



# FERTBIO 2012

A responsabilidade socioambiental da pesquisa agrícola  
17 a 21 de Setembro - Centro de Convenções - Maceió/Alagoas

## Teor natural de selênio em solos do estado de Minas Gerais

**Juscimar da Silva<sup>(1)</sup>; Cecilia Rosado Brustoline<sup>(2)</sup>; Vanessa de Paula Ferreira<sup>(2)</sup>; Luiz dos Santos Junior<sup>(3)</sup>; Jaime Wilson Vargas de Mello<sup>(4)</sup>; Miguel Michereff Filho<sup>(1)</sup>**

<sup>(1)</sup> Pesquisador; Embrapa Hortaliças – Centro Nacional de Pesquisa de Hortaliças. BR 060, Km 09, CP 218, 70359-970, Gama-DF; <sup>(2)</sup> Estudante de graduação da UFV; <sup>(3)</sup> Eng. Ambiental, Mestrando em Solos e Nutrição Depto. Solos, UFV <sup>(4)</sup> Professor Associado, Depto. de Solos, UFV; [juscimar@cnpq.embrapa.br](mailto:juscimar@cnpq.embrapa.br) ; [jwvmello@ufv.br](mailto:jwvmello@ufv.br)

**RESUMO** – A geoquímica do selênio tem recebido grande atenção recentemente por causa da sua relevância socioambiental. O objetivo deste trabalho foi determinar os teores naturais de Se em solos do estado de Minas Gerais. As amostras de solos foram submetidas a solubilização ácida parcial utilizando método USEPA 3051a. O Se foi dosado por HG-ICP/OES e os resultados obtidos foram comparados entre as diferentes classes de solos mais representativas do Estado, a litologia e dados publicados na literatura. Cerca de 20% dos solos mineiros apresentaram teor de Se inferiores ao limite de quantificação praticável (LQP = 0,05 mg kg<sup>-1</sup>). Os teores de Se nos solos variaram de <0,05 a 2,14 mg kg<sup>-1</sup>. A média dos teores de Se dos solos mais intemperizados foram superiores aos demais. Já para o grupo de solos desenvolvidos a partir de rochas vulcânicas o valor médio de Se foi notadamente inferior. Apesar da variação observada, os teores de Se estão de acordo com os dados reportados na literatura. Os teores de Se apresentaram correlação altamente significativa com os teores de óxido de alumínio, argila e fósforo remanescente. Os valores do percentil 75 e 90 utilizados para estabelecer valor de referência de qualidade (VRQ) para solos variaram em função da classe de solos e, principalmente, do material de origem.

**Palavras-chave:** Elementos-traço, contaminação, geomedicina, valor de referência de qualidade.

**INTRODUÇÃO** – O estudo dos teores naturais de elementos-traço em solos é necessário para avaliar o grau de poluição resultante de atividades antropogênicas (Rojo et al., 2004) e antes de um solo ser considerado contaminado. Em termos de uso agrícola, este conhecimento pode contribuir para tomada de decisões mais racionais quanto à utilização de insumos, como fosfatos, gesso agrícola, calcários, escórias e lodos de esgoto, ricos em elementos tóxicos em solos que naturalmente apresentam concentrações altas deste elemento.

Além disso, há um grupo de elementos considerados não essenciais para plantas e que fazem parte da dieta de homens e animais que são encontrados em quantidades muito baixas nos solos e a sua restituição, que não é

contemplada nas correções dos solos agrícolas, poderá ser necessária. O selênio (Se) faz parte desse grupo e o teor no solo que define a sua faixa de deficiência ou toxidez é muito próximo. Figueiredo (2009) cita que solos deficientes em Se têm sido identificados em vários países e servem de indicação importante para prevenir doenças, como Kashin-Beck (distúrbio de formação óssea produzindo deformidades e, edema de articulações, dor crônica e fraqueza generalizada) e Keshan (Doença do músculo cardíaco, miocardiopatia).

Nesse sentido, o objetivo do trabalho foi determinar o teor de Se em diferentes solos do estado de Minas Gerais de forma que os resultados obtidos possam ser úteis para diferentes áreas do conhecimento.

