

CLORETOS (Cl^-) NOS SOLOS DO ESTADO DE SÃO PAULO, E SUA DOSAGEM

J. E. de Paiva Neto

e

M. Seixas Queiroz

Há dois anos, a Secção de Agroeologia vem estudando métodos e possibilidades de dosagem do iônio Cl^- nos nossos solos. O trabalho que ora publicamos representa o resultado dessas pesquisas.

GEOQUÍMICA DO IÔNIO Cl^-

Entre os halogênios, o iônio Cl^- é o mais abundante na crosta terrestre. Está, em geral, na forma de cloretos, quer nas águas dos oceanos, quer nas rochas salinas.

O iônio Cl^- também entra na constituição dos seguintes minerais: Sodalite, também denominado "Glaukolithe", que é essencialmente um alumosilicato de sódio, contendo 5 a 7% de Cl; Marialita $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_9\text{O}_{24}\text{Cl}$ contendo 4,1% de Cl; Apatita, que é um clorofosfato ou fluorofosfato de cálcio, contendo cerca de 0,1 a 0,5% de Cl, e um mineral bastante disseminado nas rochas eruptivas; Cloreto de prata e outros, de maior ou menor importância.

Clarke [citado por Behrend e Berg (15)] avalia o teor médio em Cl nas rochas eruptivas que constituem a parte principal da litosfera em cerca de 0,063%; nos calcários brancos em cerca de 0,02% e cita os folhêlos e arenitos em geral, como possuindo apenas traços.

Na forma elementar é, em geral, encontrado nos gases emanados dos vulcões.

Segundo Clarke e outros autores (3) é, contudo, a atmosfera o principal fator atual, responsável pelo ciclo do iônio Cl^- na crosta terrestre.

Reproduzimos aqui um quadro obtido do livro de Clarke, o qual nos mostra que a chuva pode trazer cloretos e em quantidades elevadas.

Cloretos trazidos à superfície da terra pelas chuvas

(Libras por acre e por ano Clarke (3) (pág. 56)

LOCALIDADES	Cl ⁻	NaCl	OBSERVAÇÕES
Girencester (Inglaterra)	—	36,10	média de 26 anos
Rothamsted	14,40	24,00	
Rothamsted	14,87	—	
Perúgia (Itália)	—	37,95	em 1887
Ceilão	180,00	—	
Calcutá	32,87	—	
Madras	36,27	—	
Odessa..... (Rússia)	17,00	—	
Barbados	116,98	—	média de 5 anos
Guiana inglesa	129,24	195,00 20 anos
Nova Zelândia	61,20	— 4½ anos

No quadro seguinte figuram outros dados, não menos interessantes e que mostram a contribuição das chuvas e dos ventos no transporte de sais. Foram publicados por Pierre, citado também por Clarke (3).

Quilogramas de sais por hectare, precipitados pelas chuvas em Cannes, na Normandia, no ano de 1851

SAIS	QUILOGRAMAS
NaCl	37,5
KCl	8,2
MgCl ₂	2,5
CaCl ₂	1,8
Na ₂ SO ₄	8,4
K ₂ SO ₄	8,0
CaSO ₄	6,2
MgSO ₄	5,9

Total de sais em quilogramas... 78,5

Também a intensidade dos ventos influencia bastante na riqueza em sais das chuvas caídas no interior, mais ou menos distante do litoral.

Ainda citados por Clarke (3), podemos mencionar os trabalhos de F. Dubois (arch. Musei Teiler, 2d ser., vol. 10, 1907, pág. 441), que estima a quantidade em sais, anualmente precipitados pelas chuvas em duas províncias da Holanda, em cerca de 6.000.000 Kg.

Em nosso Estado, observa-se leve acréscimo do teor em Cl⁻, nos solos mais próximos do litoral. Deve isso ser atribuído à proximidade do oceano e a maiores quantidades de chuvas carregadas de cloretos.

São, além disso, solos que retêm as águas das chuvas, pois se encontram, ainda em grande parte, cobertos de matas, evitando, desta forma, que se produzam grandes enxurradas.

Já no planalto paulista, a lavagem dos solos é bem mais intensa, com exceção dos solos de baixadas impermeáveis e sem grande movimento de água. Também no interior, as águas das chuvas são, provavelmente, menos carregadas de sais do que as próximas ao litoral.

Os cloretos alcalinos e alcalino-terrosos são de grande solubilidade e onde houver movimento de água não será possível o acúmulo dos mesmos.

Em levantamentos topográficos minuciosos, de baixadas pouco permeáveis, observamos que o teor em íon Cl^- é relativamente alto e está estreitamente relacionado com a topografia do terreno. Não é o mesmo caso, porém, se a baixada fôr atravessada por água mais ou menos corrente.

Podemos dizer, em resumo, que os nossos solos possuem, em geral, teor baixo em cloretos.

As rochas de nosso Estado, provavelmente, contribuem pouco para o aumento do teor em Cl^- .

A IMPORTÂNCIA DOS CATIONIOS Cl^- NA FISILOGIA ANIMAL E VEGETAL

A presença do íon Cl^- na fisiologia animal é reconhecida desde a mais remota antiguidade. Grande parte dos sais minerais que entram na constituição da linfa, do sangue, pus, etc., são cloretos. Na fisiologia vegetal, contudo, só muito depois, e, pode-se mesmo dizer, só nos últimos tempos foram efetuadas experiências nesse sentido, levando em consideração esse íon.

Eis a razão por que, nos dias que correm, grande número de pesquisadores se ocupa com o estudo da influência dos cloretos na fisiologia vegetal (existem hoje mais de trezentos trabalhos sobre a influência do íon Cl^- na fisiologia).

Segundo Jung (5), o íon Cl^- está presente em quase tôdas as plantas, com exceção das coníferas. Êste autor estudou microquimicamente a ocorrência e a distribuição do elemento citado, nos tecidos de grande número de plantas. O teor em Cl^- vai, em geral, decrescendo, das folhas para as raízes, sendo mais abundante nos tecidos parenquimatosos e suculentos. As raízes carnosas e os rizomas possuem teor relativamente elevado, dando-se o contrário com as epidermes, os feixes fibro-vasculares, o pólen e os tecidos lenhosos.

As esponjas, os musgos e epífitas contêm apenas traços (7).

Tôdas as sementes contêm Cl^- em maior ou menor teor.

Latshaw e Miller (6) analisaram a planta *Zea Mays* (milho). Vamos reproduzir aqui apenas o teor em Cl^- encontrado nos diferentes órgãos.

ORGÃOS	Cl^- % NO MATERIAL SÊCO
folhas	0,222
hastes	0,224
sementes	0,033
pendão	0,120
raízes	0,110

Como se verifica, o teor em Cl^- no milho é relativamente elevado. Se calcularmos os teores acima, em % de cinzas, podemos afirmar, sem receio de errar, que encontraremos valores, pelo menos 10 vezes maiores. As sementes possuem, em geral, teor em cinza pura, da ordem de 1,3%. Se calcularmos o Cl^- em relação a êsse teor em cinza, observaremos que atinge 2,5 de Cl^- %.

Para o estudo dos solos, não só interessa a questão das necessidades da planta nos diversos elementos, como também o seu grau de tolerância com relação aos diversos íônios.

Sabemos, hoje, que o algodão é bastante tolerante a concentrações relativamente elevadas de cloretos. Portanto, se os solos destinados ao algodão apresentarem teor em Cl^- um pouco acima do normal, não será isso motivo para apreensão.

Como fonte mais moderna para a literatura dos cloretos, podemos citar o trabalho de Haas (4).

MÉTODOS DE DOSAGEM DO IÔNIO Cl^-

Os métodos de dosagem quantitativa do íonio Cl^- podem ser classificados em dois grupos :

- 1.º — Métodos puramente químicos e que podem ser gravimétricos ou volumétricos.
- 2.º — Métodos baseados em processos físico-químicos e que podem ser nefelométricos, colorimétricos ou eletrométricos.

