

DOSAGEM DE SELÊNIO NO SOLO (*). J. E. PAIVA NETO e H. GARGANTINI. O estudo do selênio nos solos do Estado de São Paulo está sendo levado a efeito na Seção de Agrogeologia do Instituto Agronômico. Já nos têm chegado consultas a respeito desta análise, pois acredita-se que certos distúrbios verificados em animais sejam motivados pela intoxicação com o selênio, através a ingestão de plantas que o retiram do solo. Preliminarmente estamos somente analisando amostras do solo.

Segundo Trelease (1), entre os elementos minerais conhecidos é o selênio o único que pode ser absorvido e armazenado por certas plantas forrageiras e alimentícias, em quantidades tais que podem provocar a morte dos animais que as ingerem. Embora grandemente tóxico aos animais, é o selênio tolerado pela maioria das plantas e, em altas doses, por algumas espécies, parecendo ser-lhes vantajoso e mesmo essencial ao seu desenvolvimento.

Diz ainda Trelease (1), haver duas espécies de envenenamento causado pelo selênio em animais: uma, a "alkali disease", é a forma crônica da doença, que se caracteriza pela deformação e queda dos cascos; a outra, a forma aguda da moléstia, que leva rapidamente o animal à morte, é chamada "blind staggers". O envenenamento pelo selênio em aviários pode provocar a esterilidade dos ovos, ou fazer com que os pintinhos que nascem sejam de aspeto raquítico e com penas defeituosas. Alguns insetos são sensíveis a pequenas concentrações de selênio nas plantas, ao passo que outros, como certos coleópteros, completam seu ciclo biológico dentro de sementes de *Astragalus bisulcatus*, que contêm cerca de 1.475 p.p.m. de selênio.

A descrição do método de dosagem do selênio (2,3,4,5), com as modificações introduzidas, constitui o objeto da presente nota.

A dosagem é feita por destilação com ácido bromídrico e bromo. O aparêlho para a destilação do selênio é representado na figura 1, cons-

(*) Recebida para publicação em 16 de abril de 1956.

(1) TRELEASE, S. F. Selenium in soils, plants and animals. Soil Sci. 60:125-131. 1945.

(2) ROBINSON, W. O., DUDLEY, H. C., WILLIAMS, K. T. [e outros]. Determination of selenium and arsenic by distillation. Industr. Engng Chem. (Anal.) 3:274-276. 1934.

(3) BYERS, H. C., MILLER, J. T., WILLIAMS, K. T. [e outros]. Selenium occurrence in certain soils in the United States with a discussion of related topics. Third report. Washington, U. S. Department of Agriculture, 1938. 4p. (Technical Bulletin n. 601)

(4) ROBINSON, W. O. Determination of total selenium and arsenic in soils. Soil Sci. 59:93-94. 1945.

(5) Methods of analysis of the Association of Official Agricultural Chemists. Sixth ed. Washington, Henry A. Lepper. 1945. p.10-12.

tando de um destilador de vidro Pyrex (a), de 500 ml, de fundo redondo, um condensador curto (b) provido de funil de segurança, um condensador de camisa dupla (c) e um Erlenmeyer receptor (d) de 100 ml, de boca larga. Nos condensadores (b) e (c) existem ganchos de vidro (e) para, por meio de barbante ou elástico, garantir a perfeita união dos mesmos. Tôdas as juntas do aparelho devem ser esmerilhadas e cuidadosamente ajustadas.

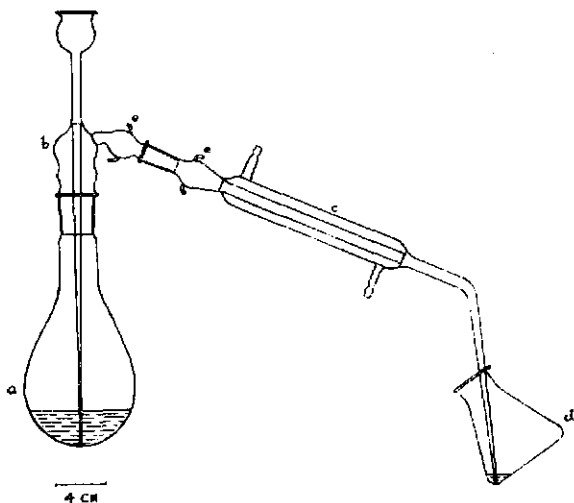


FIGURA 1. — Esquema do aparelho de destilação do selênio.

