, e à ampla variação dos valores de K_d . O uso de valores únicos de K_d é um procedimento bastante equivocado, e uma alternativa é aquela em que o valor de K_d varie em função de um grupo seletivo de condições ambientais. Por esse motivo tem sido preferida a derivação de valores de K_d pelo emprego de modelos de regressão múltipla, os quais consideram os atributos dos solos (CARLON et al., 2004).

Tabela 2. Exemplos de modelos de avaliação de risco que dependem do cálculo do coeficiente de distribuição K_d .

Parâmetro	Equação	Aplicação	Referência
Fator de retardação química (R_f)	$R_f = 1 + (\rho/\eta_e)K_d$	Descreve a velocidade do contaminante em relação à velocidade linear do fluxo de água ao longo do perfil do solo	VAN GENUCHTEN & WIERENGA (1986)
Coeficiente de distribuição normalizado para a matéria orgânica (K_{oc})	$K_d = K_{oc} \cdot f_{oc}$	Avalia a contaminação por contaminantes hidrofóbicos não-ionizáveis, contaminantes orgânicos	EPA (1996); MOTT (2002)
Fator de bioacumulação (FBA)	$\ln FBA = 2,67 - 1,2 \times \ln K_d$	Calcula o risco pela via de exposição por ingestão, decorrente da absorção dos contaminantes presentes na solução do solo pelas raízes ou pela deposição de partículas de solo contaminadas nas folhas	EPA (1996)
Máxima Concentração Permitida no Solo (MCP)	$MCP_{solo} = BC_{solo} + (MAP_{\text{água}} K_{d\text{solo}})$	Máxima concentração para a derivação de padrões de qualidade de solos e águas subterrâneas	CROMMENTUIJN et al. (2000)

ρ =densidade real do meio (g cm^{-3}); η_e =porosidade efetiva do meio sob saturação; f_{oc} = fração de carbono orgânico do solo (kg kg^{-1}); MCP=máxima concentração permitida; BC=teores naturais (background concentration); MAP=máxima adição permitida.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Solos

Foram empregadas amostras de solos coletadas e caracterizadas por SOARES (2004), que apresentavam ampla variação dos atributos químicos, físicos e mineralógicos (Tabela 3). As amostras, que são representativas da camada superficial (0-0,2 m) de 30 solos do Estado de São Paulo, foram coletadas em áreas sob vegetação nativa ou reflorestamento antigo (SINGH & STEINNES, 1994).

Após a coleta as amostras foram acondicionadas em sacos de plástico, para facilitar o transporte, e espalhadas em bancadas, anteriormente cobertas por lonas plásticas, para a secagem ao ar e à sombra dentro de casa de vegetação. Após a secagem as amostras foram passadas em peneira com abertura de malha de 2,0 mm (EMBRAPA, 1997) e acondicionadas em embalagens devidamente identificadas.

Tabela 3. Solos selecionados no Estado de São Paulo para estudo de adsorção de Se.

¹ Solos	Símbolo	Cidade	Coordenadas Geográficas
Latossolos			
Latossolo Vermelho-Amarelo	LVA-1	Araras/Conchal	22°19'S 47°10'W
Latossolo Vermelho-Amarelo	LVA-2	São Carlos/Itirapina	22°15'S 47°49'W
Latossolo Vermelho-Amarelo	LVA-3	Araras/Conchal	22°19'S 47°10'W
Latossolo Vermelho	LV-1	São Carlos/São Carlos	22°01'S 47°53'W
Latossolo Vermelho	LV-2	Piracicaba/Piracicaba	22°43'S 47°38'W
Latossolo Vermelho Eutroférico	LVef	Ribeirão Preto/Bonfim Paulista	21°05'S 47°08'W
Latossolo Vermelho Acriférico	LVwf	Ribeirão Preto/Ribeirão Preto	21°10'S 47°48'W
Latossolo Amarelo	LA-1	São Carlos/Itirapina	22°15'S 47°49'W
Latossolo Amarelo	LA-2	São Carlos/Ibaté	21°57'S 47°59'W
Latossolo Amarelo Acriférico	LAwf	Guaira/Miguelópolis	20°10'S 48°02'W
Argissolos			
Argissolo Vermelho-Amarelo	PVA-1	Piracicaba/São Pedro	21°10'S 47°48'W
Argissolo Vermelho-Amarelo	PVA-2	Marília/Marília	24°43'S 47°52'W
Argissolo Vermelho-Amarelo	PVA-3	Americana/Cosmópolis	22°43'S 47°38'W
Argissolo Vermelho-Amarelo	PVA-4	Piracicaba/Capivari	22°32'S 47°54'W
Argissolo Vermelho-Amarelo	PVA-5	Piracicaba/Capivari	22°38'S 47°11'W
Argissolo Vermelho-Amarelo	PVA-6	Piracicaba/Piracicaba	22°43'S 47°38'W
Argissolo Vermelho	PV-1	Marília/Gália	22°17'S 49°33'W
Argissolo Vermelho	PV-2	Piracicaba/Ibitiruna	22°06'S 46°40'W
Neossolos			
Neossolo Quartzarênico	RQ	Piracicaba/São Pedro	22°43'S 47°38'W
Neossolo Litólico	RL	Marília/Garça	22°12'S 49°56'W
Neossolo Regolítico	RR	Marília/Alvinlândia	22°59'S 47°30'W
Nitossolos			
Nitossolo Háplico	NX	Mogi Mirim/Espírito Santo do	22°12'S 49°39'W
Nitossolo Vermelho Eutroférico	NVef	Ribeirão Preto/ Ribeirão Preto	22°59'S 47°30'W
Gleissolos			
Gleissolo Háplico	GX	Parquera Açú/Parquera Açú	22°06'S 47°07'W
Gleissolo Melânico	GM	Piracicaba/Piracicaba	22°32'S 47°54'W
Organossolos			
Organossolo Háplico	OX	Parquera Açú/Parquera Açú	22°12'S 49°39'W
Cambissolos			
Cambissolo Háplico	CX	Araras/Mogi-Guaçu	22°26'S 49°45'W
Planossolos			
Planossolo Háplico	SX	Piracicaba/Piracicaba	24°43'S 47°52'W
Luvissolos			
Luvissolo Crômico	TC	Marília/Garça	22°22'S 46°56'W
Chernossolos			
Chernossolo Argilúvico	MT	Descalvado/Analândia	22°07'S 47°39'W

¹ Nomenclatura de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 1999).

3.2 Caracterização das amostras de solo

Após o preparo, as amostras de solo foram submetidas à análises químicas e físicas, de acordo com os procedimentos descritos por CAMARGO et al. (1986).

3.2.1 Análises químicas

- Carbono orgânico (CO): oxidação da matéria orgânica do solo com solução de dicromato de potássio em presença de ácido sulfúrico e titulação do excesso de dicromato com sulfato ferroso amoniacal;
- pH em água (pH_{H_2O}) e em solução de KCl 1 mol L⁻¹ (pH_{KCl}), com relação solo:solução 1:2,5. A partir dos valores obtidos foi definido o balanço de cargas (ΔpH) e o ponto de carga zero (PCZ), de acordo com as equações: $\Delta pH = pH_{KCl} - pH_{H_2O}$ (MEKARU & UEHARA, 1972) e $PCZ = 2 pH_{KCl} - pH_{H_2O}$ (KENG & UEHARA, 1974);
- Acidez total (H+Al): extraída com solução de acetato de cálcio 0,5 mol L⁻¹ com posterior titulação com hidróxido de amônio 0,025 mol L⁻¹;
- Al trocável: extraído por solução de cloreto de potássio 1 mol L⁻¹ e determinado por titulação de hidróxido de amônio 0,025 mol L⁻¹;
- K, Ca, Mg e P: extraídos com resina trocadora de íons e leitura no fotômetro de chama (K) e no espectrofotômetro de absorção atômica (Ca e Mg). O P foi quantificado por colorimetria;

A partir dos resultados obtidos para o complexo sortivo (K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} e acidez potencial), foram calculados:

- Soma de bases ($SB = K^+ + Ca^{2+} + Mg^{2+}$);
- Capacidade efetiva de troca de cátions ($CTC_e = SB + Al$) (Método indireto da soma);
- Capacidade de troca de cátions total ou a pH 7,0 ($CTC_t = SB + (H+Al)$) (Método indireto da soma);
- Saturação por bases ($V\% = (SB \times 100)/CTC_t$);
- Saturação por alumínio ($m\% = Al \times 100/CTC_e$);
- Teores “totais” de óxidos (SiO_2 , Fe_2O_3 e Al_2O_3) pelo ataque com ácido sulfúrico, para cálculo dos índices:

$$o \quad Ki = (\%SiO_2 / 60) / (\%Al_2O_3 / 102)$$

$$o \quad Kr = (\%SiO_2 / 60) / [(\%Al_2O_3 / 102) + (\%Fe_2O_3 / 160)]$$

- Teores de óxidos de Fe, Al e Mn (Fe_{ox} , Al_{ox} e Mn_{ox}) mal cristalizados (“amorfos”) extraídos por solução ácida de oxalato de amônio;
- Teores de óxidos de Fe e Al (Fe_{DCB} , Al_{DCB}) cristalinos (“livres”) extraídos por solução de ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB-Na);
- Fração facilmente redutível dos óxidos de Mn pelo método da dissolução seletiva, usando hidrocloreto de hidroxilamina como extrator (GAMBRELL, 1996);
- CTA: uso do método da troca compulsiva (Método direto) (GILLMAN et al., 1979) ao pH do solo, usando solução de cloreto de bário não tamponada.

3.2.2 Análises físicas

- Análise de tamanho de partícula pelo método do densímetro (GEE & OR, 2002).

3.3 Estudos de adsorção

3.3.1 Obtenção dos extratos

Experimentos de adsorção do tipo “batch” foram conduzidos para a construção de isotermas de adsorção. Devido a necessidade de concentrar os extratos obtidos para as menores doses, em virtude do alto limite de detecção da técnica analítica (Espectrofotometria de Absorção Atômica – EAA), optou-se pela condução de dois experimentos, com modificações no protocolo experimental:

- Para obtenção dos valores de K_d e K_{oc} : ao correspondente a 4,00 g de TFSA, foram adicionados 40 mL de solução eletrolítica suporte $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de NaNO_3 (relação 1:10), contendo 0,5; 1,0 e 2,5 mg L^{-1} de Se, adicionados na forma de selenito de sódio anidro ($\text{Na}_2\text{O}_3\text{Se}$), em triplicata. A solução eletrolítica suporte de NaNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ foi escolhida atendendo o proposto por HARTER

& NAIDU (2001), que sugeriram a padronização de um protocolo experimental para permitir comparações interlaboratoriais. O conjunto foi acondicionado em frasco de polietileno e colocado para agitar (± 120 ciclos min^{-1}) por 24 h em agitador pendular. Após a agitação e subsequente repouso, uma alíquota de 30 mL foi tomada e livrada em outro recipiente para ultracentrifugação a 14.000 rpm por 10 minutos. Após a centrifugação, o extrato obtido foi filtrado, armazenado em frascos, liofilizado e o resíduo dissolvido à 5 mL por meio da adição de água desionizada.

- Para a obtenção dos parâmetros de adsorção derivados do ajuste dos modelos de Langmuir ($\text{Ads}_{\text{máx}}$ e K_L) e de Freundlich (K_f e n) e avaliação do formato das isotermas: ao correspondente a 2,00 g de TFSA foram adicionados 20 mL de solução eletrolítica suporte $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de NaNO_3 (relação 1:10), contendo 5,0; 10,0; 25,0; 50,0; 100,0 e 250,0 mg L^{-1} de Se, adicionados na forma de selenito de sódio anidro ($\text{Na}_2\text{O}_3\text{Se}$), em triplicata. O conjunto foi acondicionado em frasco de polietileno e colocado para agitar (± 120 ciclos min^{-1}) por 24 h em agitador pendular. Após a agitação e subsequente repouso, uma alíquota de 8 mL foi tomada e livrada em outro recipiente para ultracentrifugação a 14.000 rpm por 10 min.

3.3.2 Determinação analítica de selênio

As determinações analíticas de selênio foram feitas empregando EAA. Para tanto, testes preliminares foram conduzidos para obter uma noção prévia da concentração do elemento e estabelecimento dos critérios de diluição e/ou concentração. Especialmente para aqueles extratos obtidos das concentrações maiores de Se (100,0 e 250,0 mg L^{-1}), houve a necessidade de efetuar diluições. Para os extratos obtidos nas concentrações menores (0,5; 1,0 e 2,5 mg L^{-1} de Se), o aparelho não retornou leitura em virtude das concentrações finais estarem abaixo do limite de detecção. Por esse motivo, optou-se por liofilizar os extratos obtidos neste experimento.

De posse dos resultados, as concentrações de selênio adsorvidas ao solo foram estimadas utilizando-se a expressão $S = (C_0 - C_e).FD$, em que: S é a quantidade de contaminante retida pela fase sólida; C_0 é a concentração de contaminante da solução colocada em contato com o solo; C_e é a concentração de contaminante na solução após a agitação; e FD é o fator de diluição, que considera a relação solução:solo (FD = 10).

3.3.3 Obtenção dos parâmetros de adsorção

Para a obtenção do coeficiente de distribuição (K_d) foram utilizadas as isotermas com menores doses (0,5; 1,0 e 2,5 mg L⁻¹ de Se). Gráficos das concentrações adsorvidas (S) em função das concentrações de equilíbrio (C_e) foram elaborados e os dados foram ajustados a modelos lineares, para a obtenção dos valores de K_d . Os modelos que apresentaram coeficientes de correlação (r) maiores do que 0,9 foram considerados lineares, possibilitando a obtenção direta dos valores de K_d .

As isotermas que não apresentaram ajuste linear foram consideradas inadequadas para a derivação direta de K_d . Nestes casos, o quociente S/C_e foi calculado para cada uma das doses da isoterma, e o valor médio representou o valor de K_d .

As equações não-lineares de Freundlich e de Langmuir foram ajustadas aos resultados das isotermas de adsorção obtidas do experimento com doses maiores. A aderência dos resultados à equação de Freundlich proporcionou a obtenção dos parâmetros K_f e n, além de permitir a comparação com os ajustes obtidos do modelo linear do coeficiente de distribuição. Do ajuste dos resultados de Langmuir foram obtidos os parâmetros $Ads_{m\acute{a}x}$ e K_L . A $Ads_{m\acute{a}x}$ representou a concentração adsorvida no momento em que a isoterma se tornou assintótica e K_L representou o parâmetro relacionado com a afinidade do solo pelo Se. Altos valores de K_L representam maior afinidade do solo por Se. A isoterma de Langmuir foi ajustada aos resultados de adsorção de Se pelo programa Fitfunc (BARROW, 1987), no qual se emprega a otimização não-linear dos quadrados mínimos e não é necessária a linearização da

isoterma, o que evita tanto a introdução de mudanças na distribuição dos erros quanto a obtenção de parâmetros influenciados (K_L e $Ads_{m\acute{a}x}$) (GOLDBERG, 1995; SOARES et al., 2005).

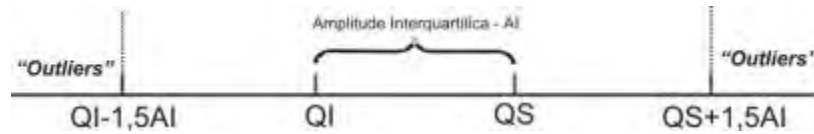
3.4 Análise dos resultados

3.4.1 Análise estatística clássica

Por meio dos programas SAS – *Statistical Analysis System* (SAS INSTITUTE, 1993) e Statistica (STATSOFT, 1993), foi realizada a análise estatística descritiva para analisar o comportamento geral dos resultados, detectar a presença de valores discrepantes, conhecidos como *outliers*, que destoaram do conjunto de dados e que alteram os valores das médias, e a verificação da normalidade dos resultados, necessária para a aplicação dos testes estatísticos convencionais (LIBARDI et al., 1996; ORTIZ, 2003). O compêndio estatístico foi composto pelas medidas de posição (média e mediana), de dispersão [valores mínimo e máximo, limites inferior e superior (intervalo de confiança a 95%), variância, desvio-padrão, coeficiente de variação, amplitudes total e interquartílica, quartis superior e inferior] e de forma (análise da variabilidade dos conjuntos de dados, acompanhada da análise dos histogramas de probabilidade normal para verificação da normalidade da distribuição dos dados, coeficientes de simetria e de curtose) (Apêndice, Tabela 1). A análise exploratória dos resultados foi feita pela composição de gráficos de caixa do tipo “*boxplot*”, pela verificação de problemas de valores periféricos ou *outliers* e pelo ajuste dos dados à distribuição normal, com base nos testes de *Shapiro-Wilk* (W) e de *Kolmogorov-Smirnov* (KS).

Os limites para valores críticos foram calculados de acordo com o critério sugerido por LIBARDI et al. (1996). Para o cálculo do limite inferior (LI) e do limite superior (LS), foi adotado o critério que considera como prováveis resultados discrepantes valores menores do que a diferença entre o quartil inferior (Q_i) e 1,5 vez a amplitude interquartílica (A_i), ou seja, aqueles abaixo do LI, estimado por $LI = Q_i - 1,5A_i$, e

dados com valores maiores do que a soma do quartil superior (Q_s) com 1,5 vez a amplitude interquartílica, ou seja, acima do LS, estimado por $LS = Q_s + 1,5A_i$:



No caso em que os atributos avaliados apresentaram valores discrepantes, os procedimentos estatísticos foram novamente aplicados após sua eliminação do conjunto de dados. As análises com o conjunto completo de resultados foram comparadas com aquelas conduzidas sem as observações julgadas influentes, no intuito de verificar se a exclusão dessas observações implicou modificações expressivas nas análises estatísticas, principalmente na geração dos modelos de regressão múltipla.

3.4.2 Matriz de correlação e regressões

Com os valores dos atributos químicos e físicos, foram analisados os coeficientes de correlação (r), por meio da elaboração da matriz de correlação, e os coeficientes de determinação (R^2) por meio de regressões lineares simples e múltiplas, para identificar relações causa-efeito entre as variáveis dependentes e as diversas variáveis independentes (atributos dos solos). Buscou-se identificar um modelo matemático que pudesse ser usado para descrever as relações, sendo este modelo simples e com poucas variáveis independentes, o que permite o cálculo do coeficiente de distribuição paramétrico. Para o processo de redução do número de variáveis explicativas a serem consideradas no ajuste do modelo de regressão múltipla, foi utilizado o método passo-a-passo (*"stepwise forward"*) (ROBINS & DENEMAN, 1999).

As equações foram avaliadas, a princípio, pelo exame do coeficiente de determinação (R^2), que indicou o grau de aproximação do modelo às médias e a sua capacidade para estimá-las, portanto, valores hipotéticos (ALVAREZ & ALVAREZ, 2003). O nível de significância adotado para entrada das variáveis no modelo foi 10%,

embora o SAS automaticamente selecione variáveis significativas a até 15%. A credibilidade do modelo foi avaliada pela sua significância e pela significância de cada variável componente do modelo de regressão, embora não seja necessário que todos os coeficientes sejam significativos para que o modelo o seja (ALVAREZ & ALVAREZ, 2003). Os níveis de significância foram indicados por asteriscos: não significativo até o limite predeterminado de 10% (^{NS}); significativo a 5% = significativo (*); significativo a 1% = altamente significativo (**); significativo a 0,1% = extremamente significativo (***). Para o nível de significância a 10% também foi adotado um símbolo que aparentemente ainda não está convencionado e $p < 0,1$ foi indicado pela convenção $\diamond$.

Os resultados da análise de regressão somente foram validados quando as suposições exigidas por este artifício estatístico não foram violadas: distribuição normal dos resultados e inexistência de valores periféricos. Quando da violação das suposições de distribuição normal, aplicou-se a transformação logarítmica dos resultados pela ferramenta SAS LAB. Quando a mudança esperada não ocorreu, foram realizadas tentativas com a retirada de observações influentes. O resultado proveniente da análise de regressão permitiu a confirmação ou não da existência de relação causa-efeito entre a variável dependente e a(s) independente(s), com base em todos os resultados obtidos no experimento.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Características das amostras de solos

4.1.1 Análises químicas

Os resultados das análises químicas dos solos estão na Tabela 4.

Os solos apresentaram grande heterogeneidade quanto às suas características químicas. A grande maioria dos solos apresentou $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ dentro da faixa ácida. No entanto, os valores variaram de 4,01 a 7,25, para SX e LVef, respectivamente.

Tomando-se como base o requerimento para cultivo de plantas anuais, oferecido pelo Boletim Técnico 100 (RAIJ et al., 1997), a maioria dos solos apresentou teores baixos ($7\text{-}15 \text{ mg dm}^{-3}$) e muito baixos ($0\text{-}6 \text{ mg dm}^{-3}$) de P, exceto o PVA-3, PVA-5, GX e MT, que apresentaram teores médios, e os solos LVef e OX, que apresentaram teores altos do elemento. Os teores de K variaram de baixos a muito baixos ($0\text{-}1,5 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$), com exceção dos solos LVef, LVwf, PVA-3, PVA-5, PVA-6, NVef, GX e MT. Para Ca, teores altos ($>7 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$) foram verificados para a maioria dos solos, enquanto para Mg, teores baixos prevaleceram ($0\text{-}4 \text{ mmol}_c \text{ Kg}^{-1}$). Quando analisado V%, valores baixos foram verificados para a maioria dos solos, especialmente para os Latossolos. Todavia, é importante destacar os resultados expressivos de V% do LVef ($59,2 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$), PVA-5 ($67,9 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$), NX ($65,7 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$), NVef ($59,8 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$) e MT ($104,5 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$), que juntamente com os valores de SB, indicaram a elevada fertilidade desses solos (Tabela 4).

Tabela 4. Resultados das análises químicas dos solos.