De tôdas essas possibilidades de determinação do íonio Cl^- , adaptaram-se melhor aos nossos trabalhos, os métodos eletrométricos e, entre êsses, o eletro-titrométrico ideado inicialmente por R. J. Best (2). Snyder (11) também usou êsse método para a dosagem do Cl^- no solo. Ver também Piper (10) e Neller (8). Os demais, apresentam os seguintes inconvenientes :

- a — Sendo o material "solo" demasiadamente heterogêneo, torna-se difícil a escolha de um tratamento geral para extração do íonio Cl^- do mesmo.
- b — Requerem tratamento posterior e marcha analítica complexa e demorada, o que falscia, em grande parte, os resultados finais.
- c — O teor em substâncias minerais e orgânicas no estado coloidal é, em geral, elevado.
- d — Exigem o emprêgo de aparelhagem mais complexa e mais dispendiosa.
- e — Tornam geralmente necessária a dosagem de teores muito baixos em Cl^- , etc.

O método eletrométrico de Best é aquêle que nos interessa nesse trabalho e que passamos a descrever.

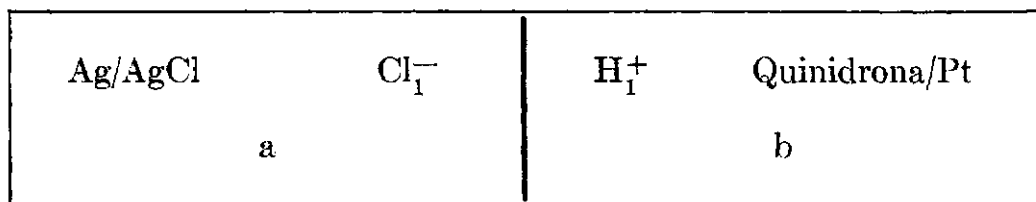
Êsse método de Best (2) baseia-se no seguinte : construção de uma semi-pilha que desenvolva um potencial de +0,521 volts e que, portanto,

compense o potencial desenvolvido pelo eletrodo de Ag/AgCl, que é justamente de $-0,521$ colocado em uma solução saturada de AgCl, cuja concentração (Cl^-) é igual a $1,2 \cdot 10^{-5}$ a 25°C . Quando mergulhamos o eletrodo Ag/AgCl em uma solução contendo íon Cl^- , a diferença de potencial que se desenvolve na interface AgCl— solução é dada pela fórmula seguinte :

$$E = E^\circ - \frac{R T}{F} \log \frac{1}{\text{Cl}^-}$$

E° é uma constante deste eletrodo ; tendo a 25°C , o valor de $0,2221$.

A outra semi-pilha pode ser construída usando o eletrodo de quinidrona e, assim, teremos a seguinte pilha formada :



A f. e. m. dessa pilha é obtida pela fórmula seguinte :

$$E = E^\circ_a - \frac{R T}{n F} \log \frac{1}{\text{Cl}^-} + E^\circ_b - \frac{R T}{n F} \log \frac{1}{\text{H}^+} \text{ e que a } 25^\circ \text{C e}$$

usando log. de base 10, temos

$$E = 0,4769 - 0,0591 \log \frac{1}{\text{Cl}^-} - 0,0591 \log \frac{1}{\text{H}^+}$$

$$E = 0,4769 - 0,2955 - 0,0591 \log \frac{1}{\text{H}^+} \text{ no ponto final da titulação}$$

temos a f. e. m. = 0, logo,

$$0,1814 - 0,0591 \log \frac{1}{\text{H}^+} = 0, \text{ donde,}$$

$$0,0591 \log \frac{1}{\text{H}^+} = 0,1814 \frac{1}{\text{H}^+} = \frac{0,1814}{0,0591} = 3,07$$

Logo, o pH semi-pilha de quinidrona deve ser igual a 3,07 a 25°C .

O índice encontrado por Best, foi de 3,03, porém, hoje, já possuímos constantes mais precisas, motivo por que existe essa diferença.

A sensibilidade do método chega até $1,2 \cdot 10^{-5}$ molgr. por litro, ou seja, 0,42 mg de Cl^- por litro, considerado-se que essa eletrotitração pode ser facilmente executada em um volume de 50 ml de solução.

As quantidades absolutas de íonio Cl^- titulável serão de 0,021 mg ou 21 microgramas.

Construindo montagem especial, de tamanho semi-micro, de cêrca de 10 ml, cremos ser bem possível a eletro-titração de teores até cinco microgramas.

CONSTRUÇÃO DO APARELHO

O aparelho para dosagem eletro-titrométrica do íonio Cl^- é bastante simples (fig. 1): compõe-se de um galvanômetro, cuja sensibilidade deve atingir 1.10^{-6} amp. com uma resistência de cêrca de 600 a 1.000 Ohms e que na figura 1 assinalamos com a letra G; um agitador pequeno com cêrca de 100 a 150 r. p. m.; uma semi-pilha de eletrodo de quinidrona; um eletrodo de cloreto de prata; uma bureta aferida de 0,1 ml e um vaso de Boêmia de 400 a 500 ml.

1. Construção da semi-pilha com eletrodo de quinidrona

Depois de grande número de ensaios, passamos a considerar como bastante prático, para as nossas determinações, o conjunto que mostram as figuras 2, 4 e 5.

Nesse conjunto temos a solução "puffer" de biftalato de potássio e ácido sulfúrico, saturado com quinidrona, no qual está mergulhado o eletrodo de Pt. H.

A solução "puffer" é preparada da seguinte maneira:

Dissolvem-se 10,21 gr de biftalato de potássio em 148 ml, de uma solução de H_2SO_4 N/10 e completa-se a 1 litro. Esta solução deve ser conservada em vasilhame Pyrex de rôlha esmerilhada. O pH desta solução é de 3,1. Como já vimos, devíamos ter uma semi-pilha de pH = 3,07, entretanto, na prática, trabalhando no nosso meio entre 20 e 26° C, verificamos

não existir êrro maior que duas gôtas de $\frac{\text{AgNO}_3}{177,3}$, ou seja, 0,02 mgr. A

duração dessa semi-pilha é de 2 a 3 dias. Em nossas determinações sempre a renovamos cada 48 horas.

2. Construção do eletrodo de Ag/AgCl (Cloreto de prata)

Construimos os primeiros eletrodos de cloreto de prata, usando fio de prata de 0,3 mm, torcido em dois. Êsse fio torcido era, então, soldado a um tubo Pyrex capilar com goma-laca fundida. O fio sofria depois uma lavagem com NH_4OH a cêrca de 10% e era logo depois mergulhado em HNO_3 N/10, tratamentos êstes que não levam mais de dois minutos. Logo depois era colocado em água, apenas pelo espaço de 10 minutos e, em seguida, ligado ao positivo de uma bateria de 2 volts e 2 a 3 miliamperes e mergulhado em solução de HCl N/10, sofrendo eletrólise por espaço de 1 a 2 horas. Como polo negativo foi usado um fio de Pt. Obtivemos, assim,