Os reagentes usados para esta dosagem são: o ácido bromídrico a 40 — 48%, que se torne completamente incolor pela passagem de uma corrente de SO_2 , o bromo, o anídrido sulfuroso (SO_2) e o cloridrato de hidroxilamina, todos os quais devem estar, necessariamente, isentos de selênio, sendo submetidos a provas em branco.

Para a determinação de selênio no solo colocam-se no frasco destilador 50 g de solo sêco ao ar, que tenha passado através de um tamiz de 2 mm. Ajusta-se perfeitamente o condensador curto com funil de segurança (b) ao frasco destilador. A seguir ajusta-se o condensador (c), prendendo-o com borracha ou barbante nos ganchos de vidro, e coloca-se o frasco receptor, contendo de 3 a 5 ml de água destilada. A extremidade do condensador deve ficar mergulhada nesta quantidade de água. Adicionam-se, pelo funil de segurança, 100 ml de ácido bromídrico, ao qual se tenham juntado previamente 2 ml de bromo. Em casos de solos ricos em matéria orgânica, é necessário usar maior quantidade de bromo. Para solos ricos em carbonatos, deve-se adicionar lentamente a solução de ácido e bromo, com agitação constante para evitar efervescência tumultuosa. Para a determinação de traços de selênio no solo, a destilação deve ser repetida com novas quantidades de material, até que se tenham tratado 1 a 2 kg de solo. A cada nova destilação deve-se acrescentar o destilado anterior e as quantidades de ácido bromídrico e bromo necessárias para completar 100 ml.

Aquece-se o balão suavemente durante 15 minutos. Se nesse intervalo de tempo não se depositar gôta alguma de bromo no condensador,

retira-se o calor, deixa-se esfriar o balão e adicionam-se mais 2 ml de bromo pelo funil de segurança, repetindo-se o aquecimento. Logo que se iniciar a condensação das gotas de bromo, aumenta-se a intensidade do calor, recolhendo-se no frasco receptor 50 a 60 ml de destilado. Deve-se fazer uma segunda ou terceira destilação, até que se tenha certeza de que o selênio foi destilado. Ao destilado, que apresenta a côr vermelha do bromo, acrescentam-se 25 ml de água destilada e resfria-se em água gelada. Passa-se, a seguir, lentamente, uma corrente de SO_2 , para descolorir o bromo, até o destilado tomar a côr amarelada. Adicionam-se ao destilado, ainda no frasco receptor, 250 mg de cloridrato de hidroxilamina, aquece-se durante 15 minutos em banho de vapor a 80°C e deixa-se em repouso durante a noite. O selênio se precipita com sua coloração rósea ou vermelha característica e então o destilado é filtrado no aparelho representado na figura 2.

Em virtude da não concordância dos resultados obtidos pelo método nefelométrico é que optamos pelo processo de filtração através de uma camada de sulfato de bário.

O aparelho de filtração descrito por Franke, Burris e Hutton (6), oferece certa dificuldade em sua manipulação. Idealizamos, então, o aparelho de filtração representado na figura 2.

Para a filtração coloca-se um disco umedecido de papel de filtro (S & S, 589, fita azul) sôbre a placa porosa do filtro, ajusta-se a parte superior do aparelho e prende-se muito bem com uma presilha de madeira. Filtra-se através desse papel uma suspensão de sulfato de bário recém-preparada. Tendo o filtro um diâmetro de 20 mm, uma mistura de 20 ml de cloreto de bário a 1% e 10 ml de ácido sulfúrico a 1% produz uma camada de sulfato de bário satisfatória para a filtração do selênio.