Solos	pH		ΔpH	PCZ	CO	P	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al	SB	CTC _i	CTC _e	CTA	V	m
	H ₂ O	KCl														%	%
Latossolos																	
LVA-1	4,46	3,31	-1,15	3,28	12,37	2,0	0,5	1,3	0,7	9,8	14,4	2,5	16,9	12,3	1,9	15	79
LVA-2	4,23	3,21	-1,02	3,27	29,93	3,9	0,6	1,8	1,0	12,0	26,4	3,5	29,9	15,5	2,1	12	78
LVA-3	4,31	3,31	-1,00	3,45	16,45	2,1	0,6	1,5	0,6	8,6	17,9	2,6	20,6	11,3	2,3	13	77
LV-1	6,40	5,05	-1,35	4,68	19,41	3,0	1,5	16,1	9,6	1,2	9,7	27,2	36,9	28,4	2,8	74	4
LV-2	4,55	3,37	-1,18	3,28	38,07	5,8	1,8	9,3	6,4	13,1	41,8	17,5	59,3	30,6	3,7	30	43
LVef	7,25	6,69	-0,56	6,60	95,61	49,2	5,2	28,8	25,2	1,2	3,0	59,2	62,2	60,4	3,2	95	2
LVwf	4,67	3,74	-0,93	3,33	67,43	13,3	2,9	10,1	4,9	5,9	40,6	17,8	58,4	23,7	3,8	30	25
LA-1	4,81	3,94	-0,86	3,59	38,80	7,6	1,7	11,8	6,5	3,4	24,2	20,0	44,2	23,4	3,0	45	14
LA-2	4,44	3,54	-0,90	3,26	20,14	2,0	1,1	1,7	1,0	6,7	19,7	3,8	23,4	10,5	2,2	16	64
LAWf	4,69	3,72	-0,97	3,42	39,92	3,3	1,1	5,0	3,9	6,9	37,9	10,0	47,8	16,9	3,9	21	41
Argissolos																	
PVA-1	5,51	4,26	-0,78	3,90	6,66	1,8	0,3	2,6	0,9	1,1	3,2	3,8	7,0	4,9	1,9	54	23
PVA-2	4,73	4,29	-0,91	3,28	7,58	3,3	1,0	4,7	2,1	0,9	4,8	7,8	12,6	8,8	2,0	62	11
PVA-3	4,91	4,65	-1,11	2,97	36,76	22,8	2,8	32,7	8,3	0,8	15,5	43,8	59,3	44,6	7,4	74	2
PVA-4	5,27	4,12	-1,01	3,94	17,92	3,2	1,0	14,5	5,2	1,0	10,6	20,7	31,3	21,6	2,9	66	4
PVA-5	5,40	5,02	-0,75	4,35	41,02	22,5	3,6	50,3	14,0	0,8	14,2	67,9	82,1	68,7	4,5	83	1
PVA-6	6,14	5,45	-0,69	4,35	36,58	7,5	3,8	27,1	11,8	0,8	13,2	42,7	55,9	43,5	21,7	76	2
PV-1	5,28	4,10	-1,19	2,87	6,84	1,6	1,2	3,4	1,9	3,0	6,7	6,4	13,1	9,4	2,1	49	32
PV-2	6,13	4,77	-0,84	4,76	42,49	8,1	1,2	38,1	14,2	1,0	18,7	53,4	72,1	54,4	14,0	74	2
Neossolos																	
RQ	5,62	3,77	-1,67	3,54	9,61	1,1	0,4	2,2	0,9	4,2	9,2	3,4	12,6	7,6	3,3	27	55
RL	5,36	4,83	-1,08	3,86	26,23	6,7	1,0	22,9	8,1	1,0	10,6	32,0	42,6	33,0	3,8	75	3
RR	5,10	5,09	-0,98	3,96	15,52	4,0	1,1	13,1	4,4	0,7	7,4	18,6	26,0	19,2	2,9	72	3
Nitossolos																	
NX	5,81	5,29	-1,95	3,26	54,34	9,4	1,6	45,9	18,2	1,3	22,2	65,7	87,9	66,9	33,0	75	2
NVef	5,64	4,73	-0,62	4,73	65,60	10,3	4,5	41,0	14,3	1,3	36,4	59,8	96,2	61,1	7,1	62	2
Gleissolos																	
GX	5,70	3,82	-0,94	4,19	84,52	34,0	2,2	28,2	11,9	10,1	42,7	42,3	85,0	52,4	7,8	50	19
GM	4,41	3,80	-0,64	3,52	213,44	14,8	1,2	5,1	3,1	41,0	124,2	9,4	133,6	50,4	5,5	7	81
Organossolos																	
OX	5,85	3,43	-1,03	4,13	197,68	76,3	1,2	12,5	3,2	40,1	99,6	16,9	116,6	57,0	7,6	15	70
Cambissolos																	
CX	6,16	3,59	-1,08	4,36	29,20	4,6	1,2	3,3	2,0	16,2	28,3	6,5	34,8	22,7	3,1	19	72
Planossolos																	
SX	4,01	3,95	-0,58	2,94	21,62	3,0	1,3	13,4	7,8	1,5	12,1	22,4	34,6	23,9	7,4	65	6
Luvissolos																	
TC	4,27	3,87	-0,68	3,29	9,80	1,6	1,1	3,5	1,4	1,3	5,7	6,0	11,7	7,3	2,2	52	17
Chernossolos																	
MT	5,78	4,12	-1,66	3,66	57,76	19,2	2,4	82,1	20,1	1,1	33,3	104,5	137,8	105,5	6,5	76	1

pH: medido em água e em KCl 1 mol L⁻¹; ?pH = pH_{KCl} - pH_{água}; ponto de carga zero estimado pela equação PCZ = 2pH_{KCl} - pH_{água}; CO: método titulométrico; P, Ca, Mg e K: método da resina trocadora de íons; Al: extraído em cloreto de potássio; H+Al: acidez total medida em acetato de cálcio 0,5 mol L⁻¹. Fonte: SOARES (2004).

Os teores de carbono orgânico (CO) foram bastante variáveis para o conjunto de solos. Os valores determinados correlacionaram-se com a classe textural de cada solo. Os solos GM e OX foram os que apresentaram os maiores teores de CO: 213,44 e 197,68 g kg⁻¹, respectivamente. Concomitantemente, os valores mais elevados de Al e acidez total (H+Al) foram encontrados para estes solos.

Os maiores valores de CTC_t estiveram entre 85,0 e 137,8 mmol_c dm⁻³, e foram verificados para o NX, NVef, GX, GM, OX e MT. Os maiores valores de CTC_e foram verificados para o LVef, PVA-5, NX e MT. Estes solos também apresentaram os valores mais altos de V% e SB, e menores valores de m%. Os resultados de CTA variaram de 1,9 a 33,0 mmol_c kg⁻¹. Estes valores baixos em relação ao conjunto de solos analisado foram associados ao elevado teor de carbono orgânico existente em amostras superficiais coletadas sob mata, que provavelmente exerceram efeito de recobrimento dos óxidos, principais responsáveis pela manifestação da CTA.

Todos os solos apresentaram balanço negativo de cargas, representados pelos valores de Σ pH, provavelmente devido à contribuição do carbono orgânico. Para o PCZ, valores bastante distintos foram notados, estando estes entre 2,87 (PV-1) e 6,60 (LVef).

4.1.2 Ataques sulfúrico e alcalino

Para avaliar o estágio de intemperização dos solos amostrados, estabeleceu-se a relação molecular entre SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ obtendo-se os índices Ki e Kr. Em particular, o índice Ki é um demonstrativo da composição quantitativa média dos principais elementos constituintes dos minerais secundários da fração argila e pode ser interpretado de acordo com o proposto por VETTORI (1969): Ki>2,00-predominância de argila silicatada 2:1; 1,80<Ki<2,00-predominância de argila silicatada 1:1; Ki<1,8-predomínio de gibbsita; 2,00<Ki<4,00-argila silicatada 2:1-regiões temperadas e solos tropicais pouco desenvolvidos; Ki>4,00-predomínio de minerais 2:1 – regiões temperadas. RESENDE & SANTANA (1988) propuseram a seguinte interpretação para os índices Ki e Kr: Ki>0,75 e Kr>0,75: solos cauliníticos não sesquioxídicos; Ki ≤

0,75 e $K_r \leq 0,75$: solos gibbsíticos sesquioxídicos; $K_i > 0,75$ e $K_r \leq 0,75$: solos caulíníticos sesquioxídicos. O critério empregado pela EMBRAPA (1999) é menos abrangente e considera apenas o índice K_r , embora derivado de RESENDE & SANTANA (1988). Os solos são agrupados em: caulínítico: $K_r > 0,75$; ou oxídico : $K_r \leq 0,75$. Nota-se, pelas interpretações sugeridas, que os valores dos índices K_i e K_r para amostras superficiais não oferecem respaldo algum sobre a provável composição mineralógica dos solos, uma vez que, de acordo com os resultados da Tabela 5 e a interpretação sugerida por VETTORI (1969), grande parte dos solos apresentaram minerais de argila 2:1, incluindo alguns Latossolos. Com base em RESENDE & SANTANA (1988), todos os solos foram caulíníticos não sesquioxídicos ou somente caulíníticos, como propõe a EMBRAPA (1999).

A partir dos resultados obtidos (Tabela 5), ficou evidente que os Latossolos, que apresentaram os menores valores de K_i e K_r , possuem avançado grau de dessilicatização de seus minerais constituintes. Em contrapartida, os valores mais altos de K_i e K_r foram encontrados para o TC, apontando a predominância de argila do tipo 2:1 e um estágio menos intemperizado.

Tabela 5. Teores de óxidos obtidos pelo ataque sulfúrico* e alcalino e índices Ki e Kr.

Solos	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	TiO ₂	Ki	Kr
----- g kg ⁻¹ -----							
Latossolos							
LVA-1	74,2	51,4	11,6	0,1	2,7	2,5	2,5
LVA-2	42,3	32,3	18,7	0,1	3,0	2,2	2,3
LVA-3	71,5	62,1	22,3	0,1	4,6	2,0	2,1
LV-1	66,8	57,2	73,6	0,4	15,8	2,0	2,4
LV-2	147,2	211,6	120,7	0,4	9,3	1,2	1,9
LVef	127,4	201,3	299,0	2,0	44,6	1,1	2,9
LVwf	141,7	247,9	331,8	2,1	44,1	1,0	3,0
LA-1	50,1	59,7	41,8	0,2	6,8	1,4	1,7
LA-2	100,5	106,3	45,7	0,2	8,9	1,6	1,9
LAwf	124,6	222,1	192,4	0,5	30,9	1,0	2,2
Argissolos							
PVA-1	13,5	9,8	17,8	0,3	1,6	2,3	2,5
PVA-2	24,3	15,7	8,8	0,3	3,3	2,6	2,7
PVA-3	125,5	74,9	84,5	1,3	22,9	2,8	3,4
PVA-4	78,7	37,4	9,8	0,3	2,8	3,6	3,6
PVA-5	104,2	59,1	29,5	2,5	6,3	3,0	3,2
PVA-6	99,5	81,4	47,5	0,7	11,5	2,1	2,4
PV-1	25,3	14,6	6,8	0,4	3,5	2,9	3,0
PV-2	101,2	87,9	50,2	1,2	5,2	2,0	2,3
Neossolos							
RQ	24,5	17,4	11,7	0,1	1,5	2,4	2,5
RL	27,4	25,2	21,8	0,4	3,6	1,8	2,0
RR	29,5	21,7	17,7	0,6	3,7	2,3	2,4
Nitossolos							
NX	72,1	162,7	109,6	0,4	15,3	0,8	1,4
NVef	191,3	199,6	300,3	3,2	45,1	1,6	3,5
Gleissolos							
GX	233,4	178,5	70,7	1,0	9,6	2,2	2,7
GM	220,5	182,3	10,5	0,1	4,1	2,1	2,1
Organossolos							
OX	199,9	143,2	17,2	0,2	8,7	2,4	2,5
Cambissolos							
CX	124,5	109,6	29,6	0,4	9,0	1,9	2,1
Planossolos							
SX	87,5	44,5	17,9	0,9	3,2	3,3	3,5
Luvissolos							
TC	31,5	11,9	9,1	0,3	3,5	4,5	4,6
Chernossolos							
MT	236,8	151,9	252,8	3,8	44,8	2,7	4,2

* H₂SO₄ 9 mol L⁻¹ (VETTORI, 1969); Fonte: SOARES (2004).

4.1.3 Fe, Al e Mn de óxidos cristalinos e mal cristalizados

Os resultados dos teores de Fe, Al e Mn estão na Tabela 6.

Tabela 6. Teores de ferro (Fe), alumínio (Al) e manganês (Mn), obtidos após dissoluções seletivas com diferentes soluções extratoras

Solos	Fe _{DCB}	Fe _{ox}	Al _{ox}	Mn _{ox}	MnO
-----g kg ⁻¹ -----					
Latossolos					
LVA-1	19,30	1,72	0,81	0,01	0,02
LVA-2	13,59	0,85	0,49	0,01	0,04
LVA-3	21,32	1,58	1,14	0,02	0,06
LV-1	53,13	3,07	1,59	0,04	0,72
LV-2	86,58	6,36	3,97	0,16	1,63
LVef	185,16	14,87	8,61	1,14	13,08
LVwf	208,17	19,25	9,81	0,51	5,64
LA-1	19,74	1,34	0,72	0,06	0,97
LA-2	42,16	3,45	2,55	0,03	0,28
LAWf	113,32	7,68	5,45	0,12	1,19
Argissolos					
PVA-1	3,48	0,23	0,20	0,15	1,94
PVA-2	5,33	0,49	0,23	0,08	1,13
PVA-3	32,88	3,85	1,70	1,08	9,29
PVA-4	8,71	0,59	0,34	0,31	2,76
PVA-5	45,72	3,64	2,31	2,50	34,99
PVA-6	32,76	2,13	1,14	0,38	5,08
PV-1	8,45	0,82	0,26	0,09	2,00
PV-2	51,3	3,96	1,14	1,20	14,67
Neossolos					
RQ	2,97	0,33	0,22	0,00	0,05
RL	7,45	0,78	0,43	0,15	2,54
RR	11,07	0,91	0,63	0,46	6,69
Nitossolos					
NX	84,53	8,25	5,49	0,09	1,36
NVef	192,18	15,30	9,92	3,25	27,41
Gleissolos					
GX	27,55	1,74	1,41	0,06	2,72
GM	4,92	0,33	0,79	0,00	0,20
Organossolos					
OX	9,22	0,73	2,68	0,00	0,30
Cambissolos					
CX	19,26	1,63	0,79	0,00	0,08
Planossolos					
SX	18,55	2,25	1,82	0,05	3,68
Luvissolos					
TC	8,22	0,61	0,43	0,00	0,85
Chernossolos					
MT	113,3	7,19	5,09	0,26	11,95

Fonte: SOARES (2004)

Os teores de ferro cristalino (Fe_{DCB}) variaram de 2,97 à 169,0 g kg⁻¹, para o RQ e NVef, respectivamente (Tabela 6). No entanto, os maiores teores de Fe_{DCB} estiveram atrelados a solos desenvolvidos sobre basalto e diabásio.

Teores de Fe_{ox} variaram de 0,23 g kg^{-1} (PVA-1) à 19,25 g kg^{-1} (LVwf). A fração de óxidos destituídos de estrutura cristalina definida e freqüentemente denominados óxidos de ferro pouco cristalinos ou “amorfos”, são os mais reativos do solo, devido ao seu pequeno tamanho e grande superfície específica.

Teores de Al_{ox} variaram de 0,20 (PVA-1) à 9,81 g kg^{-1} (LVwf), enquanto que os teores de Mn_{ox} foram bem menores, não ultrapassando 3,25 g kg^{-1} , verificado para o NVef. Segundo CHAO (1972), a porção realmente reativa é aquela determinada pelo método da dissolução seletiva com hidrocloreto de hidroxilamina. Uma vez que a principal função da solução acidificada de hidrocloreto de hidroxilamina envolve processos de redução e de dissolução, a fração mais prontamente solúvel representa os óxidos de manganês do solo (CHAO, 1972). Esta porção é denominada de manganês facilmente redutível. Teores de MnO variaram desde 0,02 (LVA-1) a 34,99 g kg^{-1} (PVA-5) (Tabela 6).

4.1.4 Análises físicas

De acordo com a classificação proposta pela EMBRAPA (1997), o LVef, o LVwf e o NVef foram classificados como muito argilosos, o LV-2, o LAwf, o PVA-5, o PV-2, o GX, o GM e o MT como argilosos e o PVA-1 e o RQ como arenosos. Os demais solos se enquadram na classe textural média (Tabela 7).

Tabela 7. Resultados das análises de tamanho de partículas dos solos.

Solos	Areia	Silte	Argila	Textura
----- g kg ⁻¹ -----				
Latossolos				
LVA-1	779	40	181	Média
LVA-2	759	20	221	Média
LVA-3	738	60	202	Média
LV-1	718	81	201	Média
LV-2	368	102	530	Argilosa
LVef	109	207	684	Muito argilosa
LVwf	141	143	716	Muito argilosa
LA-1	738	40	222	Média
LA-2	597	60	342	Média
LAwf	407	123	470	Argilosa
Argissolos				
PVA-1	840	100	60	Arenosa
PVA-2	580	320	100	Média
PVA-3	547	206	247	Média
PVA-4	414	384	202	Média
PVA-5	186	448	366	Argilosa
PVA-6	630	123	246	Média
PV-1	558	341	100	Média
PV-2	146	427	427	Argilosa
Neossolos				
RQ	880	40	80	Arenosa
RL	512	346	142	Média
RR	597	302	101	Média
Nitossolos				
NX	473	182	345	Média
NVef	75	267	658	Muito argilosa
Gleissolos				
GX	181	287	532	Argilosa
GM	144	380	476	Argilosa
Organossolos				
OX	324	401	275	Média
Cambissolos				
CX	656	101	243	Média
Planossolos				
SX	449	347	204	Média
Luvissolos				
TC	720	240	40	Média
Chernossolos				
MT	206	251	543	Argilosa

Classe de textura segundo EMBRAPA (1997); Fonte: SOARES (2004).

4.2 Isotermas de adsorção

4.2.1 Tipos de isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção de Se para os 30 solos estão nas Figuras 1 a 5. Estas isotermas foram construídas a partir dos teores de Se adsorvidos e em solução, experimentalmente observados, para as maiores doses inicialmente adicionadas (5,0; 10,0; 25,0; 50,0; 100,0 e 250,0 mg L⁻¹).

Isotermas do tipo L foram predominantes neste estudo [(LVA-3, LV-1, LV-2 e LVef) (Figura 1), (LVwf, LA-1, LA-2 e LAwf) (Figura 2), (PVA-3, PVA-5, PVA-6 e PV-2) (Figura 3), (NX, NVef e GX) (Figura 4), (GM, OX, CX, SX e MT) (Figura 5)]. BALISTRERI & CHAO (1987) mostraram que o aumento da concentração de selenito na solução de equilíbrio resultou em incrementos decrescentes da adsorção desse ânion em goethita. Em amostras de solos tropicais (LVwf, LAw e NVef), CASAGRANDE et al. (2003) investigaram a adsorção dos ânions sulfato e fosfato com doses semelhantes às utilizadas para Se e também encontraram incrementos decrescentes da adsorção destes elementos.

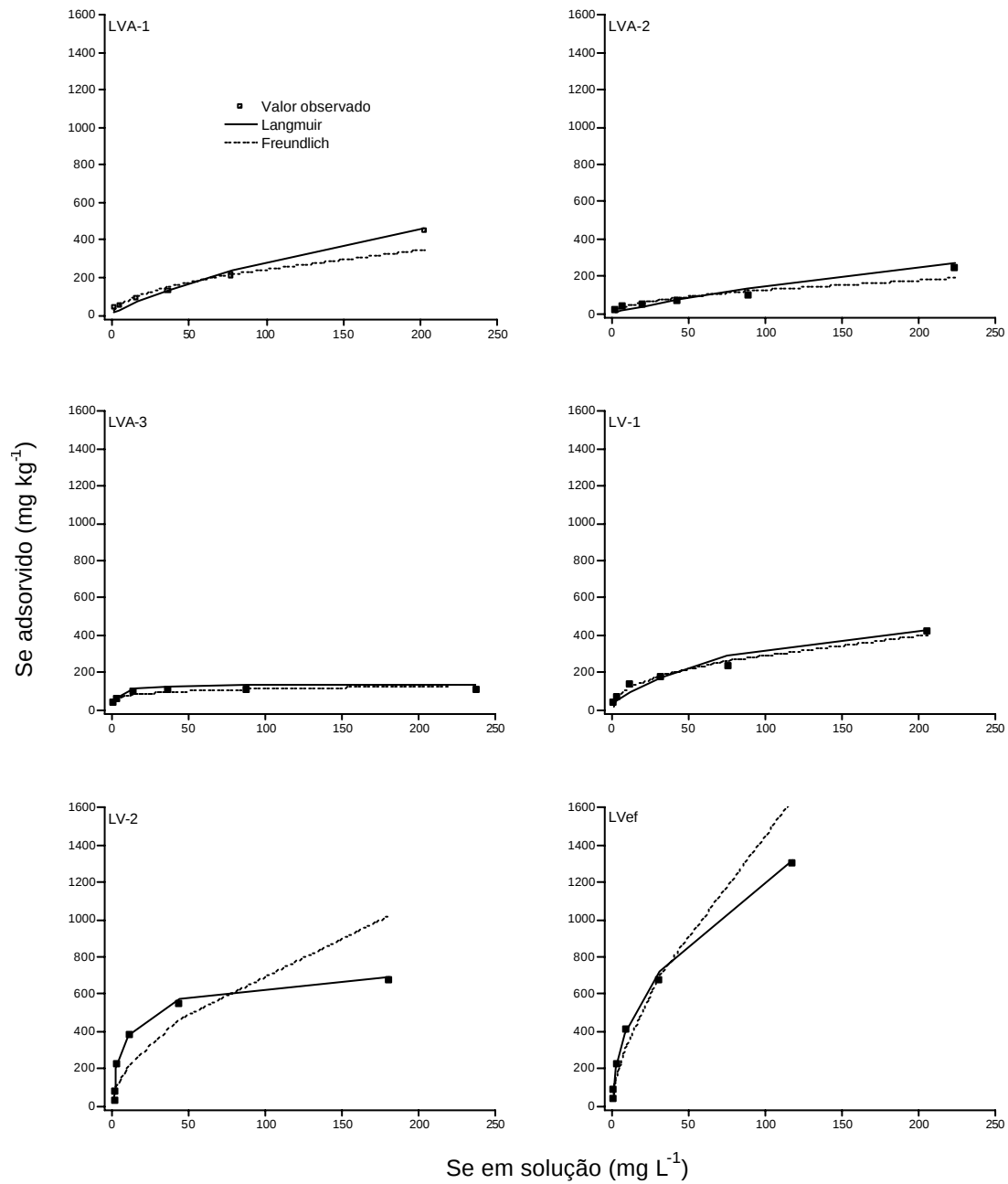


Figura 1. Isothermas de adsorção de Se para os Latossolos Vermelho-Amarelos (LVA-1, LVA-2 e LVA-3), Latossolos Vermelhos (LV-1 e LV-2) e Latossolo Vermelho Eutroférico (LVef): pontos correspondem aos resultados experimentalmente observados; linha contínua corresponde ao ajuste pelo modelo de Langmuir e linha seccionada corresponde ao ajuste pelo modelo de Freundlich.