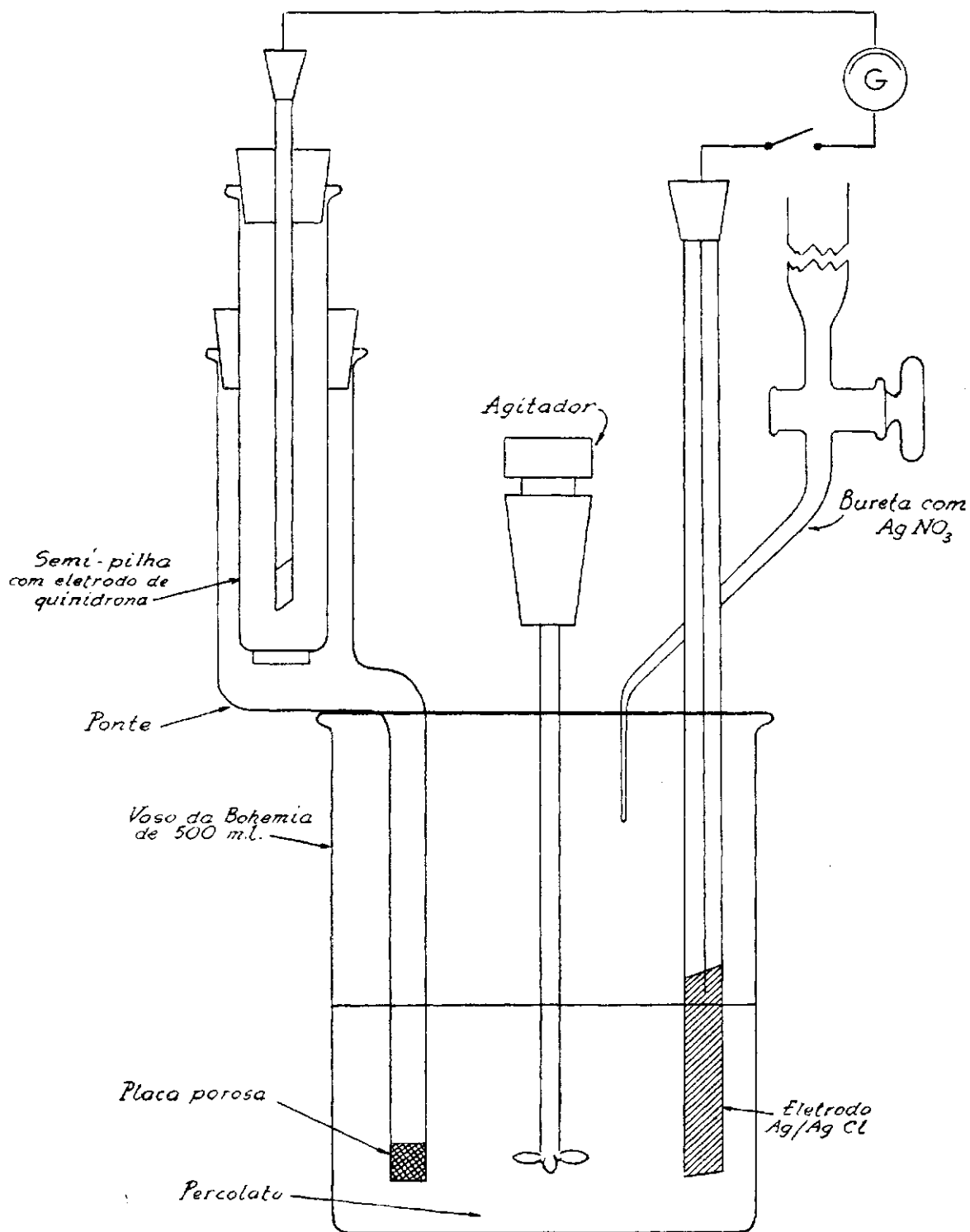


Fig. 1

0 1 2 3 4 5 cms.

F. Domingos

Secção de Agrogeologia

boa película de AgCl, bastante resistente, de côr pardo-chocolate e grandemente ativa.

Usamos hoje, preferivelmente, uma fita de prata de 5 mm de largura, 0,3 mm de espessura e 45 a 50 mm de comprimento. O tempo de eletrólise pode ir até 4 horas ; o restante é idêntico ao acima descrito. Estes eletrodos de maior superfície ativa têm a vantagem de mostrar maior sensibilidade que os primeiros.

A figura 3 mostra o eletrodo empregado em nossas determinações. Chegamos a usá-lo por mais de dois meses, fazendo cêrca de 1000 determinações, obtendo ótimos resultados. Entretanto, a sua sensibilidade diminuiu um pouco, depois dêsse tempo de trabalho.

3. Eletrodo de Pt. H⁺

Pode ser usado qualquer eletrodo comum de Pt, não devendo, entretanto, possuir qualquer ligação com mercúrio.

O eletrodo por nós usado possui as seguintes características : fôlha de Pt de 0,1 mm de espessura por 8 mm de altura e 4 mm de largura, selado em tubo Pyrex e ligada esta placa por solda a um fio de cobre estanhado n.º 22.

Antes de usar, o eletrodo deve ser mergulhado em solução sulfo-crômica em fervura e, em seguida, lavado em água corrente de forma a não possuir mais traços de acidez. Em seguida é levado à chama de álcool e aquecido até ao rubro. Com êste tratamento consegue-se boa constância em seu potencial.

4. O galvanômetro

O galvanômetro (fig. 1) de que dispomos no momento faz parte de nosso potenciômetro. São suas características : $0,3 \cdot 10^{-6}$ amp. por mm de escala e 628 Ohms. Êle satisfaz plenamente o trabalho.

SOLUÇÕES PADRÃO E SOLUÇÕES PARA TITULAÇÃO

1. Solução padrão de KCl N/100

Preparação : Pesam-se 7,4557 gr de KCl pró-análise com garantia, depois de dessecado em estufa a 110° C durante 5 horas. Dissolvem-se em água destilada, num balão calibrado de 1 litro. Obtemos, assim, uma solução estoque, N/10. Para prepararmos a solução N/100, tomam-se 100 ml da solução N/10 com pipeta aferida, colocam-se, em seguida, em um balão de 1 litro e completa-se o volume.

1 ml desta solução N/100 contém 0,00035457 gr de Cl⁻ ou 0,35457 mg de Cl⁻.

2. Solução de $\text{AgNO}_3/177,285$ para a titulação

Preparação : Pesam-se 4,7914 gr de AgNO_3 pró-análise, dissolvem-se em água destilada e completa-se o volume de 1 litro em balão calibrado. Esta solução é igual a N/35,457 e serve de solução estoque.

Desta solução, tomam-se 200 ml com pipeta calibrada e completa-se o volume a 1 litro em balão calibrado. 1 ml desta solução N/177.285 titula 0,2 mg de Cl^- .

3. Aferição do aparelho e solução de AgNO_3 N/177.185

Tomam-se 200 ml de água destilada em um vaso de Boêmia de 400 a 500 ml e juntam-se, mediante pipeta calibrada, 2 ml de solução padrão de KCl N/100. Põe-se o agitador em movimento. Na bureta de 50 ml calibrada em décimos, encontra-se a solução de AgNO_3 N/177,285, com a qual titulamos a solução diluída do vaso de Boêmia até que o galvanômetro não acuse mais passagem de corrente.

Nesta titulação obtemos, em geral, um número menor que o teórico, devido à parte do AgCl que se dissolveu nos 200 ml de água destilada e que teoricamente pode chegar a 0,085 mg de Cl^- (a 25°C), equivalendo a 0,42 ml de nossa solução de AgNO_3 N/177,285. Entretanto, em nossa técnica de dosagem, os valores observados são iguais à metade dos acima citados. Faz-se a leitura exata da bureta e adicionam-se novamente mais 2 ml da solução de KCl N/100 e titulando devemos gastar exatamente 3,54 ml da solução de AgNO_3 N/177,285. Devemos repetir esta prova por três vezes, e obter sempre esse número. Caso contrário, devemos corrigir a solução de $\text{AgNO}_3/177,285$. Em nossos trabalhos usamos o AgNO_3 da firma R. Facchina & Cia. Ltda., S. Paulo.

DOSAGEM DO IÔNIO Cl^- NO SOLO

Depois de muitas experiências, verificamos que o método mais prático e rápido para a dosagem dos cloretos no solo é fazê-lo sofrer percolação por água destilada e dosar em seguida o Cl^- no percolato. Para isso, usamos tubos percoladores de 3 a 4 cm de diâmetro e 40 cm de altura, onde são colocadas 50 gramas de solo (terra-fina) e 200 ml de água destilada (quanto à técnica observada para encher os tubos, consultar Paiva Neto (9)). A fig. 6 mostra série desses tubos em funcionamento em nossos laboratórios. Na grande maioria dos solos, o tempo de percolação é de cerca de duas horas, mostrando-se o percolato, em geral, completamente transparente. No total do percolato é, então, eletrotitrimetrado o iônio Cl^- .

É necessário fazer notar que o líquido que fica retido capilarmente nas 50 gr de solo no tubo percolador não contém, em geral, mais que traços de Cl^- . Os primeiros 100 ml que percolam já bastam, em geral, para lavar completamente 50 gr de solo com relação aos cloretos. Mesmo alguns solos de baixadas litorâneas, ricos em cloretos, podemos considerar completamente lavados pelos 200 ml de água destilada.

Como exemplo, vamos citar um dos casos de riqueza extrema em cloretos, cujo solo, além do mais, é pouco permeável. Trata-se de amostra colhida no litoral próximo a Santos, na altitude de 2 metros.