**MATERIAL E MÉTODOS** – Para determinação dos teores semi-totais ou “lixiviáveis” (USEPA, 2007) de Se foram utilizadas 305 amostras coletadas no estado de Minas Gerais, pertencentes ao Banco de Solos do Depto. de Solos da UFV (Figura 1).

A coleta dos solos foi realizada aleatoriamente, dentro da unidade de mapeamento, observando-se o predomínio de vegetação preservada ou minimamente impactada como, por exemplo, pastagem nativa. Uma vez definido o ponto de coleta, uma amostra simples foi coletada entre 0 e 20 cm de profundidade e as coordenadas geográficas registradas utilizando um GPS Garmin GPSMAP<sup>®</sup> 76S. Cada ponto de coleta tinha área mínima de 1000 m<sup>2</sup> (maioria com mais de 10.000 m<sup>2</sup>) e eram situados a uma distância mínima de 100 m de estradas. Depois que as amostras foram preparadas para obtenção da terra fina seca ao ar, aproximadamente 5,0 g foram trituradas em almofariz de ágata e passadas em peneira de aço inox com abertura de 200 mesh (0,074 mm). Antes de cada série de solubilização ácida, as amostras foram secas a 40 °C por 48 h em estufa de aço inox, com circulação de ar forçada. Depois desse período as amostras foram deixadas esfriar em dessecadores para evitar a reabsorção de umidade. O método de solubilização ácida adotado foi o da agência de proteção ambiental americana EPA – SW 841 3051a que é o método proposto na Resolução CONAMA N° 420/09 para determinação de valores de referência de qualidade em solos (CONAMA, 2009). As amostras foram pesadas (0,5000 g) e transferidas para tubos de teflon<sup>®</sup> e, em seguida,

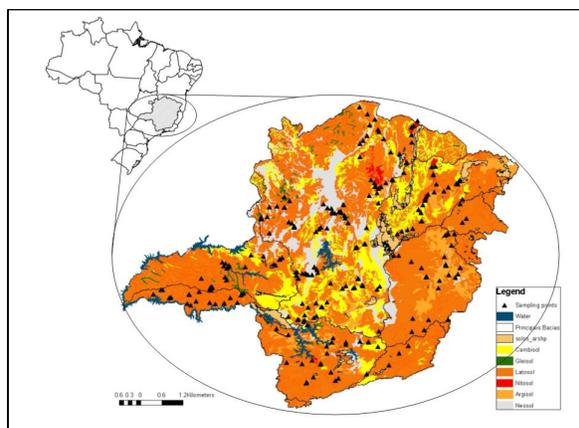


Figura 1. Distribuição espacial dos pontos de coleta.

foram adicionados 9,0 mL de ácido nítrico e 3,0 mL de ácido clorídrico, ambos concentrados. Os tubos foram fechados e levados para o forno de microondas (Marca CEM, modelo MDS 2000), onde a

mistura foi deixada reagir sob alta temperatura e pressão, conforme descrito em USEPA (2007). Depois do período de reação, os extratos foram filtrados para balões de PFA (Brand®) com capacidade de 50 mL, os quais tiveram seu volume completado com água padrão ultrapuro (Milli-Q element, 18 MΩ cm<sup>-1</sup>).

Antes da dosagem do Se, para assegurar a presença do Se em menor estado de valência, uma etapa de pré-redução foi conduzida antes da geração de hidretos. A pré-redução do Se(VI) para Se(IV) foi realizada em tubos de centrifuga tipo falcon de 15 mL, adicionando lentamente 4 mL de HCl concentrado a 3 mL do extrato, (para obter 7 mol L<sup>-1</sup> de HCl na solução de leitura). Depois de tampados, os tubos contendo a solução de leitura foram aquecidos a 90 °C por duas horas em banho-maria.