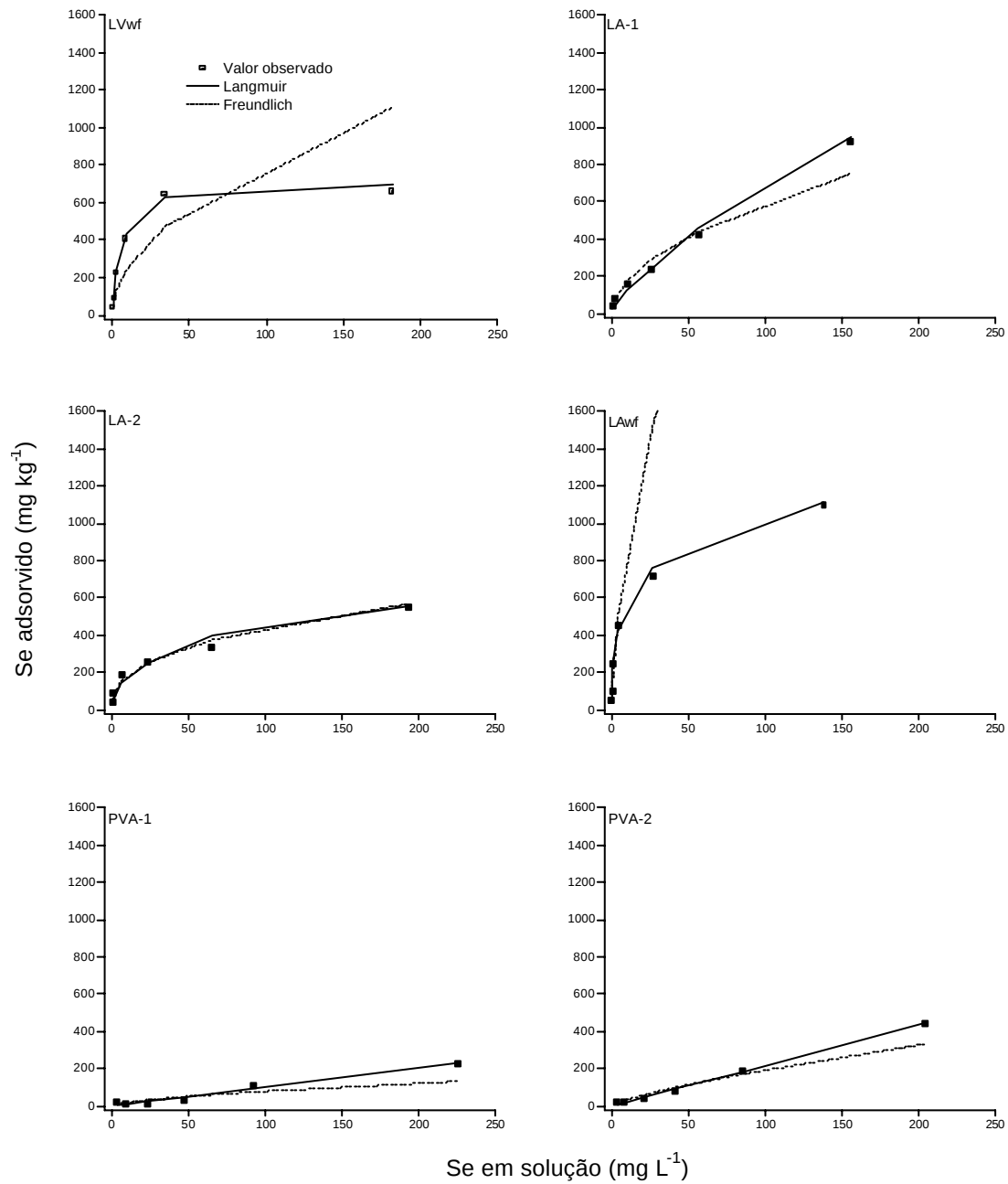


Figura 2. Isotermas de adsorção de Se para o Latossolo Vermelho Acriférico (LVwf), Latossolos Amarelos (LA-1 e LA-2), Latossolo Amarelo Acriférico (LAwf) e Argissolos Vermelho-Amarelos (PVA-1 e PVA-2): pontos correspondem aos resultados experimentalmente observados; linha contínua corresponde ao ajuste pelo modelo de Langmuir e linha seccionada corresponde ao ajuste pelo modelo de Freundlich.

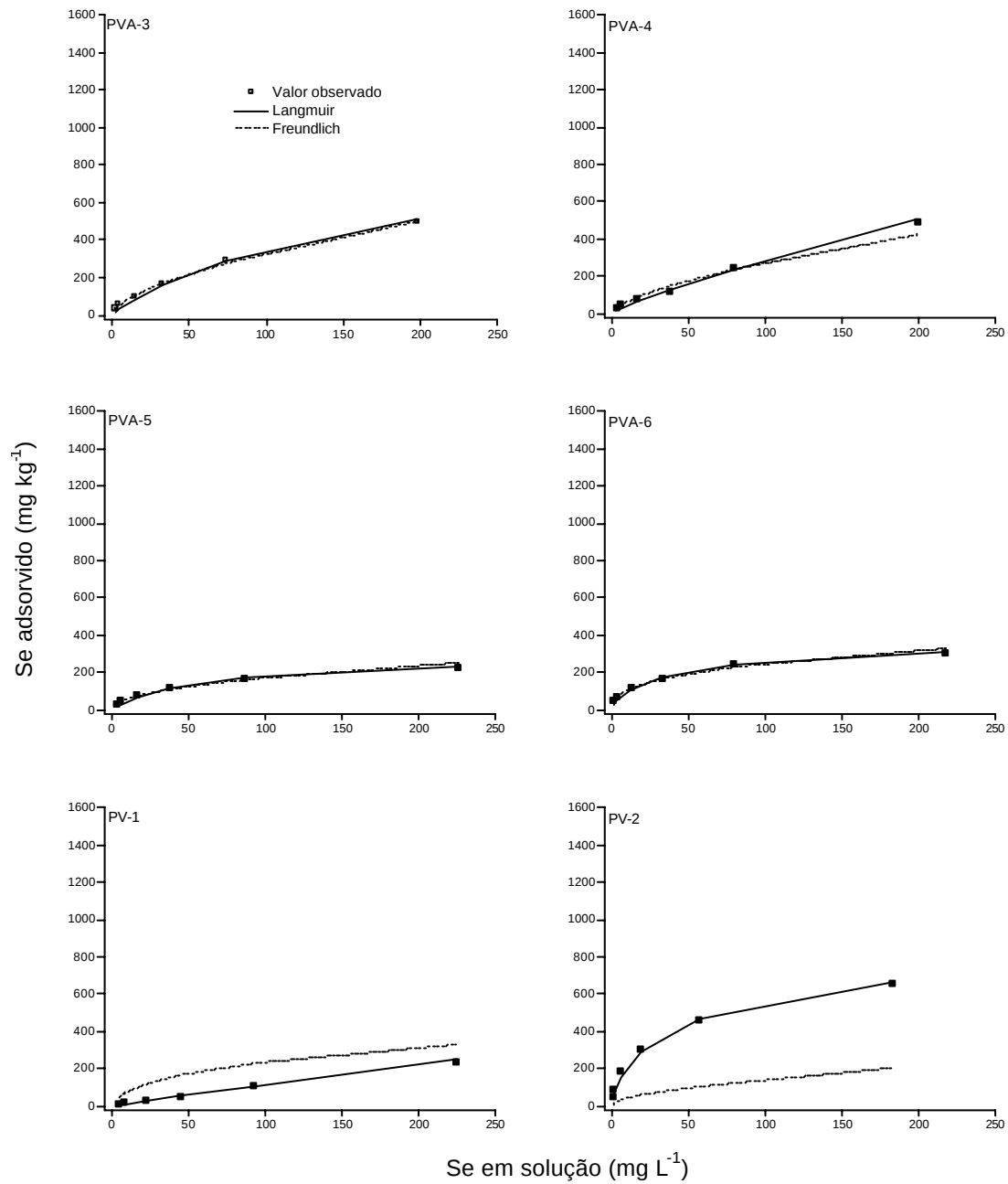


Figura 3. Isotermas de adsorção de Se para os Argissolos Vermelho-Amarelos (PVA-3, PVA-4, PVA-5 e PVA-6) e Argissolos Vermelhos (PV-1 e PV-2): pontos correspondem aos resultados experimentalmente observados; linha contínua corresponde ao ajuste pelo modelo de Langmuir e linha seccionada corresponde ao ajuste pelo modelo de Freundlich.

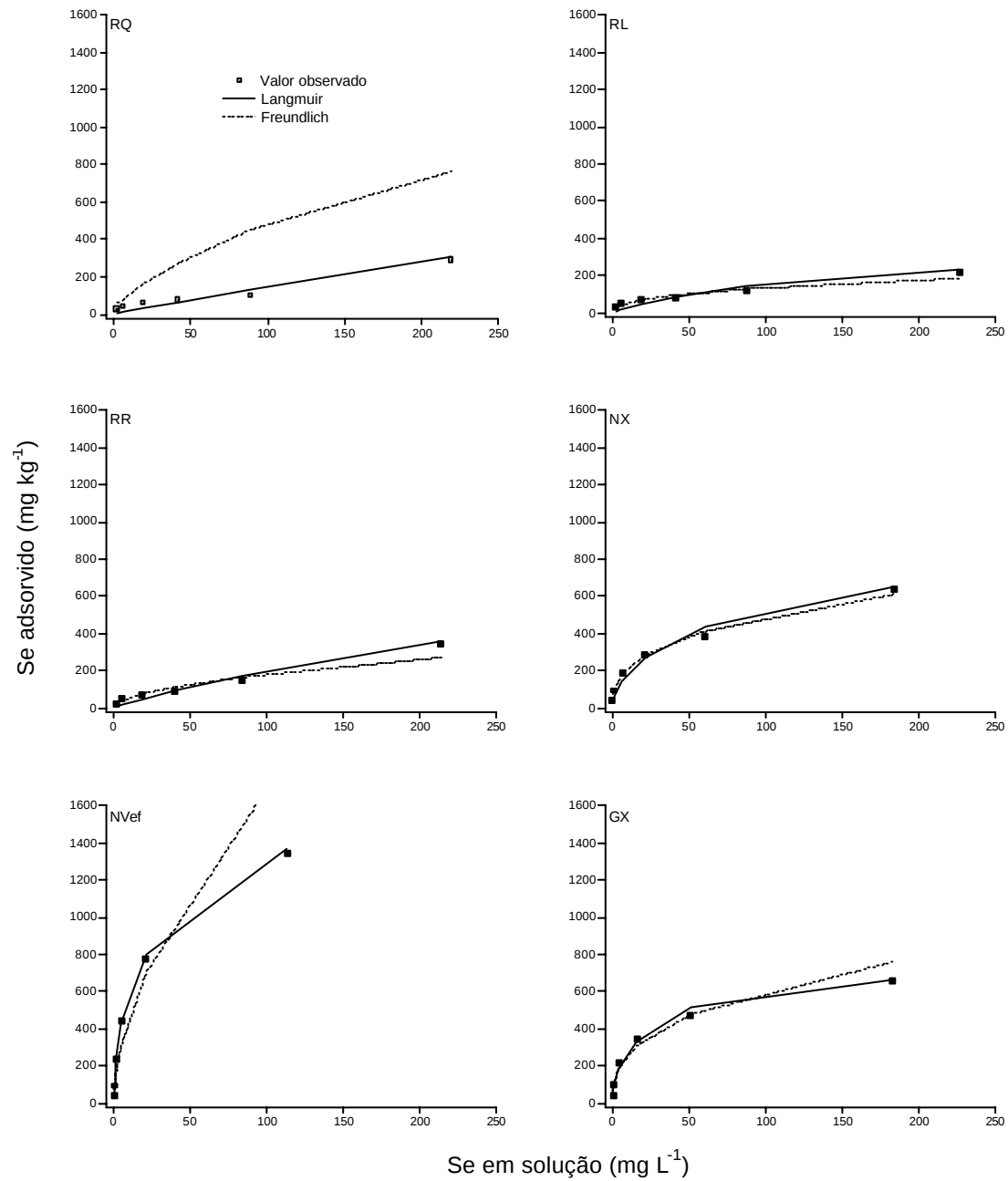


Figura 4. Isotermas de adsorção de Se para o Neossolo Quartzarênico (RQ), Neossolo Litólico (RL), Neossolo Regolítico (RR), Nitossolo Háplico (NX), Nitossolo Vermelho Eutroférico (NVef) e Gleissolo Háplico (GX): pontos correspondem aos resultados experimentalmente observados; linha contínua corresponde ao ajuste pelo modelo de Langmuir e linha seccionada corresponde ao ajuste pelo modelo de Freundlich.

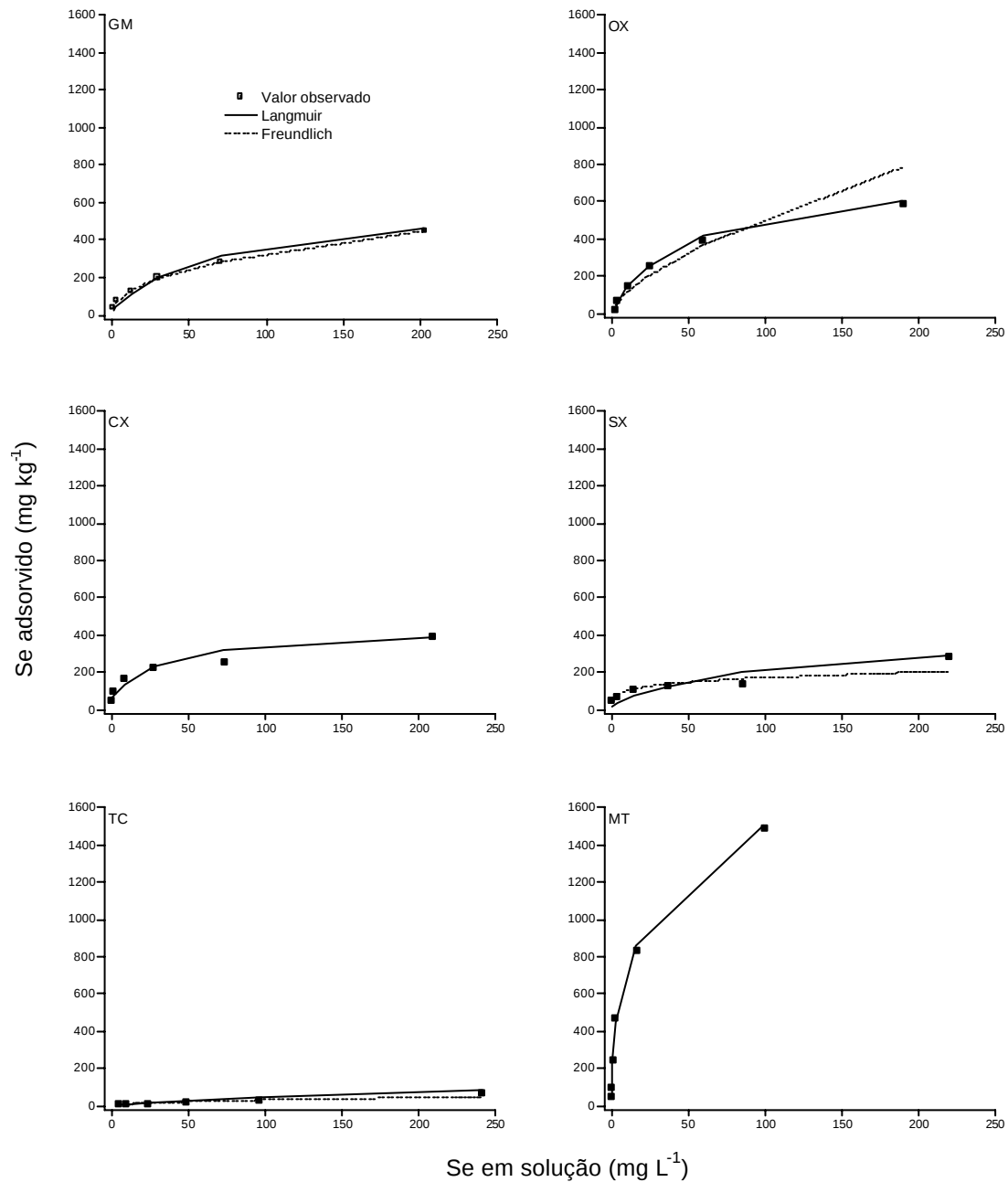


Figura 5. Isotermas de adsorção de Se para o Gleissolo Melânico (GM), Organossolo Háplico (OX), Cambissolo Háplico (CX), Planossolo Háplico (SX), Luvissolo Crômico (TC) e Chernossolo Argilúvico (MT): pontos correspondem aos resultados experimentalmente observados; linha contínua corresponde ao ajuste pelo modelo de Langmuir e linha seccionada corresponde ao ajuste pelo modelo de Freundlich.

O formato tipo L da isoterma é muito freqüente em estudos de adsorção e indica que, com o aumento da dose adicionada, os sítios mais ativos para a adsorção de Se são ocupados (SPOSITO, 1989; FONTES & ALLEONI, 2006). Com a diminuição da quantidade de sítios, a reação de adsorção vai se tornando mais difícil de ocorrer, ocasionando a diminuição da inclinação da curva (Figura 1). Após a saturação dos sítios mais ativos, mecanismos não preferenciais podem ter atuado no processo de adsorção. A provável existência de dois mecanismos de adsorção foi notada por DHILLON & DHILLON (1999), ao avaliarem a adsorção de selenito em 8 solos seleníferos da Índia.

Isotermas do tipo C foram observadas para os solos LVA-1 e LVA-2 (Figura 1), PVA-1 e PVA-2 (Figura 2), PVA-4 e PV-1 (Figura 3), RQ, RL e RR (Figura 4) e para o TC (Figura 5). Utilizando doses muito menores do que as usadas para Se, SOARES et al. (2005) encontraram isotermas do tipo C descrevendo a adsorção de boro em amostras de três solos tropicais (Latossolo Vermelho, Latossolo Amarelo e Nitossolo Vermelho).

As maiores inclinações iniciais nas curvas de adsorção foram verificadas para o L_{Vef} (Figura 1), o N_{Vef} (Figura 4) e para o MT (Figura 5). Esses solos, além dos altos teores de carbono orgânico, possuem elevados teores de argila (Tabela 7), o que conferiu maior superfície específica para reações de adsorção de Se. Argilominerais podem contribuir com cargas elétricas permanentes e variáveis, ao contrário da matéria orgânica, que apresenta apenas cargas variáveis. Além dos altos teores de CO e argila, o L_{Vef} e o N_{Vef}, apresentaram elevados teores de manganês facilmente redutíveis (Tabela 6). Estudos envolvendo a adsorção de crômio (Cr) em Latossolos enfatizaram que em solos com altos teores de manganês facilmente redutíveis há uma lenta oxidação das espécies de crômio (ALCÂNTARA & CAMARGO, 2001). Não há trabalhos em sistemas heterogêneos, como em solos, com relatos da interação entre selênio e óxidos de manganês. No entanto, cabe ressaltar que se o íon selenito sofrer oxidação no solo, conseqüentemente o risco de poluição ambiental será aumentado, uma vez que selenito é oxidado a selenato, que é a espécie de Se mais móvel e tóxica no solo (SINGH et al., 1981).

4.2.2 Parâmetros obtidos a partir dos modelos de Langmuir e Freundlich

O ajuste dos resultados experimentais pelos modelos de Freundlich e Langmuir estão mostrados nas Figuras 1 à 5, e os parâmetros quantitativos da reação de adsorção estão na Tabela 8. Com base na observação dos coeficientes de determinação obtidos para o ajuste das equações de Langmuir ($R^2 > 0,99$) e Freundlich ($0,68 < R^2 < 0,99$), verificou-se que ambas as equações apresentaram-se capazes de descrever a adsorção de Se nos solos estudados (Tabela 8). Todavia, o ajuste de Langmuir foi considerado mais adequado, devido à melhor aderência dos resultados experimentais ao modelo (Figuras 1 à 5).

Em amostras de solos tropicais, GOH & LIM (2004) verificaram que a adsorção de selenito foi melhor descrita pelo modelo de Langmuir, enquanto a adsorção de selenato foi melhor descrita pelo modelo de Freundlich.

A adsorção máxima de Se, estimada a partir do parâmetro $Ads_{m\acute{a}x}$ de Langmuir, variou de 134,53 (LVA-3) a 14019,04 $mg\ kg^{-1}$ (PVA-2) (Tabela 8). Os menores valores de $Ads_{m\acute{a}x}$ estão de acordo com a literatura (SINGH et al., 1981; DHILLON & DHILLON, 1999), mas os altos valores de $Ads_{m\acute{a}x}$ encontrados, são atípicos. Trabalhando com 8 solos seleníferos da Índia e utilizando doses que variaram de 1 à 100 $\mu g\ mL^{-1}$ de selenito, DHILLON & DHILLON (1999) encontraram valores de $Ads_{m\acute{a}x}$ de Se que variaram de 109,17 à 460,83 $mg\ kg^{-1}$, na faixa de reação alcalina, e de 161,29 à 454,55 $mg\ kg^{-1}$, na faixa de reação ácida. Segundo estes autores, a elevada capacidade de adsorção de Se apresentada por solos alcalinos resultou da presença de elevados teores de óxidos de ferro mal cristalizados. SINGH et al. (1981) estudaram a adsorção de Se em cinco solos com diferentes atributos e encontraram valores de $Ads_{m\acute{a}x}$ que variaram de 68,0 $mg\ kg^{-1}$, em solo orgânico, à 242,5 $mg\ kg^{-1}$, em solo salino. Estudando a adsorção de Se em solos seleníferos e não-seleníferos da Índia, DHILLON & DHILLON (2000) encontraram valores de $Ads_{m\acute{a}x}$ que variaram de 270,0 à 461,0 $mg\ kg^{-1}$. Os solos LVec, LAwf, PV-2, NVec e MT também apresentaram valores altos de $Ads_{m\acute{a}x}$ (Tabela 8). Esses resultados já eram esperados, uma vez que as isotermas destes solos apresentaram grande inclinação inicial (Figuras 1 a 5). Provavelmente a textura

argilosa destes solos tenha influenciado estes valores (Tabela 7). MOREIRA et al. (2006), estudando a adsorção de fósforo em quatro solos do Ceará (RQ, PVA, CX e LVA), atribuíram ao elevado teor de óxidos de ferro (total, livre e amorfo) o mais alto valor de $Ads_{máx}$ ($344,8 \text{ mg kg}^{-1}$) obtido para o Cambissolo Háplico.

Ao se avaliar os valores médios calculados para a $Ads_{máx}$ e para o $LogAds_{máx}$, observou-se que estes foram, respectivamente, 95 e 2% maiores que aqueles em que se desprezou os valores considerados influentes, tidos como *outliers* (Tabela 8). Embora os valores logaritmizados de $Ads_{máx}$ tenham estado mais próximo de uma distribuição considerada normal (Apêndice, Figura 3), seus valores se destinam apenas à geração de modelos de regressão, pois restringem muito a noção de capacidade de adsorção dos solos.