1. ^a	percolação,	dosou	317,10	mg de Cl ⁻	% gr de solo
2. ^a	"	"	0,26	" " " " " "	"
3. ^a	"	"	0,14	" " " " " "	"

A percolação durou cêrca de 24 horas, contudo, o arrastamento de cloretos foi praticamente total.

Para casos como êste devemos, naturalmente, usar no máximo 5 gr de terra fina e os mesmos 200 ml de água destilada. Evita-se, assim, a diluição necessária no primeiro caso para proceder-se à titulação. Devemos notar, ainda, que, se fôssemos usar o percolato total das 50 gr da amostra referida, teríamos consumido mais de 4 buretas de soluções de AgNO₃ 177,285.

Alguns autores aconselham dosar os cloretos em suspensões grosseiras de solo. Não achamos muito prático êsse processo, pois a agitação, no momento da titulação, pode prejudicar o eletrodo de cloreto de prata, ficando parcialmente "lixado" pelo atrito e choque das partículas de solo, durante o turbilhonamento. Também não é necessário aquecer o percolato em suspensão, no momento da titulação, o que alguns autores aconselham. Outra técnica usada por alguns autores é a seguinte: tratar o solo com H₂SO₄ diluído, até que atinja o pH = 2 (±), para em seguida ser titulado; dizem facilitar o deslocamento dos iônios Cl⁻ adsorvidos. Isto, entretanto, em nossos solos, é absolutamente desnecessário. Seria aconselhável acidificar com H₂SO₄, quando se tratar de solos cujo pH seja acima de 7, isto devido mais à proteção do eletrodo de cloreto de prata que à deslocação dos iônios Cl⁻ adsorvidos. O "meio" acima de pH 7 é prejudicial ao eletrodo de Ag/AgCl.

CÁLCULOS

Tomando 50 gr de terra fina sêca ao ar e percolando com 200 ml de água destilada, temos:

$$\left[n. \text{ cm}^3 \frac{\text{AgNO}_3}{177,285} \times 0,4 \times \frac{100}{100 - W(*)} \right] + 0,08 = \text{mg}$$

de Cl⁻ % gr de terra fina a 110° C.

No caso de solos bastante arenosos podemos simplificar a fórmula acima sem grande êrro, desprezando o fator $\frac{100}{100-W}$. Obtemos, assim:

$$\left[n. \text{ cm}^3 \frac{\text{AgNO}_3}{117,285} \times 0,4 \right] + 0,08 = \text{mg de Cl}^- \% \text{ gr de}$$

terra fina.

(*) W = umidade higroscópica determinada a 110°C.

Para o caso de solos muito pobres em cloretos, é aconselhável tomar 100 gr de terra fina e os mesmos 200 ml de água destilada.

O cálculo é o seguinte :

$$\left[n. \text{ cm}^3 \frac{\text{AgNO}_3}{177,285} \times 0,2 \times \frac{100}{100-W} \right] + 0,08 = \text{mg de}$$

Cl⁻ % gr de terra fina a 110° C.

No caso de solos muito arenosos temos :

$$\left[n. \text{ cm}^3 \frac{\text{AgNO}_3}{177,285} \times 0,2 \right] + 0,08 = \text{mg de Cl}^- \% \text{ gr de terra fina.}$$

SOLOS ORIGINÁRIOS DO

ARQUEANO

N.º	Cl mg %	N.º	Cl mg %	N.º	Cl mg %	N.º	Cl mg %	N.º	Cl mg %	N.º	Cl mg %
3a	0,48	260	0,30	377c	0,44	423a	0,32	433a	0,38	T59	0,30
b	0,54	261	0,62	d	0,40	b	0,06	b	0,40	60	1,20
c	0,48	269	0,62	378a	0,46	c	0,32	c	0,38	174	0,48
4a	0,62	270	0,54	b	0,40	424a	0,90	439a	0,46	176	1,64
b	1,02	271	0,40	c	0,40	b	0,66	b	1,12	177	0,88
c	0,60	272	0,26	379a	0,22	c	0,66	T2	1,26	178	0,34
5a	0,50	273	0,24	b	0,26	425a	0,26	3	0,20	179	4,24
6a	0,32	278	1,34	c	0,36	b	0,38	4	1,14	861	0,46
b	0,84	281	0,34	380a	0,36	c	0,36	5	2,86	862	0,42
c	0,98	282	0,24	b	0,28	426a	0,48	6	1,76	863	0,54
11a	0,30	306a	0,22	c	0,28	b	1,12	11	2,24	864	0,76
b	0,38	b	0,20	391a	1,32	c	1,80	12	0,74	865	0,46
c	0,38	310a	0,30	b	1,74	427a	0,28	13	0,60	866	0,44
52	0,70	b	0,84	c	1,62	b	0,36	14	0,78	867	0,26
53	0,46	320a	0,22	393a	0,44	428a	0,32	15	0,30	868	0,36
56	0,38	b	0,18	b	0,32	b	0,60	16	0,26	870	0,30
57	0,20	c	0,18	c	0,20	c	0,60	37	0,28	871	0,30
58	0,62	321a	0,18	394a	0,34	429a	0,20	38	0,38	872	0,36
173	1,08	b	0,24	b	0,54	b	0,32	39	0,22	873	0,22
174	0,62	322a	0,30	395a	0,46	c	0,42	40	1,90	874	0,44
175	0,68	b	0,26	b	0,84	430a	0,62	41	0,77	934	0,36
176	0,82	c	0,32	396a	0,30	b	0,32	42	0,68	935	0,26
186	0,42	323a	0,32	b	0,42	c	0,26	43	1,42	936	0,32
224	1,80	b	0,20	421a	0,16	431a	0,56	44	0,90	937	0,18
225	5,10	c	0,18	b	0,38	b	0,24	53	0,92	1163	0,50
226	1,68	324a	0,26	422a	0,30	c	0,42	55	0,44	1164	0,60
227	2,92	b	0,44	b	0,20	432a	0,22	56	0,40	1165	0,96
253	0,48	377a	2,86	c	0,28	b	0,30	57	3,40	1166	0,54
—	—	b	0,72	—	—	c	0,38	58	1,04	—	—

SOLOS ORIGINÁRIOS DO
GLACIAL

N.º	Cl mg %	N.º	Cl mg %	N.º	Cl mg %	N.º	Cl mg %	N.º	Cl mg %	N.º	Cl mg %
2a	0,36	168	0,24	312d	0,26	326a	0,24	450c	0,20	481c	2,32
b	0,62	169	0,48	e	0,32	b	0,66	451a	0,64	482a	0,84
c	1,68	170	0,20	f	0,22	330a	0,32	b	0,36	b	0,58
7b	0,58	187	0,72	g	2,36	b	0,32	474a	0,36	c	1,12
16a	0,44	188	2,02	h	4,00	c	0,18	b	0,42	483a	1,30
b	0,42	189	0,24	i	3,82	374a	0,32	c	0,36	b	0,90
17a	0,48	190	0,36	k	3,02	b	0,44	455a	0,36	484a	1,86
b	0,42	191	0,58	l	2,32	c	0,78	b	0,34	b	2,64
c	0,42	192	1,00	n	1,36	—	—	c	0,64	c	2,12
51	0,24	193	0,78	o	1,32	—	—	476a	0,44	485a	1,98
—	—	194	1,20	p	1,46	c	0,24	b	0,94	485b	0,64
135	0,26	195	0,92	q	1,74	384a	0,32	c	1,12	486	2,08
136	0,58	196	0,38	r	1,52	b	0,82	477a	0,36	—	—
137	0,34	199	0,28	s	1,36	c	0,70	b	0,38	—	—
139	0,22	232	0,18	t	1,50	436a	0,16	c	0,42	—	—
156	0,28	233	0,22	u	1,36	b	0,28	478a	0,98	—	—
157	0,56	234	0,26	v	1,24	c	0,32	b	0,38	—	—
158	0,28	236	0,34	y	0,28	437a	0,30	c	0,72	496a	2,08
159	0,48	237	0,28	z	0,30	b	0,56	479a	1,20	b	0,78
160	0,36	238	0,32	313a	0,86	c	0,72	b	1,32	c	0,40
161	0,24	239	0,56	b	2,88	438a	0,20	c	0,92	T 1	0,22
164	0,36	240	0,30	e	3,92	b	0,24	480a	0,92	T29	0,22
165	0,50	312a	0,28	325a	0,52	c	0,28	b	3,18	30	0,30
166	0,28	b	0,26	b	0,22	450a	0,40	481a	2,54	31	1,00
167	0,30	c	0,22	c	0,20	b	0,20	b	0,58	35	0,24
T36	0,40	1635	0,90	1641	1,46	1647	3,40	1653	0,52	1659	0,52
1630	1,36	1636	6,90*	1642	0,48	1648	1,50	1654	0,80	1660	1,46
1631	0,76	1637	0,56	1643	0,44	1649	0,90	1655	0,94	1661	0,88
1632	0,56	1638	1,08	1644	0,98	1650	2,52	1656	3,42	1662	0,88
1633	1,56	1639	2,16	1645	1,24	1651	1,48	1657	3,10	1663	1,92
1634	0,96	1640	1,74	1646	0,92	1652	1,22	1658	1,14	1664	0,60

