

A DETERMINAÇÃO DE ENXÔFRE EM PLANTAS PELO MÉTODO QUELATOMÉTRICO DO BDTA¹

N.A. Glória²
G.C. Vitti³

RESUMO

Neste trabalho são relatados estudos a respeito do método quelatométrico de determinação de sulfato, baseado na titulação do bário residual com solução de EDTA, após a precipitação do citado ânion na forma de sulfato de bário. Foram estudados aspectos relativos ao emprêgo de diferentes indicadores e passou-se a preconizar o uso de solução de púrpura de ftaleína a 0,2%. São descritos experimentos relativos à determinação de sulfato em soluções puras, observando-se o período de precipitação e a influência de diversos ânions. Finalmente, tendo por base os dados obtidos, é preconizada uma marcha analítica para determinação de enxôfre total e enxôfre-sulfato em material vegetal. Os resultados obtidos quando se empregou a técnica proposta na determinação de sulfato em materiais vegetais, foram comparados com aqueles fornecidos pelo método gravimétrico, baseado na pesagem do sulfato de bário.

INTRODUÇÃO

A determinação de enxôfre total em plantas usualmente é precedida de uma digestão do material vegetal, com oxidantes enérgicos, de maneira a oxidar as formas mais reduzidas do elemento em apreço para a de ânion sulfato.

Entretanto, a determinação do mencionado ânion ainda representa diversos inconvenientes, mormente quando se faz necessária a determinação do citado íon em materiais nos quais a concentração de enxôfre é pequena, como normalmente ocorre em materiais vegetais.

¹ Entregue para publicação em 20/11/1968.

² Cadeira de Química Analítica e Físico-Química da E.S.A. "Luiz Queiroz".

³ Bolsista da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo.

Nos laboratórios que se dedicam à análise de plantas, os métodos quelatométricos baseados no emprego do ácido etileno-diamino-tetracético, ou de seus sais (EDTA), estão se tornando rotineiros e com resultados amplamente satisfatórios na determinação de diversos cátions. Daí a conveniência do estudo da aplicação da citada técnica volumétrica à determinação de outros elementos.

MUNGER e outros (1950) preconizaram a determinação de sulfato mediante a precipitação do sulfato de bário e titulação do bário residual, empregando solução de EDTA. A referida técnica tem sido estudada por diversos autores, conforme cita WELCHER (1958).

Mais recentemente, outros trabalhos foram realizados, tendo em vista, principalmente, o estudo da precisão do método, o emprego de novos indicadores e modificações na técnica de precipitação (BOOS, 1959; KANWAR & CHOPRA, 1963; KERIN, 1965), aspectos estes que ainda estão a merecer as maiores atenções dos que se dedicam ao estudo do método em apreço.

Entretanto, até o presente, a técnica não foi aplicada à determinação do sulfato em extratos de material vegetal.

A maioria dos autores citados, tendo em vista a interferência causada por diversos cátions, têm preconizado o emprego de coluna trocadora de cátions, com a finalidade de eliminar os citados íons da solução a ser analisada. Tal processo, conforme já salientado em trabalho anterior (GLÓRIA & VITTI, 1968), revelou-se amplamente satisfatório, permitindo, inclusive, a separação quantitativa dos cátions e ânions de soluções aquosas.

Neste trabalho procurou-se estudar as melhores condições para a aplicação do método em apreço à determinação do enxofre em plantas. Com tal finalidade foram estudados aspectos relativos à escolha do indicador mais adequado, influência de diversos ânions, técnica de precipitação e outros aspectos correlatos.

Uma vez estabelecidas as condições julgadas satisfatórias, foram feitas determinações de enxofre total e enxofre sulfato em materiais vegetais de diferentes origens e os resultados obtidos comparados com aqueles fornecidos por método tradicional (gravimetria).

MATERIAL E MÉTODOS

Material

Foram empregados materiais vegetais de diferentes origens, conforme consta dos Quadros 5 e 6. Tais materiais foram secos a 70 - 80°C, até peso constante, e moídos em moinho Wiley, utilizando-se peneira de 20 mesh.

Reativos

Dos reativos utilizados merecem menção especial os seguintes:

Solução 0,01 M do sal dissódico do ácido etileno-diamino-tetracético (EDTA). O sal dissódico dihidratado do ácido etileno-diamino-tetracético foi seco a 70-80°C durante duas horas e deixado esfriar em dessecador. Foram transferidos 3,7225g do sal seco para balão volumétrico de 1000 ml e o volume foi completado com água desmineralizada.

Solução de púrpura de ftaleína (Metalftaleína) a 0,2%. Foram dissolvidos 20 mg da substância em algumas gotas de solução de NH_4OH ($d = 0,91$), e completou-se o volume a 10 ml com água desmineralizada.

Solução padrão de sulfato contendo 1,0 mg de SO_4^{2-} por mililitro. Foram pesados 1,8139 g de K_2SO_4 p.a., seco, e transferidos para balão volumétrico de 1000 ml e o volume foi completado com água destilada.