A dosagem do Se foi realizada por HG-ICP/OES, com auxílio de auto-amostrador (Perkin Elmer, AS-90 plus) configurado para promover lavagens periódicas entre amostras, utilizando como solução de limpeza HCl 10%. As condições operacionais para calibração do HG-ICP/OES encontram-se na Tabela 1. Uma solução de 5,0 µg L<sup>-1</sup> de Se foi utilizada como controle para corrigir possíveis instabilidades do aparelho. Essa solução foi analisada periodicamente a cada 10 amostras, admitindo-se variação entre leituras de 80 a 120%. Quando o valor obtido se apresentava fora desse intervalo o equipamento era novamente calibrado.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO** - Dentre as amostras utilizadas neste trabalho, cerca de 75% foram amostradas nas classes de solos mais representativas do Estado, sendo 148 em Latossolos, 44 em Argissolos e 30 em Cambissolos. Em torno de 20% das amostras apresentaram teor de Se inferior ao limite de quantificação praticável (LQP) do método analítico. Assim, o teor de Se nos solos variou de <0,05 a 2,14 mg kg<sup>-1</sup> (Tabela 2). Esses valores estão dentro do intervalo de valores reportadas na literatura, para solos de diferentes regiões do globo (Kabata-Pendias e Pendias, 2001;

Oldfield, 2002). O maior valor observado foi obtido numa amostra de Latossolo Vermelho Amarelo distrófico desenvolvido a partir de rochas granito-guinassicas, localizado no Parque Nacional do Caparaó.

**Tabela 1** - Condição operacional para gerador de hidretos acoplado ao ICP-OES para dosagem de Se

INSTRUMENTO	CONDIÇÃO OPERACIONAL
<b>ICP-OES</b>	
Potência de radiofrequência (W)	1400
Plano de visão	Axial
Plasma (L min. <sup>-1</sup> )	15
Nebulizador (L min. <sup>-1</sup> )	0,5
Gás auxiliar (L min. <sup>-1</sup> )	0,3
Tempo de integração (s)	2 - 5
Retardamento da leitura (s)	40
Vazão bomba peristáltica (mL min. <sup>-1</sup> )	1,5
Repetição das leituras	3
Comprimentos de onda utilizados (nm)	196.029
<b>Separador gás-líquido</b>	
Redutor	Solução NaBH <sub>4</sub> 0,5% + NaOH 0,05%
Fluxo do redutor (mL min. <sup>-1</sup> )	3,0
Fluxo da amostra (mL min. <sup>-1</sup> )	1,5
<b>Autosampler</b>	
Vazão da bomba (mL min. <sup>-1</sup> )	1,5
Tempo limpeza entre amostras(s)	60

Para o grupo de solos utilizado, o teor médio de Se (0,38 mg kg<sup>-1</sup>) é muito próximo do valor médio reportado por Kabata-Pendias e Pendias (2001), em escala global, para solos superficiais de vários locais do mundo que é de 0,33 mg kg<sup>-1</sup>. Os solos com maior grau de intemperismo (Latosolos e Argissolos) apresentaram médias mais elevadas do que as demais classes de solos. Dois eventos podem estar associados ao maior enriquecimento desses solos. O primeiro, e talvez o mais relevante, está associada com a riqueza do material de origem. As rochas ácidas, como o granito e o gnaisse, em geral contém teores naturais mais altos de Se e como esta litologia predomina no estado de Minas Gerais, os Latossolos e Argissolos herdaram essa característica do material de origem. Em segundo lugar, durante o envelhecimento desses solos houve neoformação e concentração de óxidos e hidróxidos de Fe e Al que apresentam alta afinidade pelas principais espécies iônicas de Se observadas na solução de solos arados que são os oxianions selenito (SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) e, principalmente, selenato (SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Assim, os teores médios mais altos de Se nos Latossolos e Argissolos pode ser devida também a adsorção destas moléculas às superfícies dos colóides por meio de reações de adsorção que evitaram sua perda por lixiviação ao longo do perfil dos solos, principalmente o selenato que é menos retido pelas superfícies coloidais do solo (Goh e Lim, 2004). Alleoni et al. (2009) menciona que por causa da pequena quantidade, ou da ausência completa, de argilominerais 2:1 em solos altamente intemperizados dos

trópicos a caulinita e os oxihidróxidos de Fe e Al têm papel importante no processo de adsorção de íons nesses solos. As correlações altamente significativas Se-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Se-Arg e Se-P-rem corroboram as afirmações de Alleoni et al. (2009) e reforçam a hipótese de que os teores mais altos de Se nos Latossolos e Argissolos estão associados não apenas à riqueza do material de origem mas também das reações de adsorção. Os baixos coeficientes de correlação se devem muito provavelmente a ampla variabilidade dos dados.