SOLOS ORIGINÁRIOS DO
CORUMBATAÍ

N.º	Cl mg %	N.º	Cl mg %	N.º	Cl mg %	N.º	Cl mg %	N.º	Cl mg %	N.º	Cl mg %
22a	0,48	54b	0,12	67b	0,20	162d	1,04	208a	0,48	264	0,22
23a	0,48	54c	0,58	140a	0,36	163a	0,60	208b	0,38	T8c	1,62
23b	0,42	—	—	140b	0,66	163b	0,26	208c	0,52	T32	1,42
—	—	60a	4,04	162a	0,20	163c	0,18	209a	0,52	T33	0,24
50a	0,50	60b	0,96	162b	0,8	200b	0,44	209b	4,52*	T34	0,60
—	—	67a	0,16	162c	0,40	200c	0,26	264a	0,36	—	—

SOLOS ORIGINÁRIOS DO — ARENITO BOTUCATU

N.º	Cl mg %	N.º	Cl mg %	N.º	Cl mg %	N.º	Cl mg %	N.º	Cl mg %	N.º	Cl mg %
24a	0,22	45a	0,42	98	0,24	172b	0,30	274a	0,04	448	0,70
b	0,22	68	0,20	99	0,70	185	0,24	b	0,18	T18	0,28
25a	0,54	69a	0,26	—	—	210a	0,68	275a	0,20	61	0,22
b	0,40	b	0,22	—	—	b	0,24	b	0,24	62	0,32
—	—	70a	0,26	111a	0,12	211a	1,48	279a	0,18	63	0,28
—	—	b	1,00	b	0,26	b	0,32	b	0,20	64	0,50
—	—	72	4,76*	112	0,18	212a	0,96	283a	0,16	65	0,50
27a	0,12	73	0,26	128a	0,20	b	0,22	b	0,18	66	0,28
b	0,18	80	0,26	b	0,14	214a	0,36	284a	0,36	67	0,28
c	0,24	86a	0,12	141	0,22	b	0,44	b	0,30	68	0,66
28a	0,48	b	0,12	152	0,34	215a	0,48	c	0,44	69	0,24
31a	0,32	87	0,20	153	0,22	b	0,18	d	0,60	71	0,64
b	0,22	93	0,26	154	0,20	216b	1,10	314a	0,26	74	0,90
32	0,36	94	0,26	155	0,24	235	0,34	b	0,34	76	1,30
43	0,54	95	0,32	171a	0,36	247a	0,18	445	0,22	94	0,26
44a	0,10	96a	0,24	b	0,20	b	0,48	446	0,45	95	0,22
b	0,20	b	0,14	172a	0,28	256a	0,04	447	0,65	96	0,38
—	—	97	0,22	—	—	b	0,06	—	—	97	0,74

SOLOS ORIGINÁRIOS DO — BAURÚ SUPERIOR

N.º	Cl mg %	N.º	Cl mg %	N.º	Cl mg %	N.º	Cl mg %	N.º	Cl mg %	N.º	Cl mg %
34	0,40	76	0,26	103	0,32	148a	0,12	291	0,24	390c	0,26
38	0,44	—	—	138	0,26	b	0,18	292	0,20	T79	0,42
39	0,24	88	0,28	142a	0,20	150a	0,26	293	0,20	80	0,96
40	0,28	89	0,28	b	0,20	b	0,12	375a	0,54	81	0,28
42	0,18	90	0,24	144a	0,36	288	0,26	b	0,52	82	0,22
75	0,28	91	0,28	b	0,16	289	0,26	390a	0,16	83	0,22
—	—	102	0,85	c	0,22	290	0,32	b	0,22	—	—

SOLOS ORIGINÁRIOS DO — BAURU INFERIOR

N.º	Cl mg %	N.º	Cl mg %	N.º	Cl mg %	N.º	Cl mg %	N.º	Cl mg %	N.º	Cl mg %
29a	0,28	109	0,26	145a	0,12	277	0,22	305a	0,22	99	0,92
b	1,30	110	0,24	b	0,12	286	0,26	b	0,22	100	0,28
c	0,18	113	0,32	146a	0,26	287	0,26	315a	0,34	101	0,24
30a	0,22	114	0,36	b	0,14	294	0,20	b	0,30	102	0,48
b	0,20	115	0,18	147a	0,10	295	0,30	316a	0,40	103	0,28
c	0,24	116	0,18	b	0,24	296	0,30	b	0,18	104	0,20
33a	0,22	117	0,24	149a	0,08	297	0,26	T84	0,28	105	0,20
b	0,30	118	0,28	b	0,20	298	0,34	85	0,52	106	0,24
35	3,10	119	0,24	151	0,18	299	0,20	86	0,36	107	0,24
41	0,68	120	0,48	217	0,28	300a	0,58	87	0,30	108	0,32
100	0,22	121	0,20	218	0,42	b	0,34	88	0,26	109	0,28
101	0,28	122	0,34	219	0,22	301a	0,38	89	0,28	110	0,26
104	0,20	123	0,24	220	0,20	b	0,46	90	0,16	111	0,30
105	0,20	124	0,18	221	0,28	302a	0,35	91	0,24	112	0,24
106	0,20	125	0,28	243	0,30	b	0,24	92	0,16	113	0,30
107	0,26	143a	0,12	244	0,20	303a	0,34	93	0,46	115	1,06
108	0,38	b	0,10	245	0,28	b	0,24	98	1,12	—	—

DISTRIBUIÇÃO DO IÔNIO Cl^- NO SOLO

Estudando as tabelas das páginas 129 a 133, vemos que a variação dos cloretos em nossos solos é bem pronunciada, tanto considerando um perfil, como os vários tipos de solos.

O quadro I nos mostra os valores : médios, máximos e mínimos, dos teores em Cl^- na camada de solo arável, isto é, até a profundidade de cerca de 40 cm.

QUADRO I (*)

TEORES MÉDIOS, MÁXIMOS E MÍNIMOS EM MGR DE Cl^- POR 100 GR DE SOLOS, GRUPADOS EM ORDEM DECRESCENTE

SOLOS PROVENIENTES DO	Teor médio (**)	Teor máximo	Teor mínimo
Quaternário	1,25	4,42	0,16
Devoniano	0,80	1,58	0,34
Terciário	0,70	2,30	0,14
Arqueano	0,69	2,92	0,16
Glacial	0,61	3,40	0,16
Corumbataí	0,51	1,62	0,14
Botucatu	0,47	1,10	0,10
Botucatu (Lava + Arenito) T. R. M.	0,40	1,34	0,10
Botucatu arenito	0,34	1,48	0,04
Bauru superior	0,29	0,85	0,12
Bauru inferior	0,29	1,12	0,08

Se calcularmos a média dos teores médios, vamos observar que é, em geral, da ordem de 0,57 mg por 100 gr de terra fina 110°C , ou sejam, 5,7 p. p. m. de Cl^- .

Vemos também no quadro I que os extremos médios são da ordem de 1,25 a 0,29 mg de Cl^- por 100 gr de terra fina em condições idênticas às acima.

Temos, então, como variações médias extremas : 2,9 a 12,5 p.p.m. de Cl^- .

Se calcularmos êsses números médios em forma de NaCl (cloreto de sódio) por hectare, e até a profundidade de 40 cm, vamos ter quantidades de NaCl iguais a 18,6 a 80 kg, ou sejam, 44,6 a 192 Kg por alqueire.