Solução padrão de fosfato. Foi pesado 0,6053 g de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ p.a., seco, que foi transferido para balão volumétrico de 1000 ml e o volume completado com água destilada. A solução assim preparada, continha 5,0 mg de fosfato por mililitro.

Solução pura A. Em balão volumétrico de 200 mililitros, foram adicionados os seguintes reativos: 12 ml de solução contendo 25 mg de Ca^{2+} por mililitro; 10 ml de solução contendo 1 mg de Fe^{3+} por mililitro; 10 ml de solução de KCl 0,5 N; 30 ml de solução de fosfato, contendo 5,0 mg de PO_4^{3-} por mililitro e 0,1375 g de sulfato de amônio seco, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. A solução assim preparada, continha em 10 ml, 15 mg de Ca^{2+} , 500 microgramas de Fe^{3+} , 9,75 mg de K^+ , 7,5 mg de PO_4^{3-} e 5,0 mg de SO_4^{2-} .

Solução pura B. Foram tomados 50 ml de solução pura A e transferidos para balão volumétrico de 100 ml e o volume

foi completado com água destilada. Portanto, 10 ml dessa solução continham: 7,5 mg de Ca^{2+} ; 250 microgramas de Fe^{3+} ; 4,875 mg de K^+ ; 3,75 mg de PO_4^{3-} e 2,5 mg de SO_4^{2-} .

Resina Dowex 50 - X8 (50-100 mesh), com capacidade total de troca de cátions de 5,4 e.mg por grama de resina seca.

Solução digestora de MgO em NH_3 . Foram pesados 37,75 g de MgO , transferidos para balão volumétrico de 250 ml e o volume completado com solução de HNO_3 (1 + 1).

Métodos

Determinação de sulfato, na forma de sulfato de potássio, em soluções isentas de outros sais. Preliminarmente, foi realizado um estudo visando se conhecer, dentre as formas já preconizada para se evidenciar o ponto final da titulação do bário residual, qual a que melhores resultados oferecia. Das técnicas estudadas, a que ofereceu percepção mais adequada, foi aquela baseada no emprêgo de solução de púrpura de ftaleína a 0,2%, conforme preconizado por ANDEREGG e outros (1954). Tendo em vista tais resultados, para o estudo da determinação de sulfato em soluções puras, foi empregado o seguinte método: em balões volumétricos de 100 ml, foram adicionados, respectivamente, 0,0; 2,0; 4,0; e 6,0 ml da solução padrão de sulfato (1,0 mg de SO_4^{2-} por mililitro), acrescentados, mais ou menos, 20 ml de água destilada e 2,0 ml de solução de HCl 2 N. A solução foi aquecida a 60°C por 5 minutos e, a seguir, acrescentaram-se 10 ml de solução de BaCl_2 0,02 N, agitaram-se as soluções, que foram novamente aquecidas a 60°C, por 15 minutos. As soluções foram retiradas do banho à temperatura constante, esperou-se esfriar, foram acrescentados 50 ml de álcool etílico a 96°G.L., agitadas e novamente esfriadas em água corrente, após o que os volumes foram completados com água destilada. Transcorridos 30 minutos após o citado tratamento, 25 ml dessas soluções foram transferidos para frascos de Erlenmeyer de 125 ml, acrescentaram-se, aproximadamente, 10 ml de água destilada, 5 ml de solução de NH_4OH (d = 0,91), e 5 gotas de solução de púrpura de ftaleína a 0,2%. Titulou-se com solução de EDTA 0,01 M até obtenção de uma solução incolor. O volume gasto na titulação da prova em branco (solução isenta de sulfato), menos o volume gasto na titulação das soluções contendo quantidades variáveis de sulfato, quando multiplicados pelo fator 0,384, forneceu a quantidade de sulfato, em miligramas, na solução analisada.

Influência do período de precipitação, na determinação de sulfato, em soluções puras. O procedimento adotado foi seme-

lhante ao já descrito na determinação de sulfato em soluções puras, isentas de outros sais que não o sulfato de potássio. Os experimentos foram realizados utilizando-se 2,00 e 5,00 ml da solução padrão de sulfato contendo 1 mg de SO_4^{2-} por mililitro. Após terem sido completados os volumes dos balões volumétricos de 100 ml, as titulações foram realizadas transcorridos os períodos de tempo descritos no Quadro 2.

Influência de diversos ânions. Desde que a possível influência dos cátions, conforme já salientado, pode ser previamente eliminada pelo uso de coluna de resina trocadora de cátions, a preocupação a respeito de interferências, se resume na possível influência dos ânions mais comuns, ocorrendo em extratos de material vegetal.

O estudo da influência de diversos ânions, foi feito separadamente. As soluções contendo os ânions estudados (nitrato, perclorato, cloreto e fosfato), na forma de seus respectivos ácidos, foram acrescentadas às soluções padrões de sulfato e procedeu-se conforme já descrito na determinação de sulfato, em soluções de sulfato de potássio.