A região do Triângulo Mineiro é a principal área agrícola do estado de Minas Gerais e, por isso, os solos daquela região merecem estudos pontuais. Ao selecionar apenas os solos da região, desenvolvidos a partir de basalto e arenitos sob forte influência do basalto, verificou-se redução acentuada na média dos teores de Se (0,19 mg kg<sup>-1</sup>), sendo igual à observada para solos desenvolvidos de rochas vulcânicas (Kabata-Pendias e Pendias, 2001). Durante a atividade vulcânica o selênio é perdido na forma de gases e, por essa razão, seus teores em rochas vulcânicas são geralmente baixos (Salminen et al., 2012).

Para o estabelecimento de valores de referência de qualidade (VRQ) para elementos traço de relevância ambiental em solos, o CONAMA (2009) por meio da resolução normativa N° 420/09 deixa a critério de cada estado tanto o estabelecimento de um valor único de VRQ ou um VRQ para cada classe de solo, como também o uso do percentil 75 ou 90 do universo amostral. Nesse sentido, embora estabelecimento de um VRQ para Se no estado de Minas não tenha sido o objetivo deste trabalho, os dados de percentil 75 e 90 apresentaram ligeira variação entre as classes de solos, mas alterou visivelmente quando se agrupou as amostras em função do material de origem. Isso sugere que o estabelecimento de VRQ requer estudo caso a caso.

**CONCLUSÕES** – O teor natural de Se nos diferentes solos do estado de Minas Gerais apresentou valores semelhantes aos reportados na literatura. Solos de rochas vulcânicas apresentaram teores inferiores aos demais solos desenvolvidos em diferentes materiais de origem. Os teores de Se apresentaram correlação altamente significativa com algumas características físicas e químicas dos solos, especialmente para com teores de óxido de alumínio, argila e concentração de fósforo remanescente. Os valores do percentil 75 e 90 variaram em função da classe de solos e, principalmente, do material de origem.

**AGRADECIMENTOS** - Os autores agradecem a Fundação Estadual do Meio Ambiente – FEAM e a FAPEMIG pelo auxílio financeiro.

## REFERÊNCIAS

ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A.; CASAGRANDE, J.C.; SOARES, M.R. Química dos solos altamente intemperizados. In: MELLO, V.F.; ALLEONI, L.R.F. **Química e mineralogia do solo**. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira do Solo, 2009. v.2. p.381-447.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA (2009). **Resolução N° 420**. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>. Acesso em 12 junho 2010.

FIGUEIREDO, B.R. Química do solo e saúde pública: a contribuição da geologia médica. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. **Boletim Informativo**, 34:03 12 – 15, 2009.

GOH, K.H.; LIM, T.T. Geochemistry of inorganic arsenic and selenium in a tropical soil: effect of retention time, pH and competitive anion on arsenic and selenium adsorption. **Chemosphere**, 55: 849-859, 2004.

KABATA-PENDIAS, A; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 3<sup>rd</sup> ed. CRC Press, Boca Raton, 2001. 432 p.

OLDFIELD, J.E. **Selenium world atlas** (Updated edition) Selenium-Tellurium Development Association (STDA), 2002. Disponível em: <http://www.369.com.cn/hcenglish/Se%20Atlas%202002.pdf>. Acessado em 12 junho de 2012.