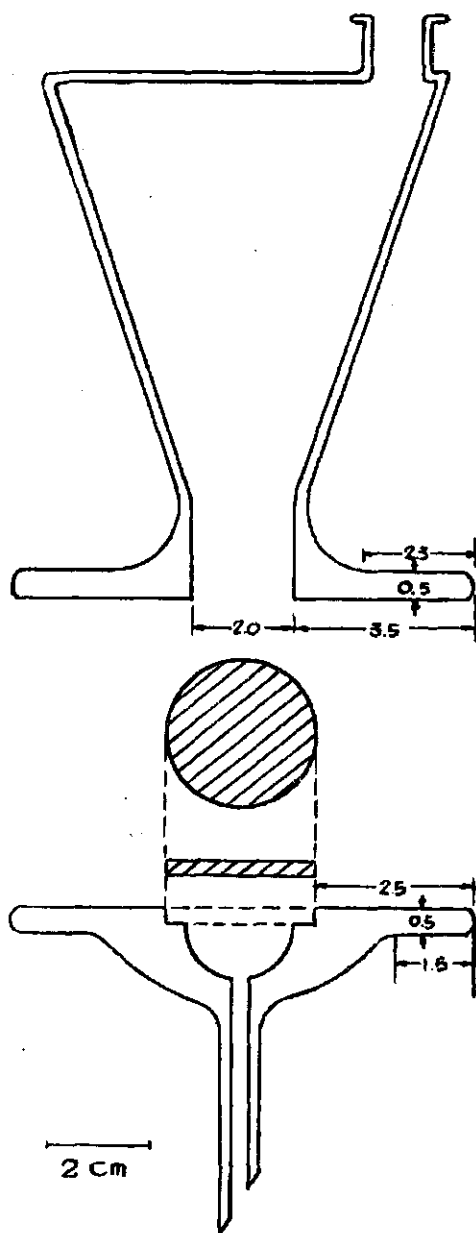


FIGURA 2. — Esquema do aparelho de filtração.

(6) FRANKE, K. W., BURRIS, R. & HUTTON, R. S. A new colorimetric procedure adapted to selenium determination. *Industr. Engng Chem. (Anal)* 8:435. 1936.

Esta suspensão é então colocada no aparelho e êste adaptado a um frasco de filtração a vácuo (Kitasato). No início da filtração deve-se provocar pequena sucção, porém, à medida que a camada de sulfato de bário vá se formando, a sucção deverá ser gradativamente aumentada. Estando pronta a camada filtrante, agita-se o destilado e coloca-se-o, lentamente, no aparelho, o qual deverá ser inclinado, para não perturbar a camada de sulfato de bário já formada. Passa-se para o filtro todo o destilado. Terminada a filtração solta-se a presilha, retira-se a parte superior do aparelho e remove-se cuidadosamente o papel de filtro que contém a camada, deixando-o secar por algum tempo. O selênio retido confere à camada branca de sulfato de bário uma coloração rósea, tanto mais intensa quanto maior fôr a quantidade de selênio presente. Sôbre uma lâmina de microscópio colocam-se 2 gotas de glicerol ou colódio, de modo a obter uma película, a qual, comprimida leve e uniformemente sôbre a camada de sulfato, no papel de filtro, pode ser comparada colorimêtricamente com padrões previamente preparados. Os resultados obtidos com êste método foram satisfatórios, sendo preparados padrões a partir de 0,136 p.p.m. de selênio.

Preliminarmente obtivemos os resultados que apresentamos a seguir:

<i>N.º da amostra na Seção</i>	<i>Tipo de solo</i>	<i>Selênio dosado p.p.m.</i>
T-1639	Glacial	0,60
T-1662	Glacial	0,80
P- 375	Aren. Bauru	0,00
P- 406	T. Roxa Legítima	0,10

Oportunamente estenderemos êste estudo a todos os tipos de solos do Estado de São Paulo, assim como procederemos a análises de cinzas de plantas, para determinar quais as quantidades de selênio que elas absorvem. SEÇÃO DE AGROGEOLOGIA E SEÇÃO DE FERTILIDADE DO SOLO, INSTITUTO AGRONÔMICO DO ESTADO DE SÃO PAULO.

SELENIUM DETERMINATION IN SOIL SAMPLES

SUMMARY

A suspicion that cases of selenium poisoning might be occurring among farm animals in São Paulo led the authors to survey the soils of the state for this element.

During the course of soil sample analysis, the need was felt to introduce a few modifications in the current selenium testing method. Also a filtration apparatus was devised that greatly facilitated the work.

Of three types of soil that have been tested so far, no selenium was found in "arenito de Bauru"; 0.1 p.p.m. was present in a sample of "terra roxa"; and from 0.6 to 0.8 p.p.m. was found in soil samples of the glacial type.