Deduz-se, daí, que os nossos solos concentram reduzidas quantidades de íônios Cl^- .

(*) Os valores do quadro I só representam a camada arável do solo, isto é, até cerca de 40 cm de profundidade.

(**) Os teores assinalados nas tabelas com asteriscos, não entraram em consideração para encontrar os valores dêste quadro, porquanto são casos únicos e muito afastados de nossas médias.

Nas tabelas da pág. 133, observamos amostras da baixada litorânea apresentando mais de 400 mg de Cl^- por 100 gr de terra fina; entretanto, a área do Estado nessas condições é praticamente desprezível; são terrenos influenciados e atingidos pelas marés.

Teores extremos ao caso precedente podem ser observados na grande área arenítica do interior do Estado, que perfaz cerca de 88 mil quilômetros quadrados, ou sejam, 35% da área total do Estado. Nessa vasta área, o teor em Cl^- é da ordem de 0,31 mg % gr de terra fina.

No quadro I vemos que tanto os solos procedentes do Bauru Superior como do Inferior (solos êsses mais pobres que os primeiros) possuem, em média, teor igual em Cl^- .

A distribuição do iônio Cl^- nas várias profundidades de um perfil de solo é, em geral, bastante variável. Em parte, isto é devido a variações da permeabilidade e equilíbrio entre queda pluviométrica e evaporação.

A título de curiosidade, citamos a distribuição do iônio Cl^- no perfil N.º 312, proveniente da formação geológica Glacial e consistindo de 22 camadas.

As maiores concentrações estão localizadas nas camadas: g, h, i e k, para depois decrescerem e voltarem praticamente a ser idênticas às primeiras.

Consultando as diversas tabelas da página 130, observamos as mesmas ocorrências.

SUMÁRIO

Entre os métodos puramente químicos para a dosagem de cloretos no solo, tais como gravimétricos e volumétricos e os baseados em processos físico-químicos, tais como nefelométricos, colorimétricos e eletrométricos escolhemos por mais simples e exato, o eletro-titrométrico, ideado por Best (2).

Foi estudada a técnica mais razoável e perfeita para a extração dos cloretos do solo e em seguida sua titulação.

Como meio de extração escolhemos a água destilada, fazendo-a percolar por uma camada de solo. A relação entre solo e água foi de 1 : 4, isto é, 50 gr de solo (terra fina) e 200 ml de água destilada.

As dosagens tornaram-se, assim, bastante exatas e a duração do eletrodo de AgCl chegou a funcionar muito bem ainda depois de 1000 titulações. Isto não aconteceria se se usasse uma suspensão grosseira de solo para proceder à titulação.

Consegue-se, com essa técnica, dosar cloretos, sem dificuldades, em 50 amostras de solo por dia.

Conseguimos, assim, dosar cloretos em mais de mil amostras de solo de todo o Estado de São Paulo.

Vimos que, no geral, o teor em cloretos é baixo, oscilando entre 0,2 e 2 mg de Cl^- por 100 gr de solo.

Em algumas baixadas, sem circulação de água, encontramos até 20 mg por 100 gr de solo.

Torna-se claro, pois, não possuímos casos de solos ricos em sais (cloretos) que fôssem prejudiciais à agricultura.

Em muitos casos evidenciou-se grande pobreza em iônio Cl^- , sendo recomendável mesmo a adição de cloretos nas adubações para verificar seus efeitos. Entre êstes solos podemos citar a nossa terra-roxa-legítima.

Estampamos série elevada de análises, apresentando o teor em Cl^- no solo (pág. . .) assim como um mapa do Estado de São Paulo, que esclarece o local de onde foram tomadas as amostras.

SUMMARY

Among the methods purely chemical, used for the determinations of chlorides in the soil, such as gravimetric and volumetric ones and those based on physico-chemical procedures, such as the nefelometric, colorimetric and electrometric ones, we chose on account of being the simplest and most accurate the electro-titrometric method idealized by Best (2).

It was studied the most reasonable and most perfect technique for the extraction of the chlorides out of the soil and afterwards their titulation.

As a means of extraction we chose the distilled water making it percolate through a layer of soil. The ratio between soil and water was 1 : 4, i. e. 50 g of soil (fine soil) and 200 ml of distilled water.

The determinations became thus very accurate and the duration of the electrode of AgCl worked out very well even after 1000 titulations. This will not happen if a rough suspension of soil to make the titulation is used.

By this technique it is possible to determine the chlorides without difficulty in 50 soil samples per day.

We were able, by this way, to determine chlorides in more than one thousand soil samples of the whole State of S. Paulo.

We saw that, in general, the percentage of chlorides is low, ranging between 0.2 and 2 mg of Cl^- per 100 grams of soil.

In some low lands without circulation of water, we even found 20 mg per 100 grms of soil.

So it became evident that we have no cases of soils rich in salts (chlorides) injurious to agriculture.

In many cases it became evident that soils were very poor in Ionius Cl^- and the addition of chlorides to the manuring was even recommended in order to examine their effects.

At the end of our paper we add a great number of analyses showing the percentage of Cl^- in the soil, as well as a map of the State with a view to indicate the localization of the samples.

LITERATURA CITADA

1. **Behrend, F. e G. Berg**, — *Em* Chemische Geologie, pág. 283-284 (1927) Verlag von Ferdinand Emke — Stuttgart
2. **Best, R. J.** — A rapid electrometric method for determining the chloride content of soils. — *The Journ. of Agric. Sci.* 19 pág. 533-540 (1929)
3. **Clarke, F. W.** — *Em* The Data of geochemistry — fifth edition, págs. 56-143 (1924) — Washington, Government Printing Office
4. **Hass, A. R. C.** Influence of chlorine on plants. *Soil Science*, pág. 53-61 vol. 60 (1945)
5. **Jung, J.** Über den Nachweiss und die Verbreitung des Chlors im Pflanzenreiche. *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien*, 129 : 297-340 (1920)
6. **Latshaw, W. C. e E. C. Miller**, Elemental composition of the corn plant. *Journ. Agric. Res.*, 27, 845-860 (1924)
7. **Miller, E. C.**, — *Em* Plant Physiology — pág. 352-356 (1938) — McGraw-Hill Book Company, Inc. New York and London.
8. **Neller, J. R.** Electrometric determination of chlorides in the ash and sap of plants and in ground water, pág. 426-428. Vol. 6 (1934) *Ind. Eng. Chem. analy. Ed.*,
9. **Paiva Neto** Percolação ou agitação na química dos complexos sortivos do solo. *Bragantia* 2 : 93-99 fig. 1-3. 1942.
10. **Piper, C. S.**, — *Em* Soil and plant analysis pág. 39-45 (1944). Interscience Publishers, Inc — New York.
11. **Snyder, E. F.** The electrometric determination of chlorides in soil by the silver — silver chloride electrode. *Soil Science* pág. 43-48 vol. 35 (1933)