SALMINEN, R.; BATISTA, M.J.; BIDOVEC, M.; DEMETRIADES, A.; DE VIVO, B.; DE VOS, W.; DURIS, M.; GILUCIS, A.; GREGORAUUSKIENE, V.; HALAMIC, J.; HEITZMANN, P.; LIMA, A.; JORDAN, G.; KLAVER, G.; KLEIN, P.; LIS, J.; LOCUTURA, J.; MARSINA, K.; MAZREKU, A.; O'CONNOR, P.J.; OLSSON, S.Å.; OTTESEN, R.T.; PETERSELL, V.; PLANT, J.A.; REEDER, S.; SALPETEUR, I.; SANDSTRÖM, H.; SIEWERS, U.; STEENFELT, A.; TARVAINEN, T. **FOREGS Geochemical Atlas of Europe, Part 2: Background Information, Methodology and Maps**. Electronic version. Disponível em: <http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/index.php>. Acessado em 10 junho de 2012.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. **Microwave assisted acid digestion of sediments sludge, soils, and oils**. EPA SW 846 3051a, 2007, 30p.

Tabela 2. Valores mínimos, máximos, médios e medianos de selênio obtidos para as diferentes amostras de solos

	Solo					Material Origem	
	Geral (n = 305)	Latosolo (n = 148)	Argissolo (n = 44)	Cambissolo (n = 30)	Neossolo (n = 33)	Basalto (n = 27)	Outros (n = 278)
	----- mg kg <sup>-1</sup> -----						
Mínimo	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Máximo	2,14	2,14	1,64	1,09	1,22	1,09	2,14
Média	0,38	0,42	0,44	0,35	0,30	0,19	0,40
Mediana	0,29	0,31	0,35	0,25	0,26	0,13	0,31
Percentil-75	0,51	0,53	0,66	0,45	0,42	0,22	0,53
Percentil-90	0,86	0,91	0,89	0,92	0,70	0,35	0,87
Solos do mundo <sup>1/</sup>	0,05 – 1,27	0,55 – 1,05 <sup>3/</sup>	0,14 – 0,50 <sup>4/</sup>	0,30			
Solos do mundo <sup>2/</sup>	0,01 – 2,00						
Solos argilosos <sup>1/</sup>	0,30 – 0,50						
Solos desenvolvidos de rochas vulcânicas <sup>1/</sup>						0,19	
Solos desenvolvidos de granitoides <sup>1/</sup>							0,23
Granito <sup>1/</sup>							0,05 - 0,09

<sup>1/</sup> valores médios reportados por Kabata-Pendias e Pendias (2001) e referências citadas pelos autores; <sup>2/</sup> Oldfield (2002); <sup>3/</sup> número precedido do sinal < refere-se ao limite de quantificação praticável (LQP) do método analítico; <sup>4/</sup> Ferralsols; <sup>5/</sup> Podzols.

Tabela 3. Correlação de Pearson entre o Se e as características químicas e físicas dos solos (n=305)

	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	pH <sub>H2O</sub>	pH <sub>KCl</sub>	P	K	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	H + Al	SB
Se	0,29 <sup>***</sup>	0,38 <sup>***</sup>	-0,25 <sup>***</sup>	-0,07 <sup>ns</sup>	-0,12 <sup>*</sup>	-0,13 <sup>*</sup>	-0,14 <sup>*</sup>	-0,05 <sup>ns</sup>	0,17 <sup>**</sup>	0,29 <sup>***</sup>	-0,13 <sup>*</sup>
	t	T	V	m	MO	P-rem	AG	AF	Silte	ARG	
Se	-0,07 <sup>ns</sup>	0,22 <sup>***</sup>	-0,22 <sup>***</sup>	0,13 <sup>*</sup>	0,21 <sup>***</sup>	-0,33 <sup>***</sup>	0,10 <sup>ns</sup>	-0,15 <sup>**</sup>	0,07 <sup>ns</sup>	0,37 <sup>***</sup>	

MO, matéria orgânica; P-rem, fosforo remanescente; AG, areia grossa; AF, areia fina; ARG, argila; \*\*\*, \*\*, \* significativos a 0,1, 1 e 5%, respectivamente; ns, não significativo.