Apesar da exclusão dos valores periféricos para a $Ads_{máx}$, o valor da média aritmética ($976,3 \text{ mg kg}^{-1}$) pareceu ainda influenciado por valores extremos, haja visto a diferença entre este valor e o da mediana, igual a $180,46 \text{ mg kg}^{-1}$ (Tabela 8). Para amostras superficiais de dezessete solos do Brasil, VALLADARES et al. (2003) encontraram valor médio de $Ads_{máx}$ de 848 mg kg^{-1} . Os maiores valores de $Ads_{máx}$ não foram verificados para aqueles solos com elevados teores de carbono orgânico (Tabela 4).

Os valores encontrados para K_L estão de acordo com a literatura (DHILLON & DHILLON, 1999; DHILLON & DHILLON, 2000). Valores elevados de K_L apontaram o LVA-3 e o LVwf como os solos de maior afinidade por Se (Tabela 8). Valores de K_L encontrados por SOARES et al. (2005), para borato, sugeriram que o ânion foi mais adsorvido nas amostras de solos obtidas dos horizontes subsuperficiais, nos quais a matéria orgânica tem menor influência. Conforme PARFITT (1978), ânions possuem maior afinidade por superfícies oxídicas. Oxihidróxidos amorfos de Fe [Fe_{ox} (Tabela 6)] têm maior afinidade por Se do que óxidos de manganês [MnO (Tabela 6)] (BALISTRIERI & CHAO, 1990).

Tabela 8. Parâmetros quantitativos da adsorção de Se obtidos do ajuste das isotermas de Langmuir e Freundlich.

Parâmetros	Freundlich			Langmuir			
Solos	K_f $L\ kg^{-1}$	n	R^2	$Ads_{m\acute{a}x}$ $mg\ kg^{-1}$	$LogAds_{m\acute{a}x}$	K_L $L\ kg^{-1}$	R^2
Latossolos							
LVA-1	26,17	0,49	0,96	1070,87	3,03	0,004	0,99
LVA-2	13,68	0,49	0,95	787,28	2,90	0,002	0,99
LVA-3	52,13	0,17	0,87	134,53	2,13	0,326	0,99
LV-1	43,29	0,41	0,99	586,00	2,77	0,014	0,99
LV-2	56,49	0,58	0,70	736,30	2,87	0,085	0,99
LVef	77,86	0,64	0,93	1786,80	3,25	0,024	0,99
LVwf	77,48	0,51	0,77	713,41	2,85	0,214	0,99
LA-1	52,24	0,53	0,98	2245,80	3,35	0,005	0,99
LA-2	75,47	0,38	0,96	670,67	2,83	0,024	0,99
LAwf	180,12	0,42	0,89	1239,16	3,09	0,065	0,99
Argissolos							
PVA-1	4,63	0,62	0,67	10663,13	4,03	0,000	0,99
PVA-2	5,92	0,76	0,93	14019,04	4,15	0,000	0,99
PVA-3	21,43	0,59	0,99	944,12	2,98	0,006	0,99
PVA-4	15,34	0,63	0,98	2191,94	3,34	0,002	0,99
PVA-5	20,14	0,47	0,98	287,69	2,46	0,017	0,99
PVA-6	48,05	0,36	0,99	360,16	2,56	0,028	0,99
PV-1	3,57	0,75	0,98	6795,07	3,83	0,000	0,99
PV-2	73,45	0,45	0,97	804,54	2,91	0,027	0,99
Neossolos							
RQ	13,58	0,50	0,93	2428,89	3,39	0,001	0,99
RL	21,82	0,39	0,97	351,27	2,55	0,008	0,99
RR	16,42	0,52	0,96	1040,92	3,02	0,002	0,99
Nitossolos							
NX	96,92	0,35	0,99	816,49	2,91	0,021	0,99
NVef	118,47	0,58	0,91	1613,03	3,21	0,049	0,99
Gleissolos							
GX	111,98	0,37	0,96	739,63	2,87	0,049	0,99
GM	44,70	0,43	0,99	604,56	2,78	0,016	0,99
Organossolos							
OX	25,13	0,66	0,91	755,84	2,88	0,021	0,99
Cambissolos							
CX	-	-	-	427,44	2,63	0,043	0,99
Planossolos							
SX	62,71	0,22	0,89	401,63	2,60	0,012	0,99
Luvissolos							
TC	3,06	0,51	0,94	305,96	2,49	0,002	0,99
Chernossolos							
MT	-	-	-	1722,14	3,24	0,072	0,99
Média	48,65	0,49		1908,15	3,00	0,04	
⁽²⁾ sem outliers	46,16	0,45		976,27	2,92	0,04	
⁽³⁾ mediana	44,00	0,49		795,91	2,90	0,02	

¹média de todos os solos; ²média desconsiderando os valores excessivamente influentes; ³mediana de todos os solos; valores em negrito e itálico foram considerados influentes e não foram considerados nos modelos de regressão

Na ausência de evidências consistentes sobre a natureza dos mecanismos de adsorção, os coeficientes K_f e n fornecidos pela equação exponencial não-linear de Freundlich são considerados os melhores parâmetros descritivos (BUCHTER et al., 1989). Segundo ALCÂNTARA & CAMARGO (2001), a utilização do coeficiente de adsorção K_f permite identificar a capacidade de um solo em reter determinado soluto, possibilitando a estimativa da extensão de seu movimento na fase líquida. Assim sendo, quanto maior a capacidade adsorviva de um solo, maior o K_f .

O LAwf e o N_{Vef} apresentaram elevados valores de K_f , além de grande potencial adsorvivo, ratificando o comportamento de suas curvas e os resultados anteriormente descritos por meio da $Ads_{máx}$.

O ajuste dos resultados experimentais ao modelo de Freundlich superestimou a capacidade adsorviva dos solos com altos teores de CO (Tabela 4), como pode ser observado por meio de suas isotermas (Figuras 1 à 5), muito mais linearizadas e com inclinação maior que aquelas ajustadas pelo modelo de Langmuir.

Já o coeficiente n (Tabela 8) da equação exponencial de Freundlich indicou a intensidade com que o Se foi adsorvido. Embora o fenômeno de adsorção de Se pelos solos tenha sido bem descrito por isotermas do tipo L e tipo C, as concentrações inicialmente empregadas parecem ter sido excessivas, pois as isotermas apresentaram curvatura logo nas primeiras doses ($> 0,5 \text{ mg L}^{-1}$) para a maioria dos solos, o que pôde ser confirmado por valores de n inferiores a 1 (Tabela 8). Utilizando doses de Se que variaram de $0,01$ à 100 mg L^{-1} , BUCHTER et al. (1989) encontraram valor de n igual a 0,98 por meio da equação de Freundlich. Os baixos valores de n encontrados nesse estudo sugeriram que o processo de adsorção de Se ocorreu em diferentes níveis de energia. Além disso, desvios da linearidade, identificados por valores de n diferentes de 1, provavelmente descreveram situações em que os sítios mais ativos da superfície sólida tornaram-se ocupados, dificultando a adsorção adicional, ou à mesma taxa, do Se em solução (BUCHTER et al., 1989; SPOSITO, 1989). O parâmetro n de Freundlich é tido por SPOSITO (1980) como uma medida da heterogeneidade dos sítios de adsorção de superfícies adsorventes. Os valores de n e K_L , assim como K_f e $Ads_{máx}$, obtidos por equações diferentes, indicam a mesma propriedade, e por isso, foram

comparados entre si. No entanto, nenhuma coerência foi notada entre os pares de parâmetros.

4.3 Coeficientes de distribuição sólido-solução (K_d e K_{oc})

Variações de duas ordens de magnitude foram observadas para os valores de K_d e K_{oc} obtidos para Se (Tabela 9). Os menores valores de K_d foram observados para os solos com baixos teores de argila e carbono orgânico (Tabelas 7 e 4), tais como os Argissolos Vermelho-Amarelos PVA-1 ($K_d=5,07 \text{ L Kg}^{-1}$) e PVA-2 ($K_d=6,87 \text{ L Kg}^{-1}$). O Luvissole Crômico, mesmo apresentando elevado valor de K_i e K_r (Tabela 5), apresentou baixo valor de K_d . GISSEL-NIELSEN et al. (1984) e NEAL (1995) relataram que a adsorção de selenito por solos ricos em minerais de grade 2:1 é menor que nos solos mais intemperizados. Esse fato indica que o aspecto qualitativo da fração argila é tão importante quanto o aspecto quantitativo.

Os valores mais altos de K_d foram obtidos para o LV-2 e para o GX e foram considerados periféricos (Apêndice, Figura 1). Para íons fortemente retidos por solos, assim como o selenito, eram esperados valores maiores de K_d . No entanto, o limite inferior da faixa de variação dos valores de K_d está bem próximo daqueles compilados por SAUVÉ et al. (2000). Porém, os valores máximos relatados por estes autores são, em geral, três ordens de magnitude superiores aos valores mais elevados de K_d determinados para Se.

Tabela 9. Valores absolutos e logaritmizados de coeficientes de distribuição (K_d e K_{oc}) de Se.

Solos	K_d	$\text{Log}K_d$	K_{oc}	$\text{Log}K_{oc}$
----- L kg ⁻¹ -----				
Latossolos				
LVA-1	24,90	1,40	2012,93	3,30
LVA-2	18,58	1,27	620,78	2,79
LVA-3	77,97	1,89	4739,82	3,68
LV-1	82,04	1,91	4226,69	3,63
LV-2	736,70	2,87	19351,20	4,29
LVef	100,28	2,00	1048,84	3,02
LVwf	410,72	2,61	6091,06	3,78
LA-1	67,45	1,83	1738,40	3,24
LA-2	330,98	2,52	16433,96	4,22
LAWf	520,27	2,72	13032,82	4,12
Argissolos				
PVA-1	5,07	0,71	761,26	2,88
PVA-2	6,87	0,84	906,33	2,96
PVA-3	68,88	1,84	1873,78	3,27
PVA-4	61,42	1,79	3427,46	3,53
PVA-5	54,97	1,74	1340,08	3,13
PVA-6	130,27	2,11	3561,24	3,55
PV-1	18,55	1,27	2711,99	3,43
PV-2	76,96	1,89	1811,25	3,26
Neossolos				
RQ	24,18	1,38	2516,13	3,40
RL	25,84	1,41	985,13	2,99
RR	15,76	1,20	1015,46	3,01
Nitossolos				
NX	270,84	2,43	4984,17	3,70
NVef	92,67	1,97	1412,65	3,15
Gleissolos				
GX	759,40	2,88	8984,86	3,95
GM	109,12	2,04	511,24	2,71
Organossolos				
OX	67,80	1,83	342,98	2,54
Cambissolos				
CX	86,04	1,93	2946,58	3,47
Planossolos				
SX	370,91	2,57	17155,87	4,23
Luvissolos				
TC	16,44	1,22	1677,55	3,22
Chernossolos				
MT	511,21	2,71	8850,59	3,95
Média ⁽¹⁾ n=30	171,44	1,89	4569,10	3,41
⁽²⁾ sem outliers	133,46	1,89	2926,88	3,47
⁽³⁾ mediana	77,47	1,89	2264,53	3,35

¹média de todos os solos; ²média desconsiderando os valores excessivamente influentes; ³mediana de todos os solos; valores em negrito e itálico foram considerados influentes e não foram considerados nos modelos de regressão

Informações à respeito de coeficientes de distribuição de Se entre as fases sólida-líquida são extremamente escassas. NAKAMARU et al. (2005) encontraram uma

ampla faixa de variação de valores de K_d para Se (12 a 10601 L kg⁻¹) ao estudarem um conjunto de 58 solos agricultáveis do Japão, pertencentes principalmente às Ordens dos Andisols, Inceptisols e Ultisols, para os quais reportaram um valor médio de $K_d=3151$ L kg⁻¹. A ampla revisão apresentada por SAUVÉ et al. (2000) mostrou um valor de K_d (mediana de n=63) para Se de 15 L kg⁻¹. GERRITSE et al. (1982) encontraram valores de K_d da ordem de 14,9 e 5,91 L kg⁻¹, para solos isentos e sob aplicação de lodo de esgoto, respectivamente. Estudando Se em solos seleníferos da Índia, DHILLON & DHILLON (1999) encontraram valores de K_d que variaram de 1,0 à 110,9 L kg⁻¹, para solos alcalinos, e de 1,3 à 570,2 L kg⁻¹, para solos de reação ácida. Essa enorme variação dos resultados pode ser atribuída, além das diferenças ambientais, ao protocolo experimental de cada trabalho.

As amostras do GM e do OX, embora tenham apresentado os mais elevados teores de CO (Tabela 4), exibiram os menores valores de K_{oc} (511,24 e 342,98 L Kg⁻¹, respectivamente) (Tabela 9). Os maiores valores de K_{oc} foram encontrados para o LV-2 (19351,2 L kg⁻¹), o LA-2 (16433,9 L kg⁻¹), o LAwf (13032,8 L kg⁻¹) e o SX (17155,9 L kg⁻¹) (Tabela 9). No entanto, estes valores foram considerados periféricos (Apêndice, Figura 2).

Ao se avaliarem os valores médios calculados para o conjunto de resultados, observou-se que os valores de K_d e K_{oc} foram 22 e 36% inferiores aqueles em que não se desprezou os valores considerados influentes, ou seja, sem *outliers* (Tabela 9). Mesmo após a exclusão dos valores periféricos, os valores da média aritmética (133,5 e 2926,9 L kg⁻¹, para K_d e K_{oc} , respectivamente) pareceram ainda influenciados por valores extremos, haja vista as diferenças entre estes valores e os valores da mediana (77,5 e 2264,5 L kg⁻¹, para K_d e K_{oc} , respectivamente).

Valores logaritmizados de K_d e K_{oc} são mais utilizados na literatura, provavelmente em virtude de sua distribuição estar próxima daquela considerada normal (Apêndice, Figuras 1 e 2). Os valores de $\log K_d$ e $\log K_{oc}$ (Tabela 9) aparentemente são menos heterogêneos. A diferença entre os valores médios e os da mediana foram menores após a transformação logarítmica dos resultados (Tabela 9). Os valores da mediana obtidos para os dados de K_d logaritmizados estão bem próximos

daqueles divulgados por BUCHTER et al. (1989), CROMMENTUIJN et al. (1997), AMBROSE (1999) e SAUVÉ et al. (2000).

SINGH et al. (1981) avaliaram a adsorção de selenito em 5 solos da Índia e encontraram valores logaritmizados de K_d que variaram de 0,75 a 1,66 L kg⁻¹. YLÂRANTA (1983) avaliou a adsorção de selenato e selenito em 3 solos com valores de pH próximos de 5,0. O autor encontrou valores logaritmizados de K_d da ordem de 1,18 L kg⁻¹ (solo turfoso) e 2,08 L kg⁻¹ (solo argiloso).

Considerando que os valores de K_d de Se obtidos por SAUVÉ et al. (2000) estejam superestimados, por terem sido obtidos de uma relação que considera teores totais, admite-se que seu uso pode acarretar estimativas inadequadas sobre a geodisponibilidade do contaminante, que pode estar se movimentando no solo a taxas mais elevadas do que as previstas. Levando-se em conta que os resultados de SAUVÉ et al. (2000) foram compilados de 70 estudos, todos empregando teores totais, pode-se considerar que muitas bases de dados utilizadas por agências ambientais contêm valores inadequados de K_d . Outro estudo frequentemente consultado por agências de proteção ambiental (CROMMENTUIJN et al., 1997; EPA, 1999) é o de BUCHTER et al. (1989). Os valores de coeficientes de distribuição a que se referem BUCHTER et al. (1989) são, na verdade, valores do coeficiente de Freundlich (K_f), uma vez que foram gerados a partir de equações não-lineares, com coeficientes n bastante diferentes de 1.

O uso de valores de K_f substituindo valores de K_d é um procedimento equivocado, já que K_f pode ser uma subestimação de K_d , como mostrado na Figura 6 para a adsorção de Se. O acúmulo de pontos fora da linha simétrica 1:1 mostra que, numericamente, K_d e K_f não são correspondentes (Figura 6).

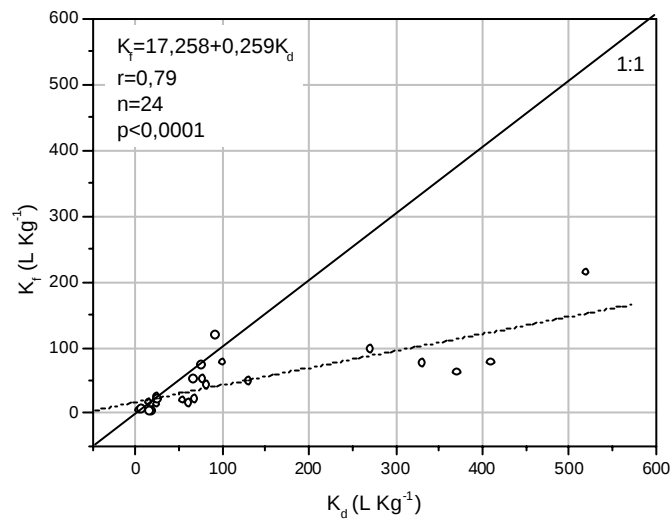


Figura 6. Correlação entre os valores de coeficientes de Freundlich (K_f) e coeficientes de distribuição (K_d); linha contínua corresponde a relação simétrica 1:1; linha seccionada corresponde a correlação linear entre os resultados.

A não correspondência entre os valores de K_d e K_{oc} também foi identificada neste trabalho (Figura 7).

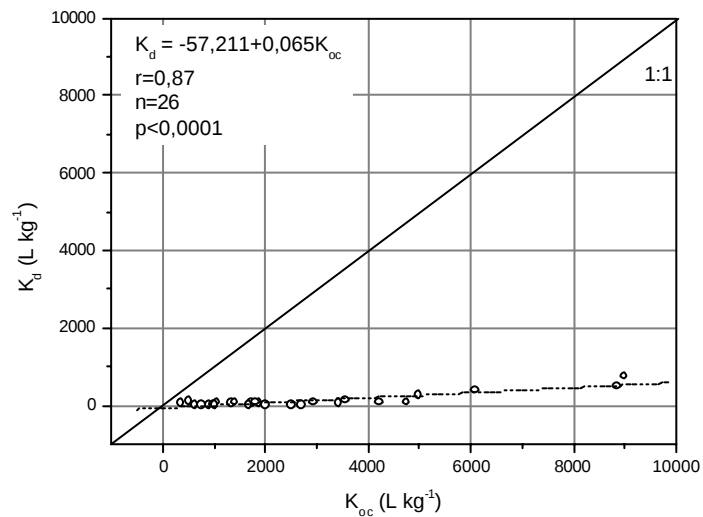


Figura 7. Correlação entre os valores de coeficientes de distribuição K_d e K_{oc} sem outliers; linha contínua corresponde a relação simétrica 1:1; linha seccionada corresponde a correlação linear entre os resultados.

Os valores de K_{oc} foram de 1 a 4 ordens de magnitude maiores do que os valores de K_d (Tabela 9).

4.4 Análise exploratória dos dados

As medidas estatísticas para todos os atributos dos solos estão contidas no Apêndice, Tabela 1. Foram selecionados como variáveis independentes os seguintes atributos dos solos: teor de argila, pH medido em água (pH_{H_2O}), pH medido em cloreto de potássio (pH_{KCl}), capacidade de troca catiônica total obtida pelo método indireto (CTC_t), capacidade de troca catiônica efetiva obtida pelo método indireto (CTC_e), capacidade de troca aniônica (CTA) obtida pelo método direto, teor de carbono orgânico (CO), teores de óxidos de Fe cristalinos (Fe_{DCB}), teores de óxidos de Fe, Al e Mn (Fe_{ox} , Al_{ox} e Mn_{ox}) mal cristalizados e a fração facilmente redutível dos óxidos de Mn (MnO). A escolha foi justificada pela grande influência destes atributos nos fenômenos de adsorção de Se. A distribuição dos dados relativos à maioria destas variáveis, quando foram considerados todos os solos ($n=30$), não apresentou um comportamento muito próximo da distribuição normal teórica, assim como os resultados das variáveis dependentes referentes aos valores de K_d e K_{oc} de Se. A análise de variância no ambiente SAS LAB (SAS INSTITUTE, 1993), com base em todos os resultados, apontou para algumas violações das suposições requeridas (distribuição normal dos resultados e inexistência de valores periféricos) e sugeriu ou a transformação logarítmica dos resultados ou a eliminação de observações influentes (Apêndice, Figuras 1 a 13).

4.5 Correlações lineares simples

Conforme explicado no item 4.4, a partir da análise estatística realizada no SAS LAB (SAS INSTITUTE, 1993), algumas violações das suposições requeridas foram

identificadas. Por esse motivo, além dos dados absolutos, dados logaritmizados também foram usados na análise de correlação linear (Tabela 10).

Algumas das variáveis independentes não apresentaram correlação estatisticamente significativa ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$, pH_{KCl} , Mn_{ox} e MnO). A opção pela transformação dos resultados para a forma logarítmica proporcionou não apenas uma distribuição normal (Apêndice, Figuras 1 a 5) dos valores de adsorção e dos atributos do solo, mas também uma melhor correlação entre as variáveis dependentes e independentes.

Como o objetivo desse estudo foi avaliar a adsorção de um elemento cujas espécies químicas predominantes são as aniônicas, esperava-se que a CTA exibisse maior participação na explicação dos parâmetros de adsorção, assim como o pH. Valores logaritmizados da CTA se correlacionaram positivamente com os valores logaritmizados de K_d e K_f . Mesmo que a formação de complexos de esfera-interna seja considerado o mecanismo predominante na adsorção de ânions (PARFITT, 1978), incluindo o Se, a correlação entre $\log K_d$ e $\log \text{CTA}$ foi um indicativo de que a formação de complexos de esfera-externa, por meio de mecanismos de adsorção eletrostática, também é passível de ocorrência, explicando o efeito acumulativo de espécies aniônicas em solos nos quais as superfícies apresentam predomínio de cargas positivas, como é o caso dos Latossolos na faixa de reação ácida.

O coeficiente de distribuição K_d e o coeficiente de Freundlich K_f , foram os parâmetros de adsorção que exibiram maior número de correlações simples (Tabela 10). Por outro lado, o parâmetro n não apresentou correlação significativa com os atributos do solo. No geral, os teores de argila e de Fe_{DCB} foram os atributos que mais se correlacionaram com as variáveis dependentes. CHRISTENSEN et al. (1989) também encontraram correlação altamente significativa entre concentrações de Se e os teores de óxidos de ferro cristalinos.

Tabela 10. Coeficiente de correlação de Pearson entre atributos dos solos e os parâmetros de adsorção de Se.