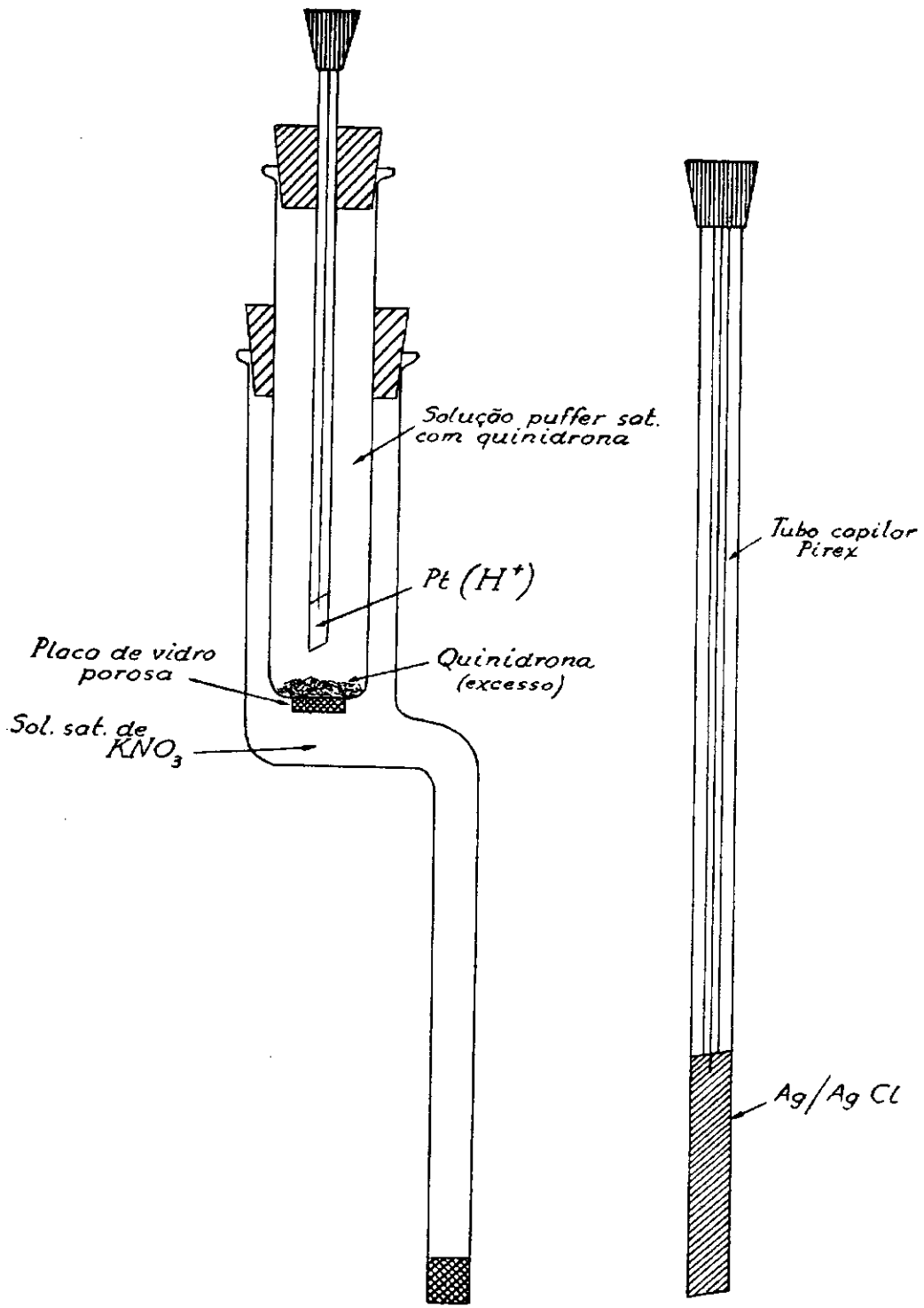


Fig. 2

Fig. 3

0 1 2 3 4 5 cms.

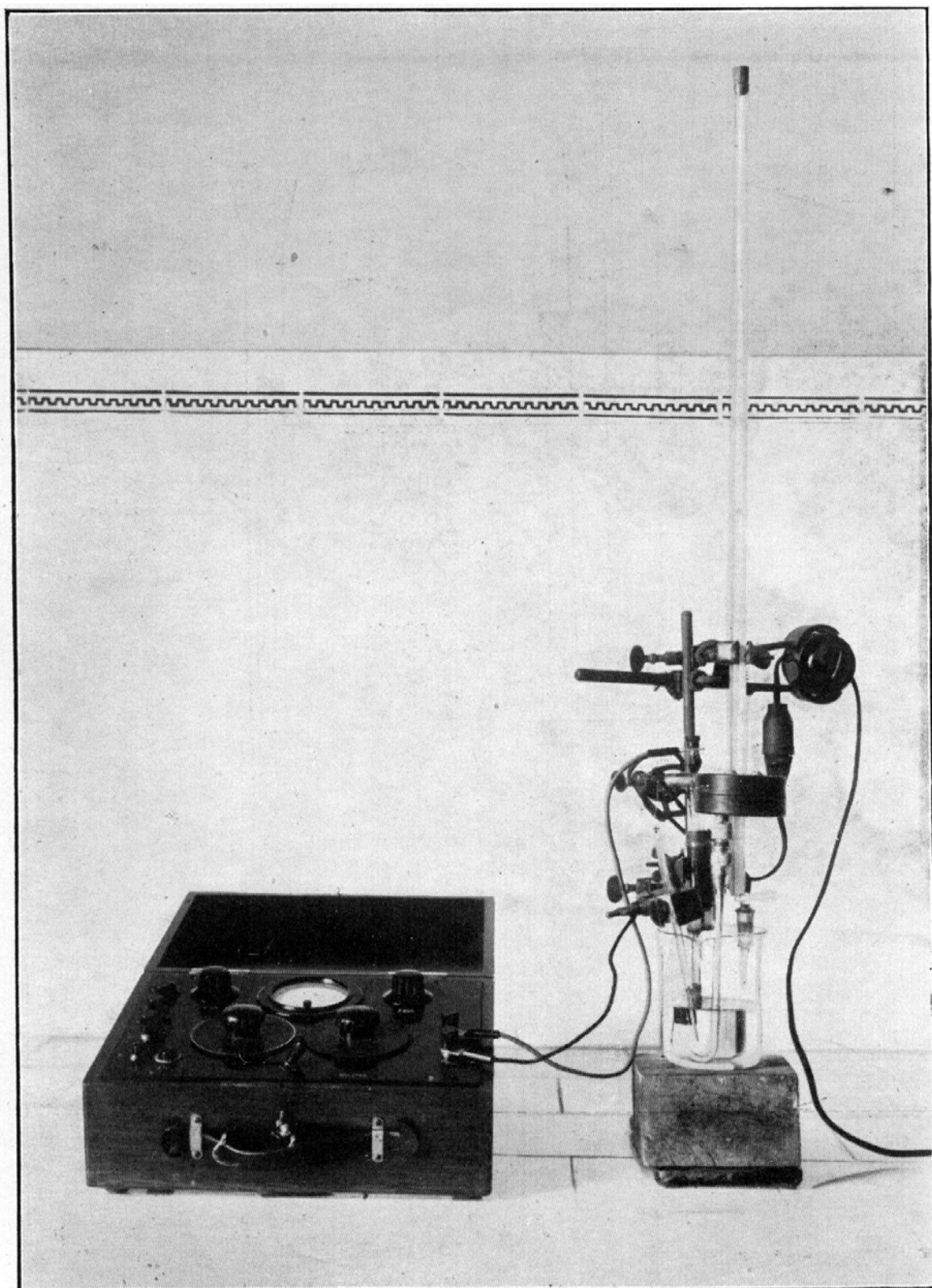


Fig. 4

Aparelho usado na Secção de Agrogeologia para dosagem de cloretos eletrotitromètricamente