Parâmetros de adsorção	Atributos do solo											
	Argila	Log argila	pH _{H2O}	pH _{KCl}	CTC _i	Log CTC _i	CTC _e	Log CTC _e	CTA	Log CTA	CO	Log CO
K _d	0.59 ^{***}	0.57 ^{***}	-0.16 ^{ns}	-0.23 ^{ns}	0.36 ^{ns}	0.41 ^{***}	0.28 ^{ns}	0.30 ^{ns}	0.15 ^{ns}	0.27 ^{ns}	0.14 ^{ns}	0.36 ^{ns}
LogK _d	0.72 ^{***}	0.79 ^{***}	-0.08 ^{ns}	-0.08 ^{ns}	0.53 ^{***}	0.66 ^{***}	0.46 ^{***}	0.55 ^{***}	0.32 ^{ns}	0.48 ^{***}	0.31 ^{ns}	0.60 ^{***}
K _{oc}	0.30 ^{ns}	0.34 ^{ns}	-0.19 ^{ns}	-0.31 ^{ns}	0.01 ^{ns}	0.11 ^{ns}	-0.04 ^{ns}	0.01 ^{ns}	0.02 ^{ns}	0.08 ^{ns}	-0.14 ^{ns}	0.03 ^{ns}
LogK _{oc}	0.28 ^{ns}	0.32 ^{ns}	-0.09 ^{ns}	-0.20 ^{ns}	-0.06 ^{ns}	0.06 ^{ns}	-0.02 ^{ns}	0.01 ^{ns}	0.13 ^{ns}	0.14 ^{ns}	-0.33 ^{ns}	-0.08 ^{ns}
Ads _{max}	-0.35 ^{ns}	-0.43 ^{***}	0.04 ^{ns}	0.02 ^{ns}	-0.35 ^{ns}	-0.53 ^{***}	-0.32 ^{ns}	-0.48 ^{***}	-0.21 ^{ns}	-0.35 ^{ns}	-0.25 ^{ns}	-0.51 ^{***}
LogAds _{max}	-0.14 ^{ns}	-0.25 ^{ns}	0.04 ^{ns}	0.07 ^{ns}	-0.21 ^{ns}	-0.37 ^{***}	-0.18 ^{ns}	-0.33 ^{ns}	-0.19 ^{ns}	-0.28 ^{ns}	-0.16 ^{ns}	-0.35 ^{ns}
K _L	0.35 ^{ns}	0.33 ^{ns}	-0.28 ^{ns}	-0.27 ^{ns}	0.06 ^{ns}	0.11 ^{ns}	-0.02 ^{ns}	0.01 ^{ns}	-0.06 ^{ns}	-0.04 ^{ns}	0.02 ^{ns}	0.14 ^{ns}
K _f	0.67 ^{***}	0.67 ^{***}	-0.02 ^{ns}	0.04 ^{ns}	0.36 ^{ns}	0.47 ^{***}	0.30 ^{ns}	0.34 ^{ns}	0.27 ^{ns}	0.36 ^{ns}	0.19 ^{ns}	0.45 ^{***}
LogK _f	0.75 ^{***}	0.85 ^{***}	-0.01 ^{ns}	0.11 ^{ns}	0.53 ^{***}	0.69 ^{***}	0.49 ^{***}	0.60 ^{***}	0.36 ^{ns}	0.50 ^{***}	0.32 ^{ns}	0.65 ^{***}
n	-0.01 ^{ns}	-0.14 ^{ns}	-0.01 ^{ns}	0.06 ^{ns}	-0.07 ^{ns}	-0.17 ^{ns}	-0.10 ^{ns}	-0.16 ^{ns}	-0.32 ^{ns}	-0.33 ^{ns}	0.05 ^{ns}	-0.11 ^{ns}
Logn	0.03 ^{ns}	-0.09 ^{ns}	0.02 ^{ns}	0.10 ^{ns}	-0.01 ^{ns}	-0.09 ^{ns}	-0.03 ^{ns}	-0.08 ^{ns}	-0.27 ^{ns}	-0.26 ^{ns}	0.08 ^{ns}	-0.04 ^{ns}

Coeficientes de correlação obtidos para o conjunto completo de solos (n=30). *Significância estatística*: ^{ns} não significativo; * p<0.05; **p<0.01; ***p<0.001. CO = carbono orgânico por titulometria, Mn_{ox} = manganês extraído por oxalato ácido de amônio, Fe_{ocb} = formas cristalinas de ferro extraídas em ditonito-citrato-bicarbonato de sódio, MnO = manganês facilmente redutível extraído por hidróxido de hidroxilamina; argila = método do hidrômetro estão expressos em g kg⁻¹. CTC_e = CTC efetiva medida pelo método indireto, em mmol. kg⁻¹; não foram considerados na regressão os solos orgânicos (GM e OX) e os valores considerados influentes.

Todas as correlações obtidas para o parâmetro de adsorção máxima ($Ads_{m\acute{a}x}$ e $\log Ads_{m\acute{a}x}$) foram negativas e obtidas a partir dos valores logaritmizados dos atributos dos solos. O coeficiente de afinidade do adsorvato pela superfície (K_L) apresentou correlação apenas com os óxidos de Fe (Fe_{DCB} , $\log Fe_{DCB}$ e Fe_{ox}). O coeficiente de Freundlich (K_f) e sua forma logaritmizada ($\log K_f$) apresentaram correlação positiva e altamente significativa com os teores de argila e teores de óxidos de Fe e Al. BALISTRERI & CHAO (1987) relataram que em ambientes pouco ácidos, o selenito forma precipitados de hidróxido de ferro, tornando-se indisponível para as plantas. HERNÁNDEZ & MEURER (1998), estudando solos do Uruguai, verificaram que a adsorção de fósforo apresentou correlação positiva com as formas de ferro de baixa cristalinidade (Fe_{ox}), sugerindo que tal variável pode ser utilizada para estimar a adsorção de P.

Os valores de K_{oc} e de $\log K_{oc}$ só se correlacionaram com os valores de $\log Fe_{DCB}$. A existência de correlação entre os valores de K_d , sobretudo os logaritmizados, e os de $\log CO$ sugeriu que a normalização dos valores de K_d de Se para teores de carbono orgânico (K_{oc}) pode ser uma opção de obtenção de valores de coeficientes de distribuição de uma forma mais simplificada, considerando apenas uma variável. Valores de K_{oc} para contaminantes inorgânicos não são encontrados com frequência em referências bibliográficas, em razão de a distribuição sólido-líquido desses elementos ser dependente de diversos atributos das fases sólida e líquida do solo. Conforme a EPA (1999), o método do K_{oc} é uma maneira indireta de se obter valores de K_d , mas indicado apenas para compostos orgânicos.

4.6 Regressões lineares múltiplas

No intuito de avaliar todas as possíveis regressões, buscou-se alternar a entrada das variáveis dependentes e independentes, logaritmizadas ou não, no programa SAS. Obteve-se, assim, modelos derivados das relações entre valores absolutos de parâmetros de adsorção versus valores absolutos de atributos do solo; valores

absolutos de parâmetros de adsorção versus valores logaritmizados dos atributos do solo; valores logaritmizados dos parâmetros de adsorção versus valores absolutos dos atributos do solo e valores logaritmizados dos parâmetros de adsorção versus valores logaritmizados dos atributos do solo. A opção *step-wise* foi preferida, possibilitando a visualização da contribuição de cada variável independente para predizer os valores dos parâmetros de adsorção. Os modelos de regressão múltipla estão na Tabela 11.

Tabela 11. Modelos e coeficientes de regressões lineares múltiplas de parâmetros de adsorção em relação aos atributos dos solos.

Valores absolutos dos parâmetros de adsorção	Intercepto (constante)	Valores absolutos dos atributos dos solos $\pm$ erro padrão		R ²	N
K _d =	-9,336 $\pm$ 42,532	0,669 $\pm$ 0,147•argila***	-8,089 $\pm$ 3,291•MnO*	0,47***	26
K _{oc} =	14461,469 $\pm$ 5006,619	11,266 $\pm$ 4,845•argila*	-3039,581 $\pm$ 1174,034•pH _{KCl} *	0,29*	26
K _L =	-0,009 $\pm$ 0,005	0,002 $\pm$ 0,001•CTC _i ***	-0,002 $\pm$ 0,001•CTC _e ***	0,69***	26
K _f =	2,242 $\pm$ 12,084	0,192 $\pm$ 0,038•argila***	-1,386 $\pm$ 0,890•MnO $\diamond$	0,53***	26
n =	0,535 $\pm$ 0,035	-0,007 $\pm$ 0,004•CTA $\diamond$	-	0,12 $\diamond$	26
Valores logaritmizados dos atributos dos solos $\pm$ erro padrão					
K _d =	13,231 $\pm$ 137,207	-56,444 $\pm$ 34,751•pH _{KCl} $\diamond$	249,368 $\pm$ 70,627•LogFe _{DCB} **	0,55*	26
K _{oc} =	11943,027 $\pm$ 4924,958	-3325,865 $\pm$ 1141,562•pH _{KCl} **	4914,339 $\pm$ 1736,549•LogFe _{DCB} **	0,35**	26
Ads _{máx} =	1893,518 $\pm$ 608,197	0,160 $\pm$ 0,079•LogFe _{ox} $\diamond$	-2004,615 $\pm$ 798,882•LogMnO*	0,58*	25
K _L =	-0,111 $\pm$ 0,026	0,056 $\pm$ 0,011•Logargila***	-	0,52***	26
K _f =	-39,545 $\pm$ 19,622	64,092 $\pm$ 13,038•LogFe _{DCB} ***	-	0,50***	26
n =	0,382 $\pm$ 0,138	0,058 $\pm$ 0,035•pH _{KCl} $\diamond$	-0,223 $\pm$ 0,087•LogCTA $\diamond$	0,23*	26
Valores logaritmizados dos parâmetros de adsorção	Valores absolutos dos atributos do solo $\pm$ erro padrão				
LogK _d =	1,204 $\pm$ 0,133	0,003 $\pm$ 0,001•argila***	-0,285 $\pm$ 0,112•Mn _{ox} *	0,59***	26
LogK _{oc} =	3,191 $\pm$ 0,121	0,001 $\pm$ 0,001•argila**	-0,331 $\pm$ 0,098•Mn _{ox} *	0,40**	26
LogK _f =	0,047 $\pm$ 489	0,184 $\pm$ 0,091•pH _{H₂O} *	-	0,14*	26
Logn =	-0,521 $\pm$ 0,155	0,057 $\pm$ 0,037•pH _{KCl} $\diamond$	-0,009 $\pm$ 0,004•CTA*	0,17 $\diamond$	26
Valores logaritmizados dos atributos dos solos $\pm$ erro padrão					
LogK _d =	0,658 $\pm$ 0,204	0,819 $\pm$ 0,135•LogFe _{DCB} ***	-	0,60***	26
LogK _{oc} =	2,901 $\pm$ 0,581	0,660 $\pm$ 0,211•logargila**	-0,233 $\pm$ 0,087•pH _{KCl} *	0,37**	26
LogK _f =	1,711 $\pm$ 0,442	-0,478 $\pm$ 0,203•Logargila*	-0,724 $\pm$ 0,206•LogCTA***	0,36**	26
Logn =	-0,469 $\pm$ 0,148	0,062 $\pm$ 0,038•pH _{KCl} $\diamond$	-205 $\pm$ 0,093•CTA*	0,19 $\diamond$	26

Significância estatística: $\diamond$ p<0,1; * p<0,05; **p<0,01; ***p<0,001; Fe_{DCB} = formas cristalinas de ferro extraídas em ditionito-citrato-bicarbonato de sódio; Fe_{ox} = formas mal cristalinas ("amorfas") de ferro extraído por solução ácida de oxalato de amônio; MnO = manganês facilmente redutível extraído por hidrócloro de hidroxilamina; argila = método do hidrômetro estão expressos em g kg⁻¹; CTC_i = CTC total medida pelo método indireto, em mmol_c kg⁻¹; pH_{KCl} = pH medido em cloreto de potássio; não foram considerados na regressão os solos orgânicos (GM e OX) e os valores considerados influentes.

A partir da significância estatística dos coeficientes de determinação (R^2), notou-se que os modelos estatísticos ajustados pelo SAS foram bastante confiáveis, principalmente por terem sido obtidos a partir de um grande número de solos (mínimo de 25 e máximo de 26).

Levando-se em consideração a facilidade de determinação, a significância estatística, a praticidade do modelo e, principalmente, as relações causa-efeito mais coerentes, estabeleceu-se a melhor opção de modelo para cada variável dependente. Para os coeficientes de distribuição K_d e K_{oc} , os modelos obtidos da relação entre valores logaritmizados dos parâmetros de adsorção versus valores logaritmizados dos atributos dos solos foram os mais adequados. Da relação entre valores absolutos dos parâmetros de adsorção versus valores logaritmizados dos atributos do solo obteve-se os melhores modelos para descrever a $Ads_{m\acute{a}x}$, K_L , K_f e n .

O teor de argila, incluindo a sua forma logaritmizada, apareceu como variável independente em 8 dos 19 modelos (Tabela 11). Nos modelos mais indicados para obtenção de K_L e de $\text{Log}K_{oc}$, o teor de argila foi altamente significativo ($p < 0,01$). Embora o pH determinado em KCl não tenha evidenciado correlação linear simples (Tabela 10), na análise de regressão múltipla esse atributo participou de alguns modelos, muito embora sua significância tenha sido muito baixa ($p < 0,1$). O aumento da adsorção com a diminuição do pH é característico da adsorção de ânions (PARFITT, 1978; BALISTRIERI & CHAO, 1987). DHILLON & DHILLON (1999) encontraram correlação negativa entre pH e valores logaritmizados de K_d e concluíram que solos ácidos apresentaram maior afinidade para a adsorção de Se quando comparado com solos alcalinos. Como não houve efeito do CO nos modelos de regressão, parece razoável admitir que o Se apresentou maior afinidade pelos grupos OH^- presentes nos minerais da fração argila, apresentando menor afinidade pelos grupos funcionais das substâncias húmicas. Além disso, provavelmente, os teores de argila estejam influenciando a distribuição de Se, por fornecer sítios reativos para a adsorção eletrostática, uma vez que os valores das variáveis dependentes aumentam conforme diminuem o pH e com o teor de argila (Tabela 7). O pH é a mais importante propriedade do solo que afeta os valores de K_d (SAUVÉ et al., 2000). SINGH et al. (1981) estudaram

5 solos e atribuíram ao elevado pH a baixa adsorção de selenito naqueles que eram calcários.

Na maioria dos modelos estatísticos em que a CTA apareceu como variável preditora, sua significância estatística foi sempre menor do que 0,05. Todavia, sugere-se que o efeito combinado dos teores de argila e do pH são os responsáveis ou pelo fornecimento de sítios positivos para o processo de adsorção eletrostático de íons Se, ou pela definição da espécie química de Se em solução com maior afinidade para a adsorção específica nas superfícies minerais. Como a fração argila de solos intemperizados é composta por elevados teores de óxidos de Fe, Al e Mn, outros mecanismos provavelmente atuaram concomitantemente à adsorção eletrostática. Indicativo disso foi a participação dos teores de Fe_{DCB} nos modelos de regressão gerados, especialmente naqueles apontados como mais indicados para explicação de K_f e $LogK_d$.

HAYES et al. (1987) relataram que ligações de baixa energia, do tipo outer-sphere (eletrostática), são mais comuns para a adsorção de selenato e não para selenito, que forma complexos do tipo inner-sphere (específicas), com a goethita. Por mecanismos específicos de adsorção, oxiânions como selenito são retidos pelo solo (GOLDBERG, 1986; GOLDBERG & GLAUBIG, 1988a,b). NEAL et al. (1987) concluíram que o mecanismo de complexação por mecanismos do tipo inner-sphere predominaram na retenção de selenito em solos aluviais.

Enquanto nas correlações lineares simples os teores de óxidos de manganês não apresentaram correlações, nas análises de regressões múltiplas este atributo apareceu em três modelos, correlacionando-se negativamente (Tabela 11). Nas condições de reação ácida a moderadamente ácida, os óxidos de manganês apresentam-se preferencialmente com cargas negativas ($1,5 < PCZ < 2,0$), sendo assim capazes de repelir em sua superfície vários tipos de ânions (SAEKI et al., 1995). Investigações conduzidas por SAEKI et al. (1995) mostraram que a adsorção de selenito em solos com elevados teores de MnO foi afetada (SAEKI et al., 1995).

4.7 Sugestão para uso dos valores de K_d

O uso de valores únicos e/ou genéricos de K_d por agências de proteção ambiental, como pela CETESB, é cercado de limitações. Embora se saiba que uma medida experimental do K_d seja mais precisa e altamente recomendada em estudos específicos de avaliação de risco, o uso de valores empíricos padronizados é a prática mais comum. Na ausência de dados específicos para a área de interesse, a modelagem pode ser feita pela seleção de valores de K_d provenientes de outras bases de dados. Este critério conservador e tradicional na obtenção de dados é, na maioria das vezes, equivocado, pois nem sempre esses dados foram medidos sob condições similares às existentes na área de estudo. Para o caso do Se, não constam informações sobre coeficientes de distribuição no “*Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo*” (CETESB, 2001).

No intuito de contribuir para minimizar essa deficiência, esse trabalho oferece uma base de dados de K_d para Se para uso em solos do Estado de São Paulo. Os números aqui disponibilizados não são genéricos, e variam em função de um amplo grupo de solos.

É preciso reconhecer a dificuldade da aplicação direta de resultados de trabalhos de pesquisa a normas legais. É próprio da natureza dos textos científicos o cuidado em se restringir as conclusões às condições em que o trabalho foi conduzido, o que delimita sua utilização. Para isso é interessante que pesquisas futuras sejam incentivadas no sentido de ampliar o banco de dados gerenciado por órgãos competentes e aperfeiçoar os valores de coeficientes de distribuição.

5 CONCLUSÕES

- A adsorção de Se aumentou com o incremento da concentração inicial;
- A adsorção de Se foi representada por isothermas tipo L (exponencial) e tipo C (linear) e a equação de Langmuir ajustou melhor os resultados de adsorção de Se do que a isoterma de Freundlich;
- Valores de K_f foram subestimativas dos valores de K_d ;
- Os valores de K_d estiveram correlacionados principalmente com os teores de argila ($r = 0,72^*$), enquanto K_f se correlacionou com teores de argila ($r = 0,67^{***}$) e de óxidos de Fe livres (Fe_{DCB} ; $r = 0,69^{***}$) e amorfos (Fe_{ox} ; $r = 0,56^{**}$);
- Os demais parâmetros de adsorção de Se não apresentaram relação causa-efeito com os atributos dos solos;
- Na análise conjunta, os teores de Fe_{DCB} explicaram 60% da variação dos valores de K_d e 50% da variabilidade de K_f , enquanto os teores de argila responderam por 52% da variação dos valores de K_L .

6 REFERÊNCIAS

Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological Profile for Selenium. Geórgia: 2003. Disponível em: <www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp92-p.pdf>. Acesso em: 01/05/2007.

ALCÂNTARA, M. A. K.; CAMARGO, O. A. Isotermas de adsorção de Freundlich para crômio (III) em latossolos. *Scientia Agricola*, v. 58, n. 3, p. 567-572, 2001.

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*, v. 55, n. 3, p. 379-387, 1998.

ALLISON, J. D.; BROWN, D. S.; NOVO-GRADAC, K. J. MINTEQA2/PRODEFA2: a geochemical assessment model for environmental systems: version 3.00 user's manual. Athens: United States Environmental Protection Agency, 1990. 106 p. (EPA-600/3-91-021).

ALVAREZ, V. H; ALVAREZ, G. A. M. Apresentação de equações de regressão e suas interpretações. *Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo*, v. 28, n. 3, p. 28-32, 2003.

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

AMBROSE, R. B. Partition coefficients for metals in surface water, soil, and waste. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste, Washington DC 20460, 1999.

ANDERSON, P. R.; CHRISTENSEN, T. H. Distribution coefficients of Cd, Co, Ni and Zn in soils. *Journal of Soil Science*, v. 39, p. 15-22, 1988.

BALISTRIERI, L. S.; CHAO, T. T. Selenium adsorption by goethite. *Soil Science Society of America Journal*, v. 51, p. 1145-1151, 1987.

BARROW, N. J. Reactions with variable-charge soils, Martinus Nijhoff Publishers: Dordrecht, 1987, 191p.

BAR-YOSEF, B.; MEEK, D. Selenium sorption by kaolinite and montmorillonite. *Soil Science*, v. 144, p. 11-19, 1987.

BUCHTER, B.; DAVIDOFF, B., AMACHER, M. C.; HINZ, C.; ISKANDAR, I. K.; SELIM, H. M. Correlation of Freundlich K_d and n retention parameters with soils and elements. *Soil Science*, v. 148, n. 5, p. 370-379, 1989.

CAMARGO, O. A.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo. In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P.; RAIJ, B. van; ABREU, C. A. (Ed.) *Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura*. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/ POTAFOS, 2001. cap. 5, p. 89-124.

CAMARGO, O. A.; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. M. A. S. Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas. Campinas: IAC, 1986. 94p. (IAC. Boletim Técnico, 106).

CARLON, C.; DALLA VALLE, M.; MARCOMINI, A. Regression models to predict water-soil heavy metals partition coefficients in risk assessment studies. *Environmental Pollution*, v. 127, p. 109-115, 2004.

CASAGRANDE, J. C.; ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, O. A.; BORGES, M. Adsorção de fosfato e sulfato em solos com cargas variáveis. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 27, p. 51-59, 2003.

CETESB. Relatório de estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo: CETESB, 2001. 247p.

CETESB. Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo: CETESB, 2005. 4p.

CHAO, T. T. Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride. *Soil Science Society of America Proceedings*, v. 36, p. 764-768, 1972.

CHIOU, C. T.; MCGRODDY, S. E.; KILE, D. E. Partition characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons and sediments. *Environmental Science and Technology*, v. 32, p. 264-269, 1998.

CHRISTENSEN, B. T.; BERTELSEN, F.; GISSEL-NIELSEN, G. Selenite fixation by soil particle-size separates. *Journal of Soil Science*, v. 40, p. 641-647, 1989.

CROMMENTUIJN, T.; POLDER, M. D.; van de PLASSCHE, E. J. Maximum permissible concentration and negligible concentration for metals, taking background concentration into account. RIVM, report n.601501001, 1997, 260p.

CROMMENTUIJN, T.; SIJM, D.; BRUIJN, J.; HOOP, M. van den; LEEUWEN, K. van; PLASSCHE, E. J. van. Maximum permissible and negligible concentrations for metals and metalloids in the Netherlands, taking into account background concentrations. *Journal of Environmental Management*, v. 60, p. 121-143, 2000.

CUNHA, R. C. A.; CAMARGO, O. A.; KINJO, T. Aplicação de três isotermas na adsorção de zinco em Oxissolos, Alfissolos e Ultissolos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 18, p. 18-15, 1994.

DIAS, N. M. P.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C.; CAMARGO, O. A. Isotermas de adsorção de cádmio em solos ácrícos. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 5, n. 2, p. 229-234, 2001.

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

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

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

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de métodos de análise de solo. 2.ed. Rio de Janeiro: Embrapa, 1997. 212p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Brasília: Embrapa, 1999. 412p.

EPA (U.S. Environmental Protection Agency). Soil Screening Guidance: Technical Background Document. EPA/540/R-95/128. Washington, DC: EPA, Office of Solid Waste and Emergency Response, 1996. 168p.

EPA (U.S. Environmental Protection Agency). Superfund Exposure Assessment Manual. EPA/540/1-88/001, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, 1988. 169p.

EPA, Office of Air and Radiation, 1999: Understanding variation in partition coefficient, K_d , values – v.1: The K_d model, methods of measurements, and application of chemical reaction codes. EPA 402-R-99-004A. 212p.

FERREIRA, K. S.; GOMES, J. C.; BELLATO, C. R.; JORDÃO, C. P. Concentrações de selênio em alimentos consumidos no Brasil. *Revista Panamericana de Salud Pública / Pan American Journal of Public Health*, v. 11, n. 3, p. 172-177, 2002.

FISHBEIN, L. Selenium. In: Merian, E. (Ed.). *Metals and their compounds in the environment: occurrence, analysis and biological relevance*. Weinheim, VHC, 2001. p.1309-1342.

FONTES, M. P. F. e ALLEONI, L. R. F. Atributos eletroquímicos e disponibilidade de nutrientes, elementos tóxicos e metais pesados em solos tropicais. *Scientia Agricola*, v. 63, n. 6, p. 589-608, 2006.

FORD, R. G.; SCHEINOST, A. C.; SPARKS, D. L. Frontiers in metal sorption/precipitation mechanisms on soil mineral surfaces. *Advances in Agronomy*, v. 74, p. 41-62, 2001.

FRANKERNBERGER JUNIOR, W. T. & SALLY BENSON. *Selenium in the Environment*. Disponível em: <
<http://books.google.com/books?vid=ISBN0824789938&id=laQeC5fxYlQC&pg=RA4-PA25&lpg=RA4-PA25&ots=GVNgjgRWX5&dq=Selenium+in+agriculture&hl=pt-BR&sig=nDhqBXYB8GpUISM0Vg1ulZq-kCw#PPP8,M1>>. Acesso em: 20/02/2007.

GAMBRELL, R. P. Manganese. In: BIGHAM, J.M. (Ed.). Methods of soil analysis. Part 3- Chemical methods. Madison: Soil Science Society of America; American Society of Agronomy, 1996. cap. 24, p. 665-682.

GEE, G. W.; OR, D. Particle-size analysis. In: DANE, J. H.; TOOP, G. C. (Ed.). Methods of soil analysis: physical methods. Soil Science Society of America. 2002. p. 255-293. (Book Series n. 5).

GEERING, H. R., CARY, E. E., JONES, L. H. P.; ALLAWAY, W. H. Solubility and redox criteria for the possible forms of selenium in soils. Soil Science Society of America Journal, v. 32, 1968, p. 36-40.

GERRITSE, R. G.; VRIESEMA, R.; DALENBERG, J. W. Effect of sewage sludge on trace element mobility in soils. Journal of Environmental Quality, v. 11, p. 359-364, 1982.

GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. Journal of Colloid and Interface Science, v. 47, p. 755-765, 1974.

GILLMAN, G. P. A proposed method for the measurement of exchange properties of highly weathered soils. Australian Journal of Soil Research, v.17, p.129-139, 1979.

GISSEL-NIELSEN, G.; GUPTA, U. C.; LAMAND, M.; WESTERMARCK, T. Selenium in soils and its importance in livestock and human nutrition. Advances in Agronomy, v. 37, p. 398-428, 1984.

GIRLING, C. A. Selenium in agriculture and the environment. Agriculture, Ecosystems and Environment, v. 11, p. 37-65, 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*, v. 55, p. 849-859, 2006.

GOLDBERG, S. Adsorption models incorporated into chemical equilibrium models. *Soil Science Society of America Special Publication*, n. 42, p. 75-93, 1995.

GOLDBERG, S. Chemical modeling of arsenate adsorption on aluminum and iron oxide minerals. *Soil Science Society of America Journal*, v. 50, n. 5, p.1154-1157, 1986.

GOLDBERG, S.; GLAUBIG, R. A. Anion sorption on a calcareous, montmorillonitic soil – Arsenic. *Soil Science Society of America Journal*, v. 52, p. 1297-1300, 1988b.

GOLDBERG, S.; GLAUBIG, R. A. Anion sorption on a calcareous, montmorillonitic soil – selenium. *Soil Science Society of America Journal*, v. 52, n. 4, p. 954-958, 1988a.

GOODSON, C. C.; PARKER, D. R.; AMRHEIN, C.; ZHANG, Y. Soil selenium uptake and root system development in plant taxa differing in Se-accumulating capability. *New Phytologist*, v. 159, p. 391-401, 2003.

HAMDY, A. A., GISSEL-NIELSEN, G. Fixation of selenium by clay minerals and iron oxides. *Z. Pflanzenernaehr. Bodenkd.* v. 140, p. 63–70, 1977.

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

HAYES, K. F.; ROE, A. L.; BROWN JR., G.; HODGSON, K. O.; LECKIE, J. O.; PARKS, G. A. In Situ X-ray Absorption Study of Surface Complexes: Selenium Oxyanions on α -FeOOH. *Science*, v. 238, n. 4828, p. 783-786, 1987.

HERNÁNDEZ, J.; MEURER, E. J. Adsorção de fósforo e sua relação com formas de ferro em dez solos do Uruguai. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v. 22, p. 223-230, 1998.

HINZ, C. Description of sorption data with isotherm equations. *Geoderma*, v. 99, p. 225-243, 2001.

JI, G. L.; LI, H. Y. Eletrostatic adsorption of cations. In: YU, T. R. (Ed.). *Chemistry of variable charge soils*. New York: Oxford University Press, 1997. p. 64-111.

KENG, J. C. W.; UEHARA, G. Chemistry, mineralogy and taxonomy of Oxisols and Ultisols. *Proceedings of Soil and Crop Sciences Society*, v. 33, p. 119-126, 1974.

LIBARDI, P. L.; MANFRON, P. A.; MORAES, S. O.; TUON, R. L. Variabilidade da umidade gravimétrica de um solo hidromórfico. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 20, p. 1-12, 1996.

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

LEMLY, A. D. Environmental implications of excessive selenium: A Review. *Biomedical and Environmental Sciences*, v. 10, p. 415-435, 1997.

LIJZEN, J. P. A.; BAARS, A. J.; OTTE, P. F.; RIKKEN, M. G. J.; SWARTJES, F. A.; VERBRUGGEN, E. M. J.; van WEZEL, A. P. Technical evaluation of the intervention values for soil/sediment and groundwater: human and ecotoxicological risk assessment and derivation of risk limits for soil, aquatic sediment and groundwater. RIVM, report n.711701 023, 2001.

LUCHESI, E. B.; FAVERO, L. O. B.; LENZI, E. Fundamentos da química do solo. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 2001, 182p.

McBRIDE, M. B. Environmental chemistry of soils. New York: Oxford, 1994. 406p.

MEKARU, T.; UEHARA, G. Anion adsorption in ferruginous tropical soils. Soil Science Society of America Proceedings, v. 36, n. 2, p. 296-300, 1972.

MEURER, J. E. Fundamentos de Química do Solo. Porto Alegre: Gênese, 2000. 174p.

MOREIRA, F. L. M.; MOTA, F. O. B.; CLEMENTE, C. A.; AZEVEDO, B. M.; BONFIM, G. V. Adsorção de fósforo em solos do Estado do Ceará. Revista Ciência Agronômica, v. 37, n. 1, p. 7-12, 2006.

MORERA, M. T.; ECHEVERRÍA, J. C.; MAZKIARÁN, C.; GARRIDO, J. J. Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils. Environmental Pollution, v. 113, p. 135-144, 2001.

MOTT, H. V. Association of hydrophobic organic contaminants with soluble organic matter: evaluation of the database of K_{oc} values. Advances in Environmental Research, v. 6, p. 577-593, 2002.

NAKAMARU, Y.; TAGAMI, K.; UCHIDA, S. Distribution coefficient of selenium in Japanese agricultural soils. Chemosphere, v. 58, p. 1347-1354, 2005.

NAKAMARU, Y.; TAGAMI, K.; UCHIDA, S. Effect of phosphate addition on the sorption-desorption reaction of selenium in Japanese agricultural soils. Chemosphere, v. 63, p. 109-115, 2006.

NEAL, R. H. Selenium. In: ALLOWAY, B. J. Heavy metals in soils. 2. ed. New York: Wiley, 1995, p. 260-283.

NEAL, R. H.; SPOSITO, G.; HOLTZCLAW, K. M.; TARINA, S. J. Selenite adsorption on alluvial soils: I. Soil composition and pH effects. Soil Science Society of America Journal, v. 51, p. 1161-1165, 1987.

ORTIZ, L. O. Emprego do geoprocessamento no estudo da relação entre o potencial produtivo de um povoamento de eucalipto e atributos do solo e do relevo. Piracicaba, 2003. 205p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.

PARFITT, R. L. Anion adsorption by soils and soil materials. Advances in Agronomy, v. 30, p. 1-50, 1978.

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

POMBO, L. C. A.; KLAMT, E. Adsorção de zinco e cobre de dois solos do Estado do Rio Grande do Sul. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 10, p. 191-194, 1986.

POMBO, L.; SALGADO, V.; VOLKWEISS, S.; KLAMT, E. Adsorção de níquel por dois solos: terra bruna estruturada similar e podzólico vermelho-amarelo. Pesquisa Agropecuária Brasileira, v. 24, p. 593-598, 1989.

RAIJ, B. van. Fertilidade do solo e adubação. Piracicaba: Ceres, Potafos, 1991. 343p.

RAIJ, B. van.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A.; FURLANI, A. M. C. Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo. 2. ed. Campinas, Instituto Agrônomo/Fundação IAC, 285p., 1997. (Boletim Técnico, 100)

RESENDE, M.; SANTANA, D. P. Uso das relações Ki e Kr na estimativa da mineralogia para classificação dos Latossolos. Reunião de Classificação, Correlação de Solos e Interpretação de Aptidão Agrícola, 3., Rio de Janeiro, 1988. Anais, Rio de Janeiro: SBCS, 1988. p.225-232 (Documentos SNLCS, 12).

ROBBINS, J. L.; DANEMAN, J. C. Parametric estimating & stepwise statistical technique. National Estimator, v. 4, p. 24-34, 1999.

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

SAS INSTITUTE. SAS Procedures Guide, version 6.12: software de análise estatística (software). 3.ed. Cary, NC: SAS Institute, 1993. 1022p.

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 and Technology, v. 34, n. 7, p. 1125-1131, 2000.

SCHROEDER, H. A. Essential trace metals in man: copper. Journal of Chronic Diseases, v. 19, p. 1007-1034, 1966.

SETH, R.; MacKEY, D.; MUNCKE, J. "Estimating the organic carbon partition coefficient and its variability for hydrophobic chemicals." Environmental Science and Technology, v. 33, p. 2390-2394, 1999.

SILVEIRA, M. L. A.; ALLEONI, L. R. F. Copper adsorption in tropical Oxisols. Brazilian Archives of Biology and Technology, v. 46, n. 4, p. 529-536, 2003.

SINGH, B. R.; STEINNES, E. Soil and water contamination by heavy metals. In: LAI, R; STEWART, B. A. (Eds.). Advances in soil science: soil process and water quality. USA : Lewis, p. 233-237, 1994.

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

SOARES, M. R. Coeficiente de distribuição (K_d) de metais pesados em solos do Estado de São Paulo. Piracicaba, 2004. 202p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

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, v. 28, p. 1014-1022, 2005.

SOARES, M. R.; ALLEONI, L. R. F. Contribution of soil organic carbon to the ion exchange capacity of tropical soils. J. Sustainable Agric. No prelo. 2007.

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

SPOSITO, G. The Chemistry of Soils. New York: Oxford, 1989. 276p.

STATSOFT. Statistica for windows, release 5.1: software de análise estatística (software). USA, 1993.

STRANDBERG, J.; FORTKAMP, U. Investigations on methods for site specific determination of the partition coefficient – K_d , for contaminants in soil. IVL Swedish Environmental Research Institute, 2005. 59p. Report B1619

STAUNTON, S. Usefulness and limitations of the distribution coefficient, K_d , in understanding and predicting the fate of trace metals in soil. In: SYMPOSIUM OF ENVIRONMENTAL BIOGEOCHEMISTRY, 15, Wroclaw, Poland, 2001. Biogeochemical processes and cycling of elements in the environment. Wroclaw, Poland : Polish Society of Humic Substances (PTSH), 2001. p. 49-50.

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

VALLADARES, G. S., PEREIRA, M. G. & ANJOS, L. H. C. Adsorção de fósforo em solos de argilas de atividade. Bragantia, v. 62, p. 111-118, 2003.

VAN GENUCHTEN, M. T.; WIERENGA, P. J. Solute dispersion coefficients and retardation factors. In: KLUTE, A. (Ed.). Methods of Soil Analysis. Madison: Soil Science society of America Journal, 1986. cap. 44, p. 1025-1054: Physical and mineralogical methods.

VETTORI, L. Métodos de análise do solo. Rio de Janeiro: Divisão de Pedologia e Fertilidade do Solo, 1969. 24p. (boletim técnico, 7)

VROM, Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment. Intervention values and target values: soil quality standards. The Hague : VROM, 1994, 19p. (DBO/07494013)

WORLD HEALTH ORGANIZATION. Environmental Health Criteria for Selenium. Geneva: WHO, 1987. Disponível em:<<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc58.htm>>. Acesso em: 05/08/2006.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. Selenium. Rome: WHO, 2002. Human Vitamin and Mineral Requirements. Disponível em:<<http://www.fao.org/DOCREP/004/Y2809E/y2809e0l.htm>>. Acesso em: 01/05/2007.

YLÄRANTA, T. Sorption of selenite and selenate in the soil. *Annales Agriculturae Fenniae*, v. 22, p. 29-39, 1983.

APÊNDICE

Tabela 1. Resultados da análise estatística descritiva para todos os parâmetros avaliados nos 30 solos.

Variáveis	Média	Intervalo de confiança -95%	Mediana	Soma	Mínimo	Máximo	Quartil Inferior	Quartil Superior	Intervalo	Intervalo interquartil	Variancia	Desvio Padrão	Erro Padrão	Assimetria	Curtose
K _d	171,44	90,68	252,19	5143,09	5,07	759,40	24,90	270,84	754,33	245,94	46771,78	216,27	39,48	1,64	1,73
LogK _d	1,89	1,67	2,11	56,77	0,71	2,88	1,40	2,43	2,18	1,04	0,35	0,59	0,11	-0,04	-0,64
K _{oc}	4569,10	2588,01	6550,20	137073,09	342,98	19351,20	1048,84	4984,17	19008,22	3935,33	28147983,94	5305,47	968,64	1,74	2,06
LogK _{oc}	3,41	3,24	3,59	102,40	2,54	4,29	3,02	3,70	1,75	0,68	0,22	0,47	0,09	0,26	-0,66
AdS _{max}	1908,15	742,92	3073,38	57244,44	134,53	14019,04	586,00	1722,15	13884,51	1136,15	9737824,13	3120,55	569,73	3,06	9,20
LogAdS _{max}	3,00	2,83	3,16	89,86	2,13	4,15	2,77	3,24	2,02	0,47	0,20	0,45	0,08	0,87	1,11
K _L	0,04	0,01	0,06	1,14	0,00	0,33	0,00	0,04	0,33	0,04	0,00	0,07	0,01	3,30	11,72
Argila	305,20	232,80	377,60	9156,00	40,00	716,00	181,00	470,00	676,00	289,00	37595,27	193,89	35,40	0,67	-0,55
LogArgila	2,38	2,26	2,50	71,53	1,60	2,85	2,26	2,67	1,25	0,41	0,10	0,32	0,06	-0,57	-0,15
pH _{H2O}	5,23	4,94	5,52	156,89	4,01	7,25	4,55	5,78	3,24	1,23	0,60	0,77	0,14	0,49	-0,09
pH _{KCl}	4,23	3,93	4,52	126,83	3,21	6,69	3,72	4,77	3,48	1,05	0,63	0,79	0,14	1,14	1,64
CTC _i	51,75	38,23	65,26	1552,40	7,00	137,80	23,40	72,10	130,80	48,70	1309,97	36,19	6,61	0,93	0,20
LogCTC _i	1,60	1,47	1,73	47,94	0,85	2,14	1,37	1,86	1,29	0,49	0,12	0,34	0,06	-0,38	-0,62
CTC _e	33,20	24,13	42,26	995,90	4,90	105,50	12,30	52,40	100,60	40,10	589,69	24,28	4,43	1,05	0,97
LogCTC _e	1,40	1,27	1,53	41,94	0,69	2,02	1,09	1,72	1,33	0,63	0,12	0,35	0,06	-0,22	-0,92
CTA	5,85	3,40	8,31	175,60	1,90	33,00	2,30	7,10	31,10	4,80	43,33	6,58	1,20	3,10	10,51
LogCTA	0,63	0,51	0,74	18,80	0,28	1,52	0,36	0,85	1,24	0,49	0,10	0,31	0,06	1,23	1,32
CO	45,31	26,94	63,68	1359,30	6,66	213,44	16,45	54,34	206,78	37,89	2420,79	49,20	8,98	2,50	6,52
LogCO	1,48	1,33	1,63	44,37	0,82	2,33	1,22	1,74	1,51	0,52	0,15	0,39	0,07	0,23	-0,18
FecCB	48,34	26,45	70,23	1450,32	2,97	208,17	8,71	53,13	205,20	44,42	3436,53	58,62	10,70	1,72	2,07
LogFecCB	1,39	1,19	1,59	41,73	0,47	2,32	0,94	1,73	1,85	0,79	0,28	0,53	0,10	0,15	-0,89
Fecox	3,86	2,04	5,68	115,91	0,23	19,25	0,78	3,96	19,02	3,18	23,77	4,88	0,89	1,98	3,42
Al _{ox}	2,41	1,35	3,47	72,18	0,20	9,92	0,49	2,68	9,72	2,19	8,07	2,84	0,52	1,69	1,94
Mn _{ox}	0,41	0,12	0,69	12,21	0,00	3,25	0,02	0,38	3,25	0,36	0,57	0,76	0,14	2,75	7,70
MnO	5,11	2,04	8,18	153,32	0,02	34,99	0,30	5,64	34,97	5,34	67,66	8,23	1,50	2,52	6,54

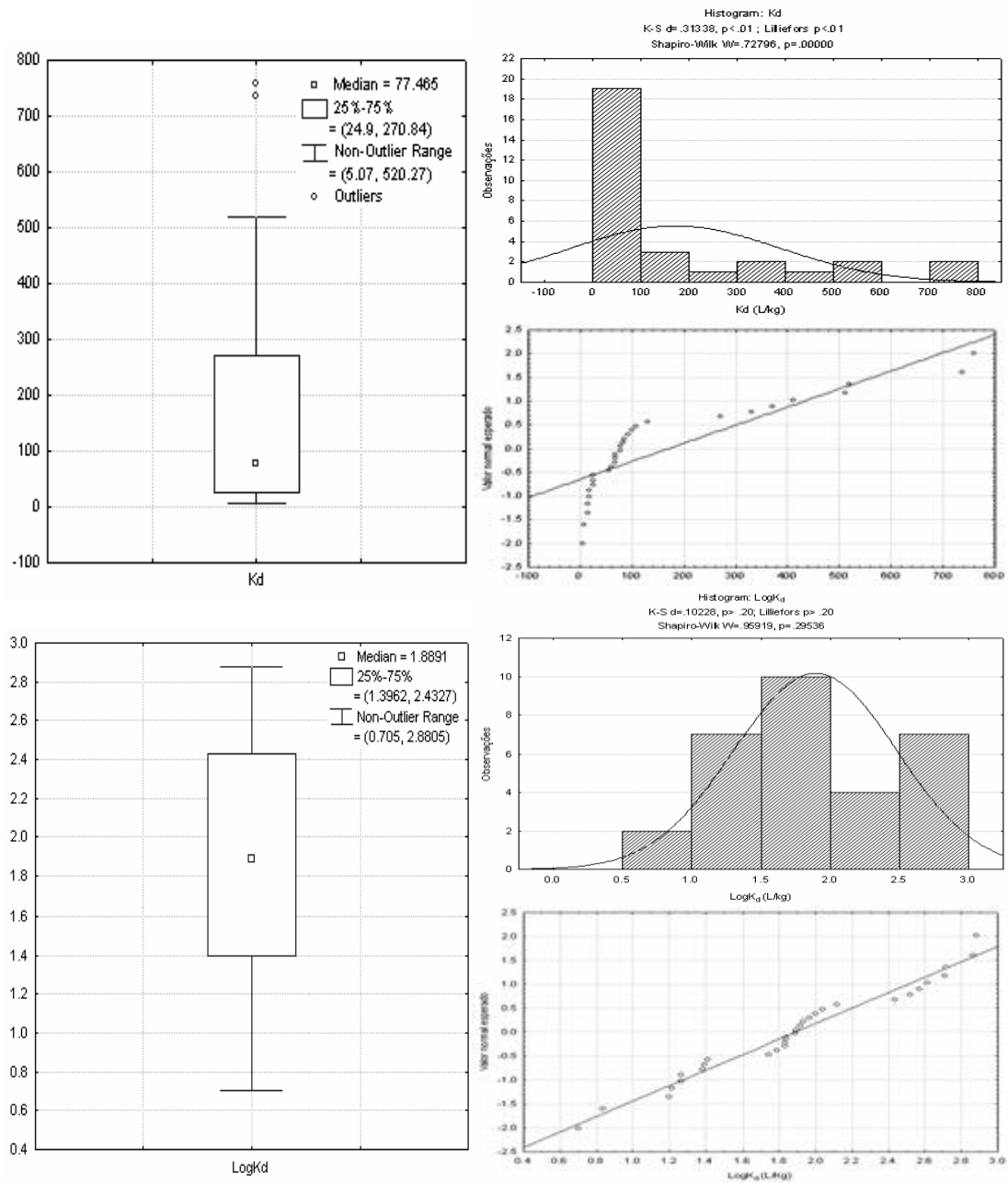


Figura 1. Gráficos de caixa do tipo “box-plot”, histogramas e gráficos de probabilidade normal para distribuição dos valores absolutos e logaritmizados de K_d para todos os solos ($n = 30$)