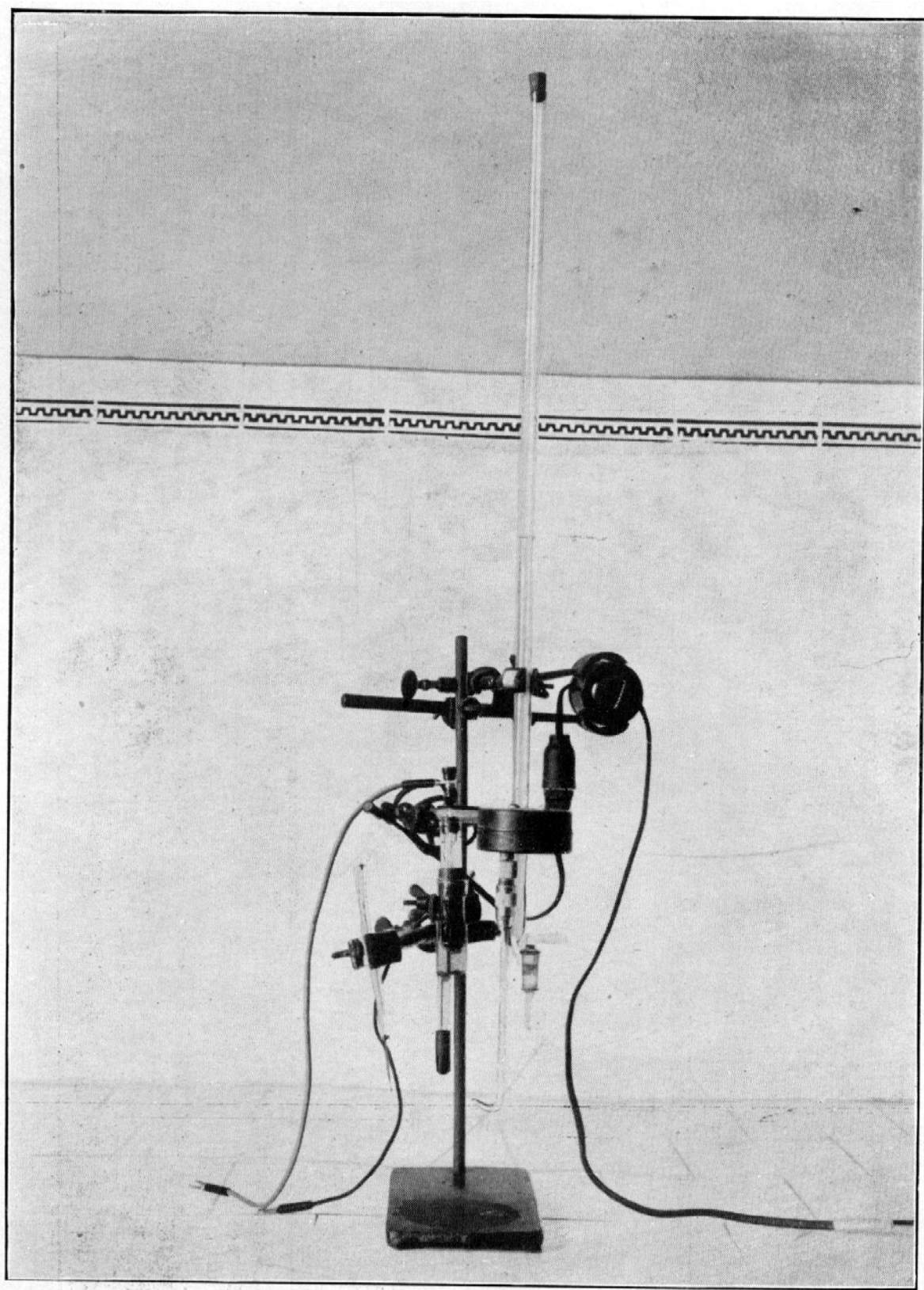


Fig. 5

Detalhes do aparelho: eletrodos, bureta e agitador. (Secção de Agrogeologia)

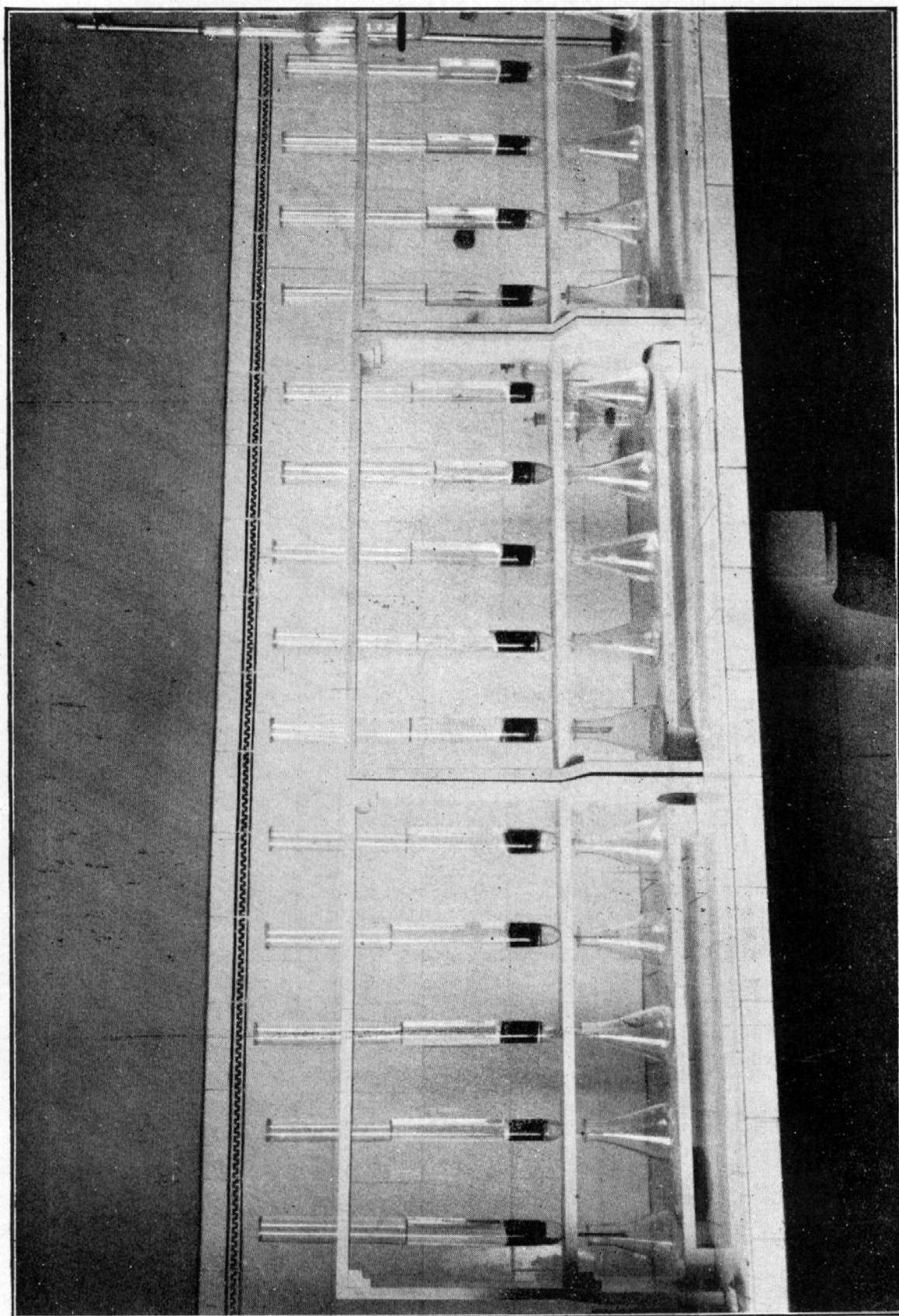
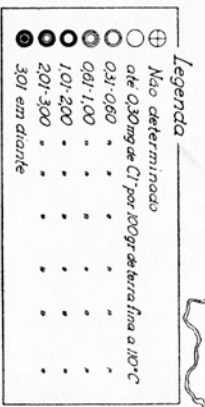


Fig. 6
Série de tubos percoladores em funcionamento na Secção de Agrogeologia

Departamento da Produção Vegetal
 Divisão de Experimentação e Pesquisas
 Instituto Agrônomo —
 Seccção de Agrogeologia

*Mapa indicando a distribuição
 dos íons Cl⁻ (cibretos) nos vários
 solos do Estado de São Paulo.*



	I		II		III		IV		V	
	Vale do Paraíba		Campinas		Monte Alegre		Ribeirão Preto		Capão Bonito	
○	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140
○	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150
○	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160
○	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170
○	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180
○	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190
○	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200
○	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210
○	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220
○	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230
○	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240
○	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250
○	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260
○	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270
○	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280
○	281	282	283	284	285	286	287	288	289	290
○	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300
○	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310
○	311	312	313	314	315	316	317	318	319	320
○	321	322	323	324	325	326	327	328	329	330
○	331	332	333	334	335	336	337	338	339	340
○	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350
○	351	352	353	354	355	356	357	358	359	360
○	361	362	363	364	365	366	367	368	369	370
○	371	372	373	374	375	376	377	378	379	380
○	381	382	383	384	385	386	387	388	389	390
○	391	392	393	394	395	396	397	398	399	400
○	401	402	403	404	405	406	407	408	409	410
○	411	412	413	414	415	416	417	418	419	420
○	421	422	423	424	425	426	427	428	429	430
○	431	432	433	434	435	436	437	438	439	440
○	441	442	443	444	445	446	447	448	449	450
○	451	452	453	454	455	456	457	458	459	460
○	461	462	463	464	465	466	467	468	469	470
○	471	472	473	474	475	476	477	478	479	480
○	481	482	483	484	485	486	487	488	489	490
○	491	492	493	494	495	496	497	498	499	500