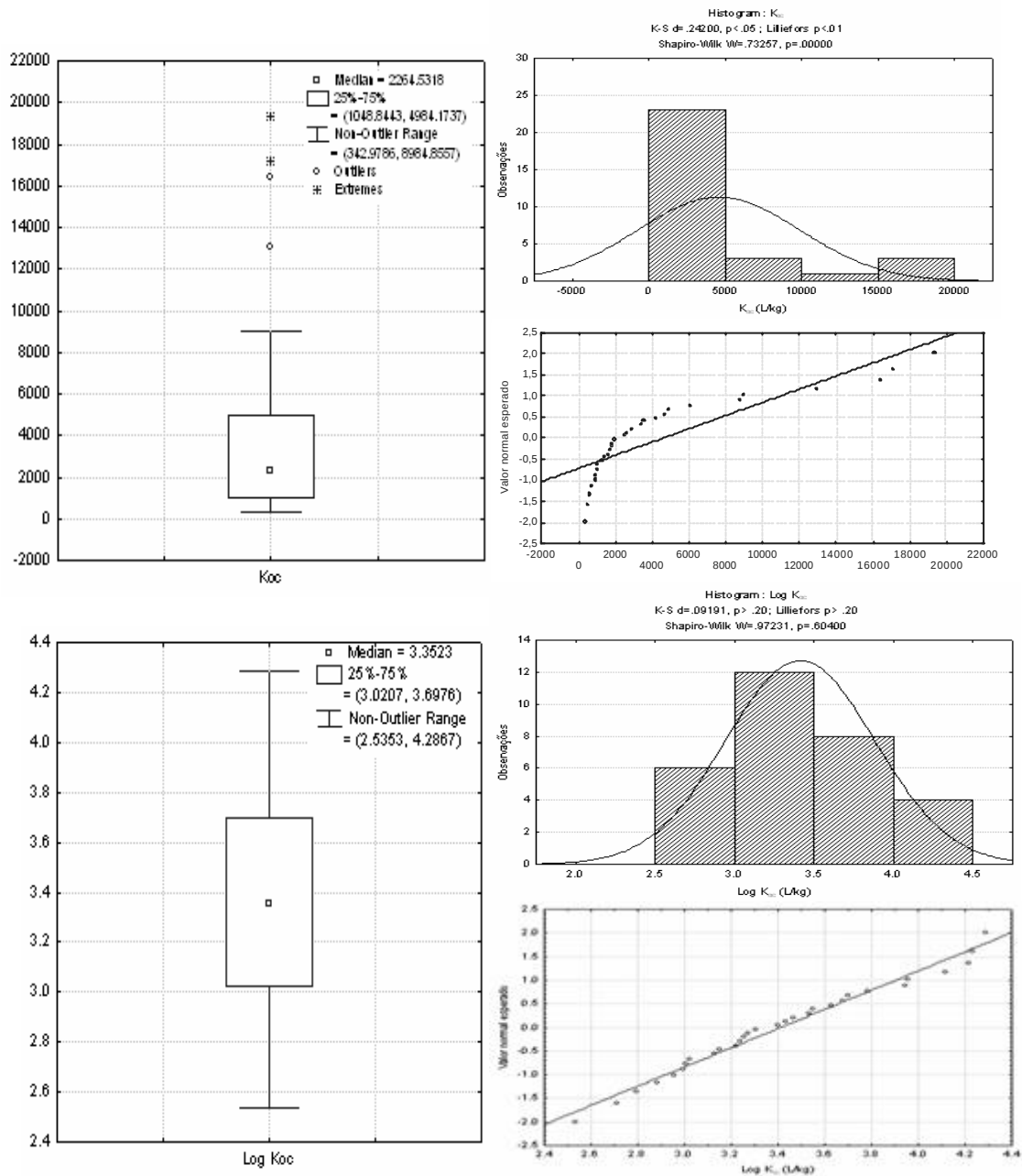


Figura 2. Gráficos de caixa do tipo “box-plot”, histogramas e gráficos de probabilidade normal para distribuição dos valores absolutos e logaritmizados de K_{oc} para todos os solos (n = 30)

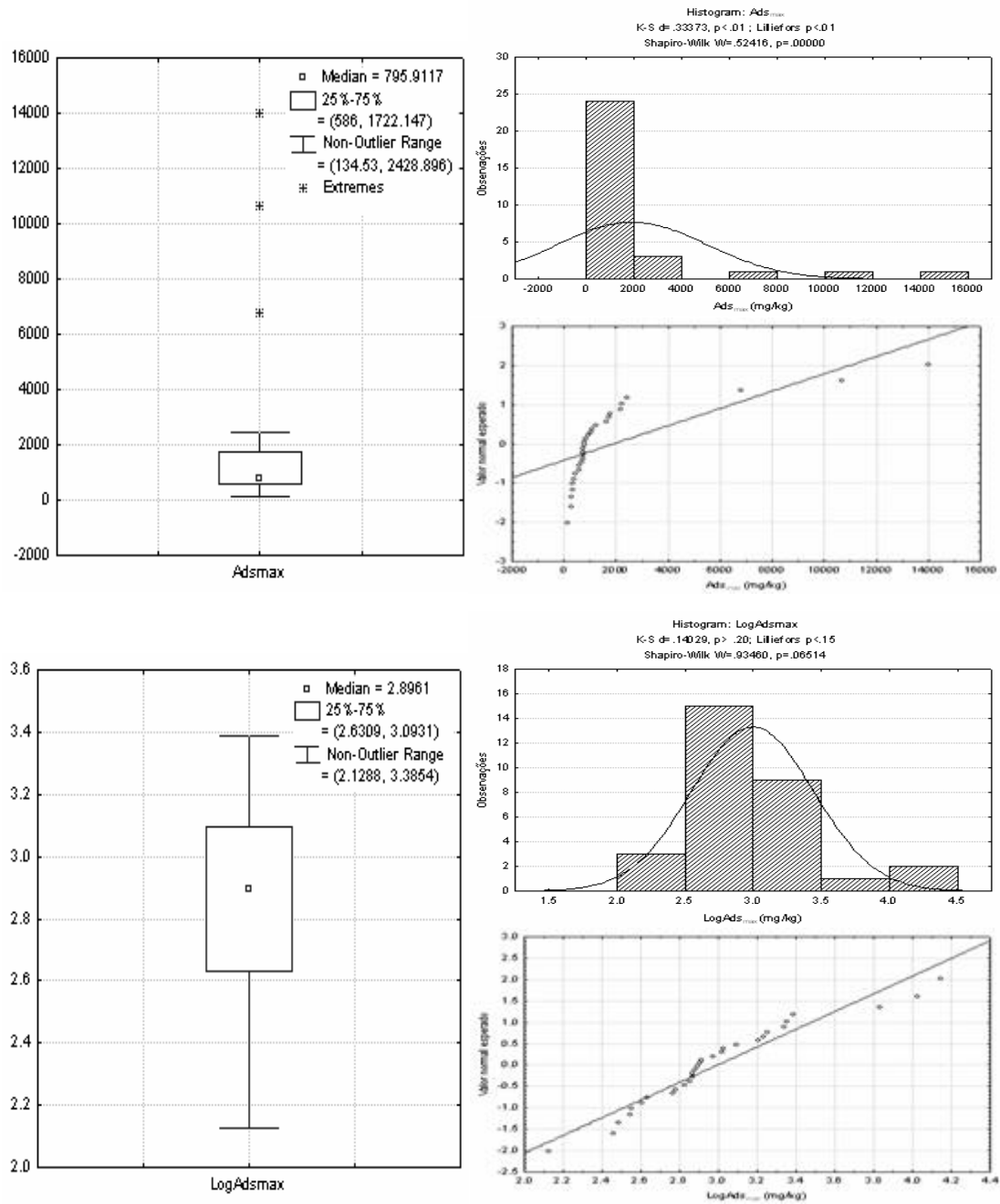


Figura 3. Gráficos de caixa do tipo “box-plot”, histogramas e gráficos de probabilidade normal para distribuição dos valores absolutos e logaritimizados de Ads_{máx} para todos os solos (n = 30)

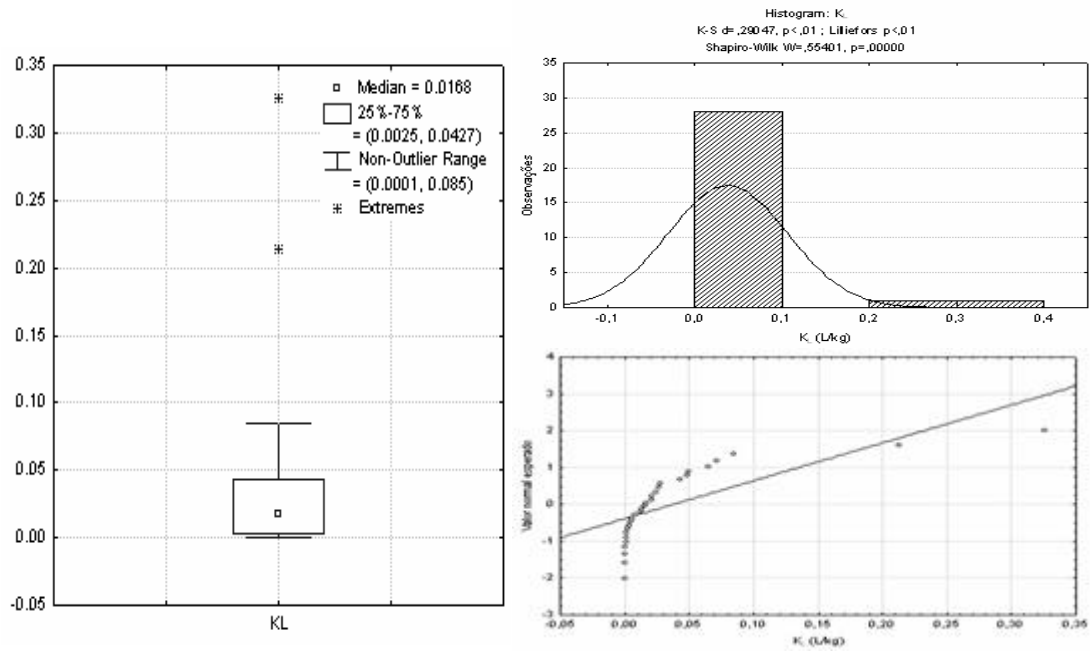


Figura 4. Gráficos de caixa do tipo “box-plot”, histogramas e gráficos de probabilidade normal para distribuição dos valores absolutos de K_L para todos os solos (n = 30)

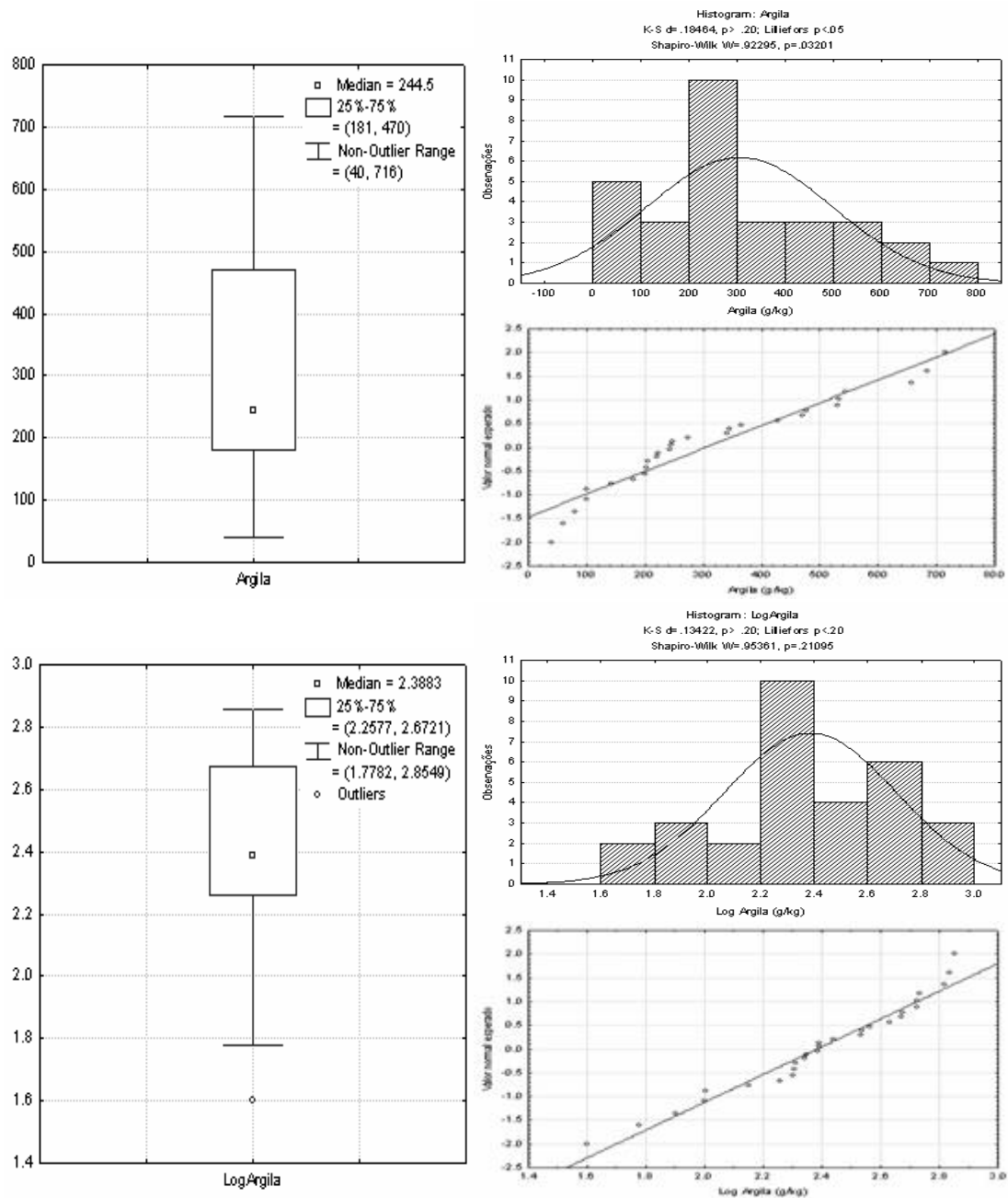


Figura 5. Gráficos de caixa do tipo “box-plot”, histogramas e gráficos de probabilidade normal para distribuição dos valores absolutos e logaritmizados de argila para todos os solos (n = 30)

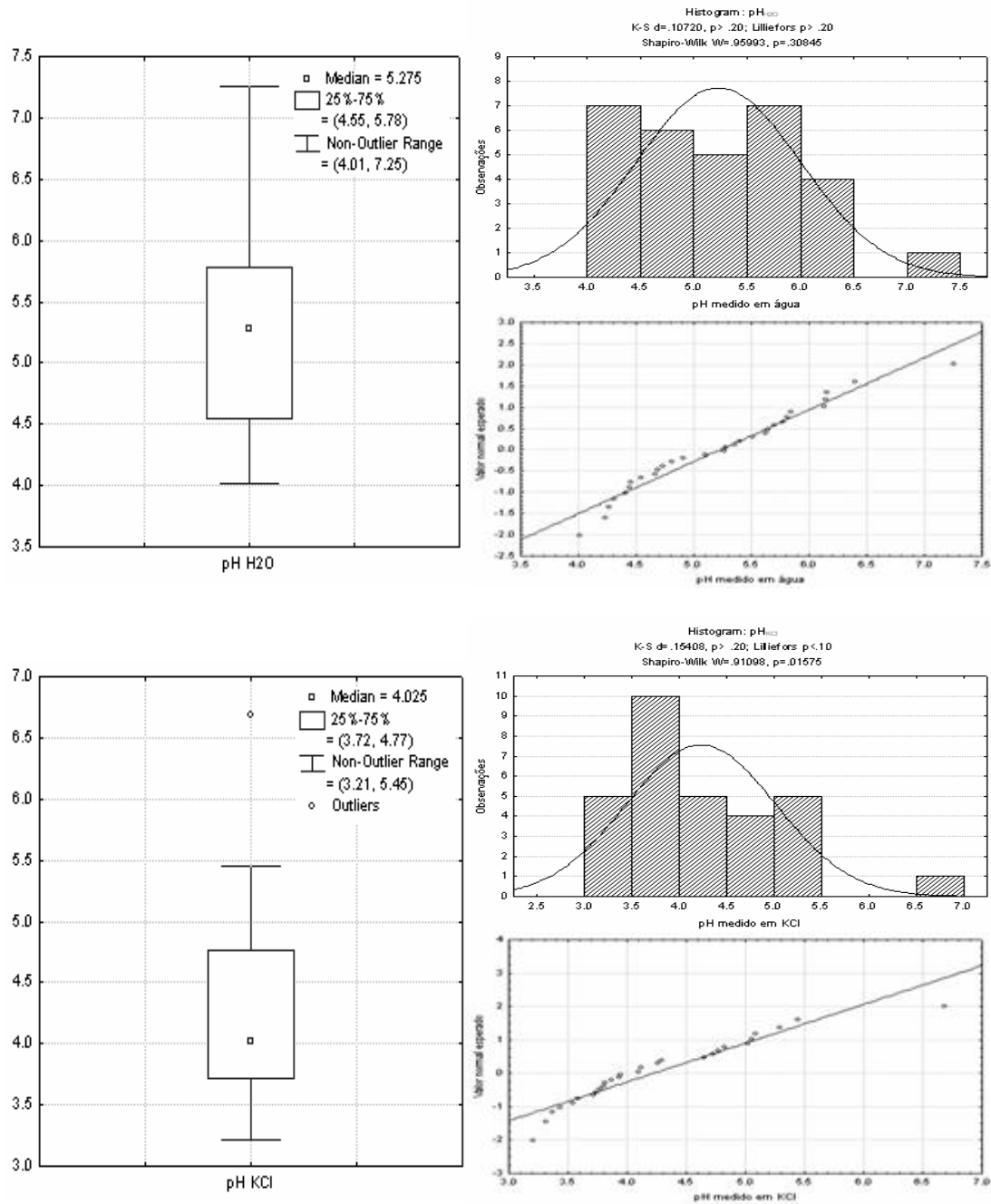


Figura 6. Gráficos de caixa do tipo “box-plot”, histogramas e gráficos de probabilidade normal para distribuição dos valores de pH medido em água e pH medido em KCl para todos os solos (n = 30)

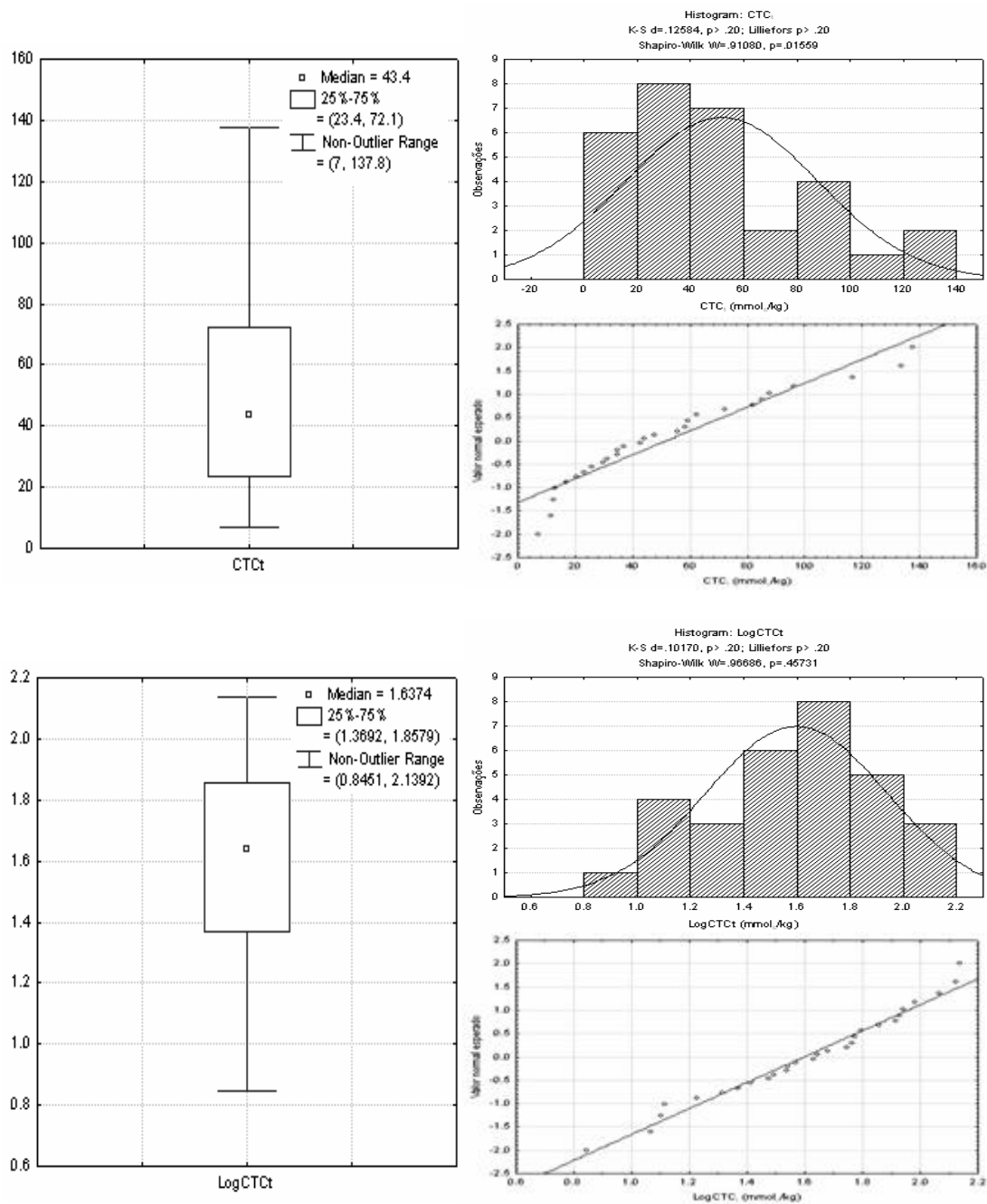


Figura 7. Gráficos de caixa do tipo “box-plot”, histogramas e gráficos de probabilidade normal para distribuição dos valores absolutos e logaritmizados de CTC_t para todos os solos (n = 30)

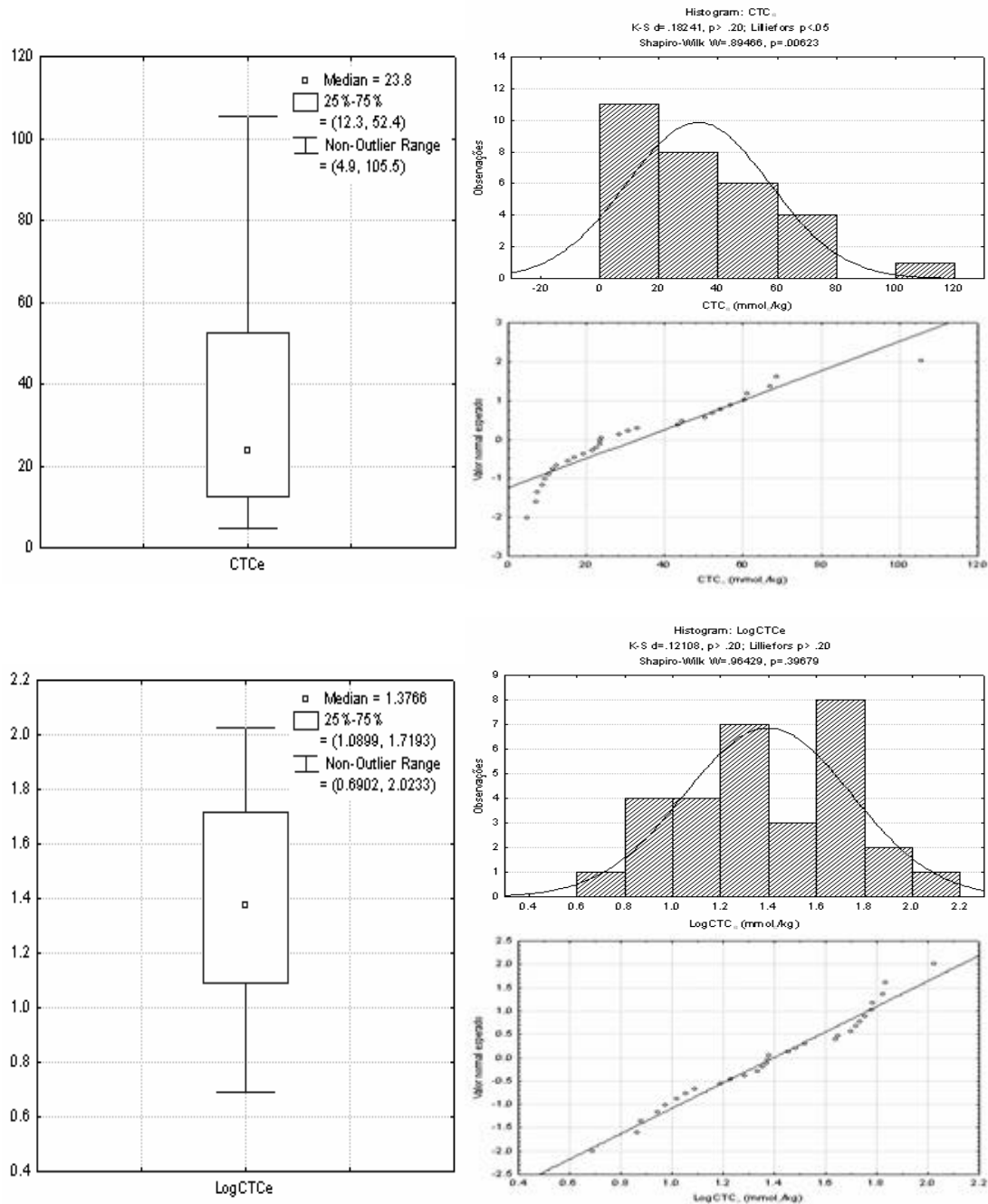


Figura 8. Gráficos de caixa do tipo “box-plot”, histogramas e gráficos de probabilidade normal para distribuição dos valores absolutos e logaritmizados de CTC_e para todos os solos (n = 30)

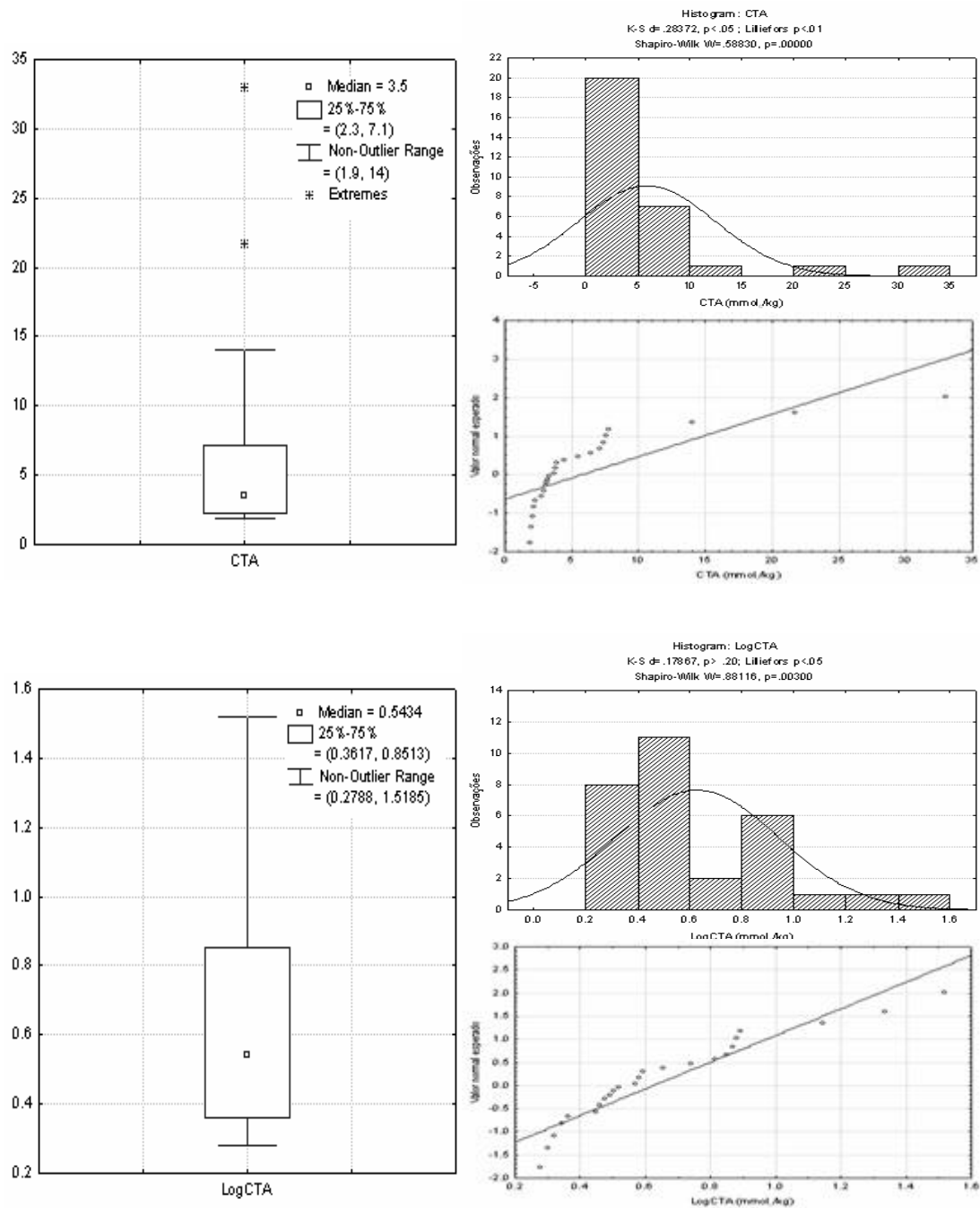


Figura 9. Gráficos de caixa do tipo “box-plot”, histogramas e gráficos de probabilidade normal para distribuição dos valores absolutos e logaritmizados de CTA para todos os solos (n = 30)

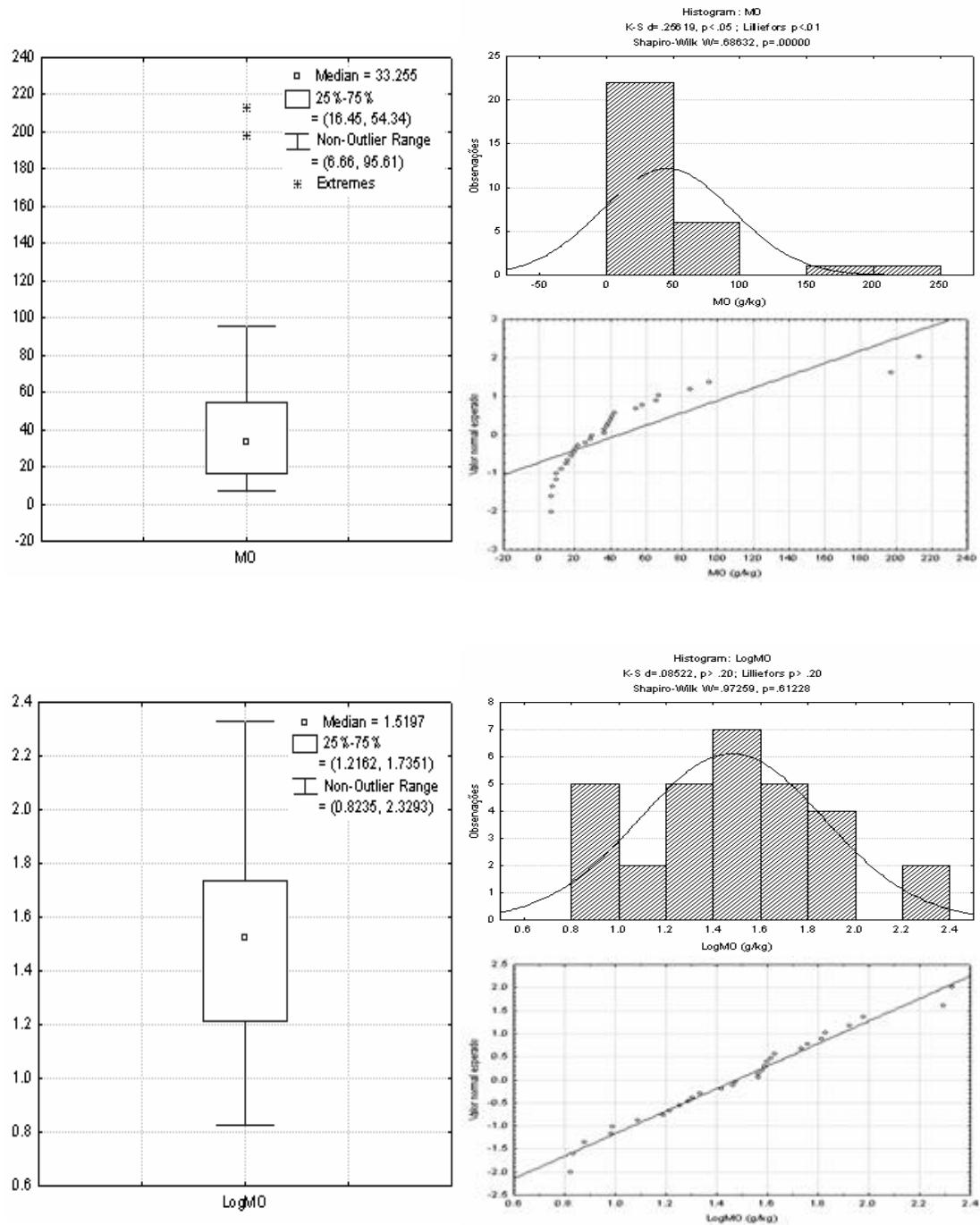


Figura 10. Gráficos de caixa do tipo “box-plot”, histogramas e gráficos de probabilidade normal para distribuição dos valores absolutos e logaritmizados de MO para todos os solos (n = 30)

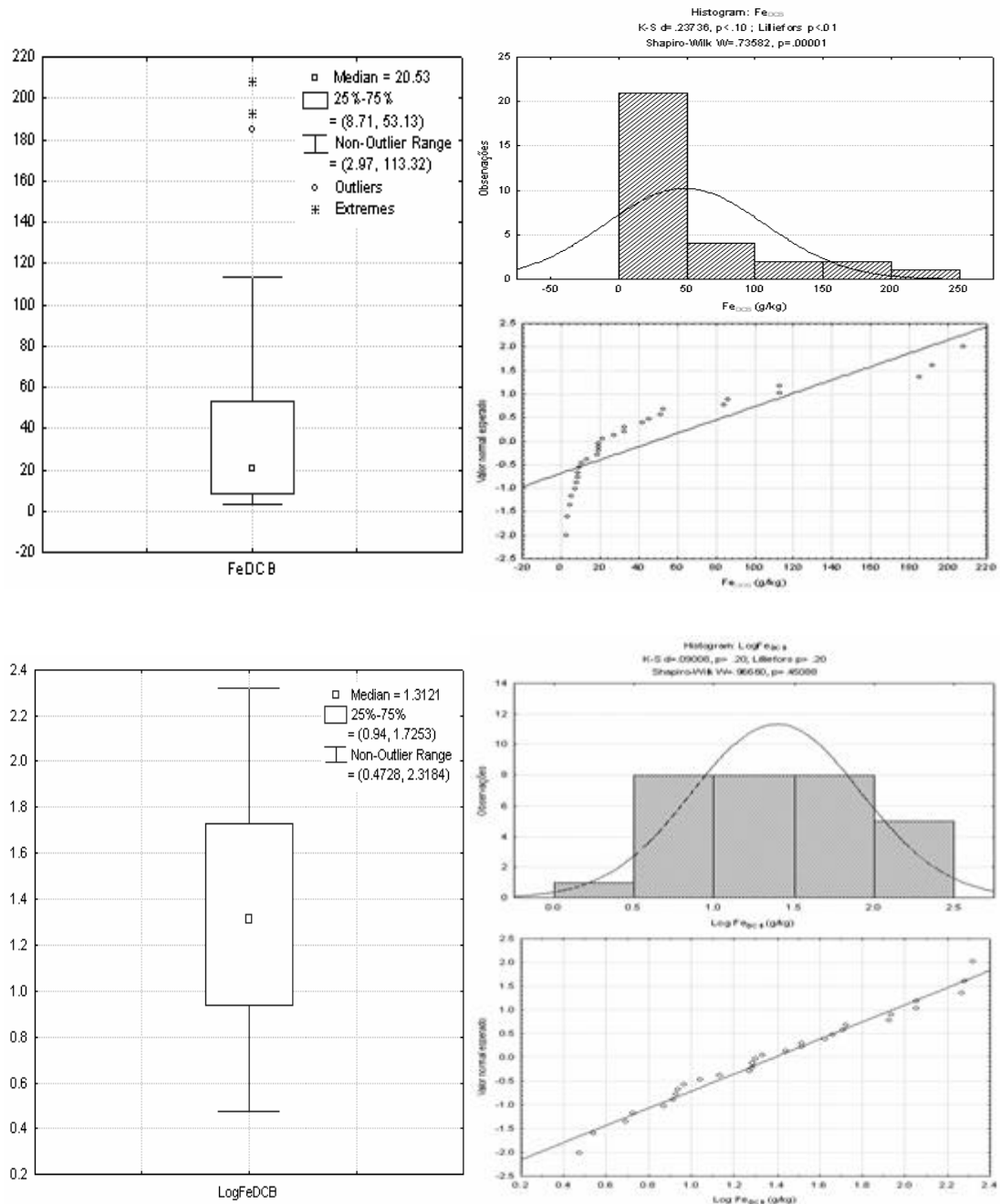


Figura 11. Gráficos de caixa do tipo “box-plot”, histogramas e gráficos de probabilidade normal para distribuição dos valores absolutos e logaritimizados de Fe_{DCB} para todos os solos (n = 30)

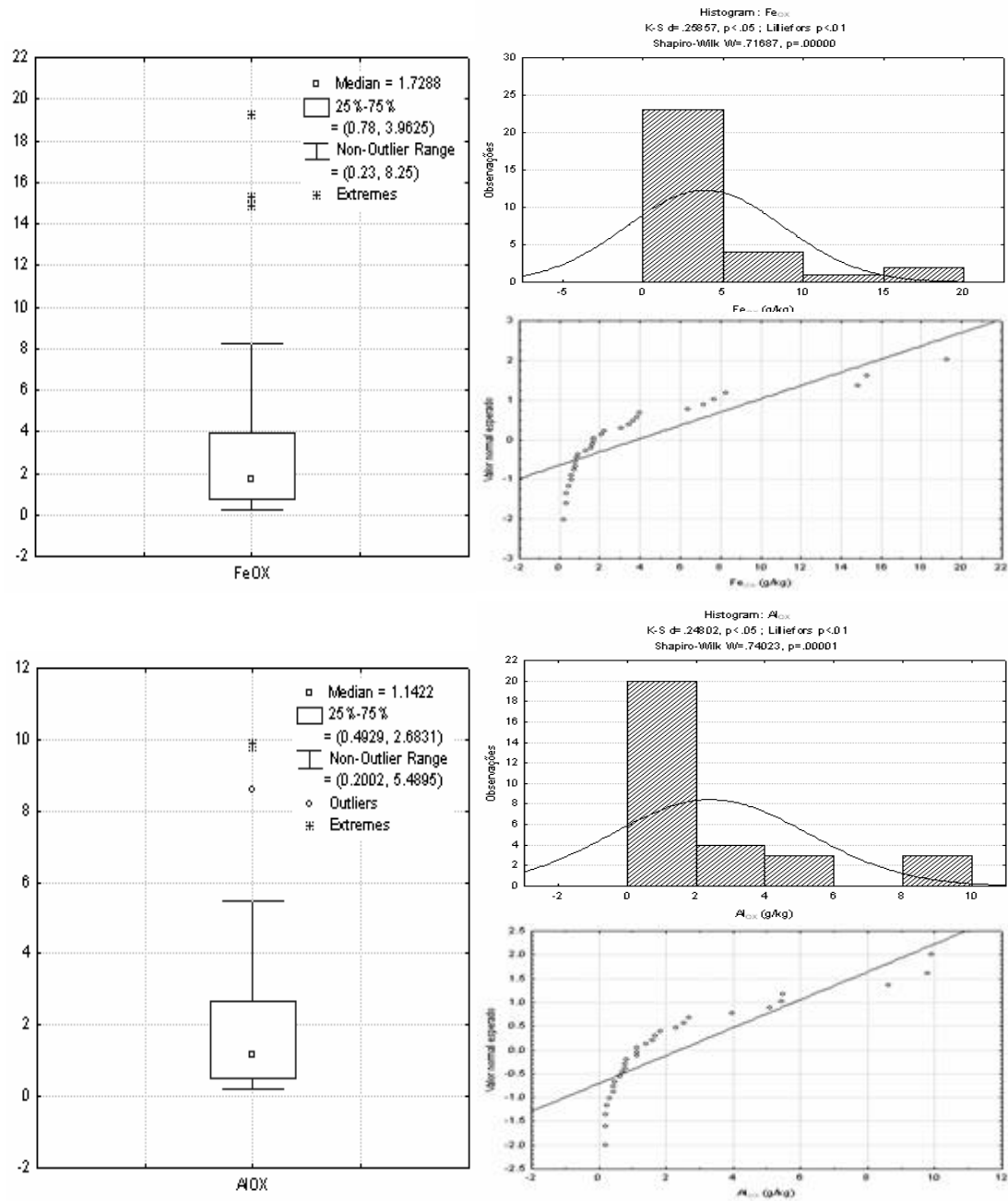


Figura 12. Gráficos de caixa do tipo “box-plot”, histogramas e gráficos de probabilidade normal para distribuição dos valores absolutos de teores de Fe_{ox} e Al_{ox} para todos os solos ($n = 30$)

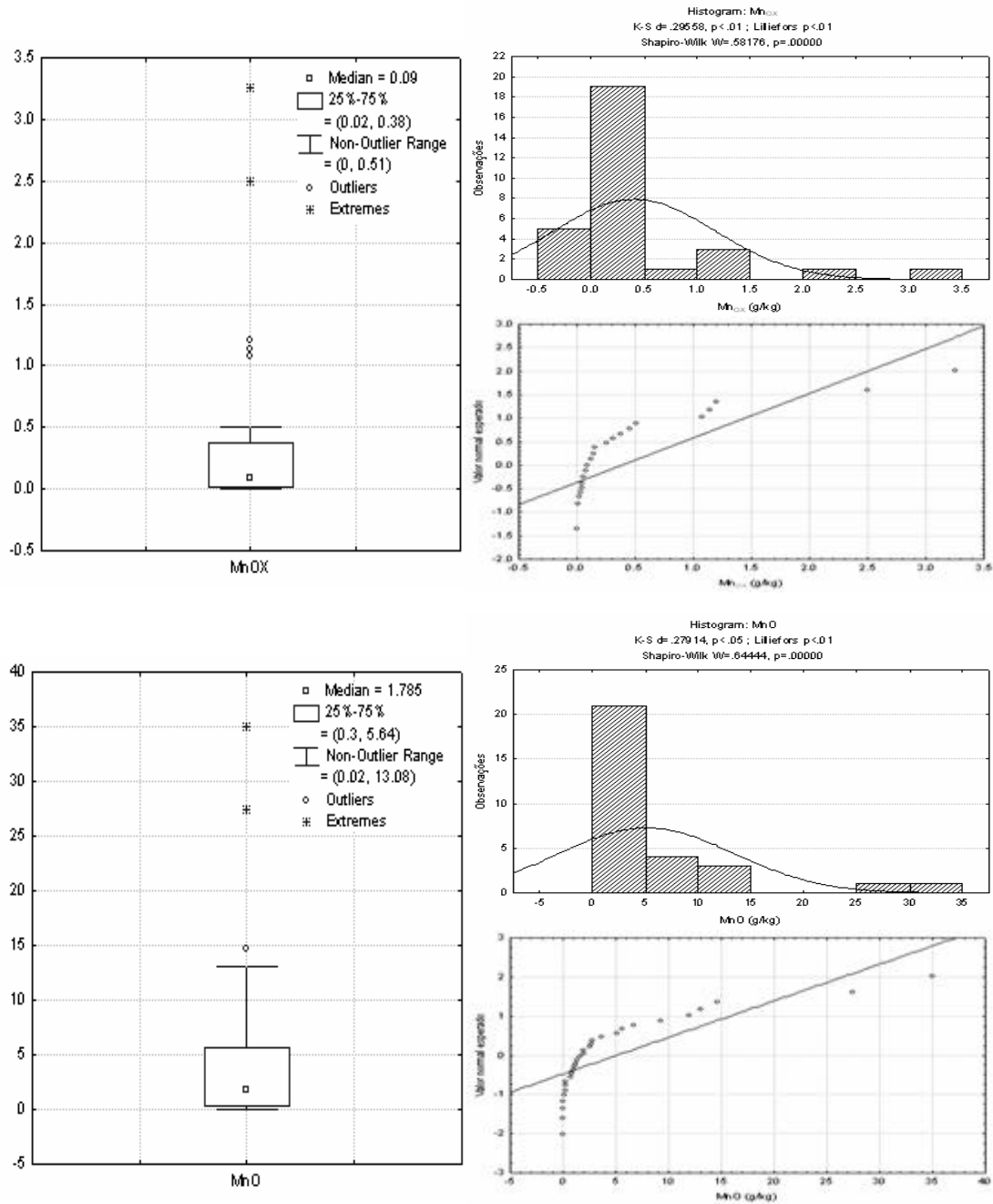


Figura 13. Gráficos de caixa do tipo “box-plot”, histogramas e gráficos de probabilidade normal para distribuição dos valores absolutos de Mn_{ox} e MnO para todos os solos (n = 30)