Para o estudo da eliminação da influência do ânion fosfato, foram adicionados a copos de 100 ml, respectivamente, 2,0; 4,0 e 6,0 ml de solução padrão de sulfato, contendo 1,0 mg de SO_4^{2-} por mililitro, 1 ou 2 ml de solução padrão de fosfato, contendo 5,0 mg de PO_4^{3-} por mililitro, 1 ml de solução de ácido acético (1 + 3), 4 ou 8 ml de solução contendo íon férrico (1 mg de Fe^{3+} por ml). O material foi levemente aquecido e acrescentou-se solução de NH_4OH (1 + 3), até iniciar-se a precipitação do hidróxido férrico de coloração marron, facilmente perceptível. O material foi aquecido até ebulição, filtrado ainda quente, sendo o copo e papel de filtro lavados com água destilada quente. O filtrado foi recebido em balão volumétrico de 100 ml e, após esfriar, adicionaram-se 2 ml de solução de HCl 2 N, seguindo-se, daqui por diante, a marcha analítica já descrita para a determinação de sulfato em solução de sulfato de potássio. Deve-se salientar que, para as soluções contendo 5 mg de fosfato, foram utilizados 4 ml da solução de íon férrico, e para as soluções contendo 10 mg de fosfato, 8 ml de solução de íon férrico.

Determinação de sulfato em soluções puras contendo diversos íons. Visando estudar a determinação de sulfato em soluções contendo diversos íons, foram realizadas as determinações em soluções puras, contendo diversos cátions e ânions. Dez mililitros da solução pura A e dez mililitros da solução pura B,

foram transferidos para copos de 100 ml, acrescentaram-se 1 ml de solução de ácido acético (1 + 3) e 1 ml de solução contendo 3 mg de Fe^{3+} por mililitro. As soluções foram levemente aquecidas, acrescentou-se solução de NH_4OH (1 + 3) até obtenção do precipitado marron de hidróxido férrico. O material foi aquecido até ebulição, filtrado ainda quente e o copo e papel de filtro lavados com água destilada quente. O filtrado foi recebido em copo de 100 ml e as soluções, após esfriarem, foram passadas através de coluna de resina trocadora de cátions, de conformidade com o descrito por GLÓRIA & VITTI (1968). Os copos e as colunas foram lavados com duas vezes cinco mililitros de água destilada, recebendo-se os percolados em balões volumétricos de 100 mililitros. Os balões foram aquecidos a $60^{\circ}C$, durante 5 minutos, após o que adicionaram-se 10 ml de solução de $BaCl_2$ 0,02 N, e, daqui por diante, prosseguiu-se conforme já descrito na determinação de sulfato em soluções de sulfato de potássio, com exceção de que após o álcool ter sido adicionado e os volumes completados, não se aguardou os trinta minutos, conforme descrito no outro procedimento.

Determinação de enxofre total em material vegetal

Digestão do Material: foram transferidos para frascos de Kjeldahl de 100 ml, 0,500 g dos materiais vegetais, acrescentados 10 ml de solução de HNO_3 e 0,2 ml da solução digestora de MgO em HNO_3 . A seguir, os frascos foram aquecidos em banho de areia até obtenção de cor amarelo clara. Esperou-se esfriar, juntou-se 0,5 ml de solução de $HClO_4$ (70,9% $HClO_4$) e deixou-se evaporar até fumos brancos de $HClO_4$. Foi adicionada água destilada e os materiais transferidos para copos de 100 ml, lavando-se os frascos de Erlenmeyer com cinco vezes 5 ml de água destilada quente. Nas soluções assim obtidas, foram realizados os tratamentos visando a determinação do sulfato.

Determinação quelatométrica do sulfato. Para as determinações quelatométricas do sulfato, nas soluções provenientes da digestão do material vegetal, procedeu-se conforme já descrito na determinação de sulfato em soluções puras contendo diferentes íons. O volume gasto na titulação da solução em branco (isenta de sulfato, porém tratada da mesma maneira que as demais), menos o volume gasto na titulação das soluções contendo extrato de material vegetal, quando multiplicados pelo fator 0,256, forneceu a porcentagem de enxofre no material analisado.

As determinações de sulfato por gravimetria, foram realizadas de acordo com o descrito por CATANI e outros (1959).

Determinação de enxôfre-sulfato em plantas. Foram pesados 0,500 g dos materiais vegetais, transferidos para frascos de Erlenmeyer de 125 ml, adicionados 10 ml de água destilada e agitados por 15 minutos. Os materiais foram filtrados para copos de 100 ml e os frascos e papéis de filtro lavados com duas vezes 10 ml de água destilada. Acrescentaram-se aos filtrados, 3 gotas de solução de NaOH a 1%, 1 ml de solução de H₂O₂ a 30% e o material foi deixado sobre chapa aquecedora a 60-70°C, até clarear. Nos casos em que a citada quantidade de H₂O₂ mostrou-se insuficiente, foi adicionado mais 1 ml da mencionada solução. A seguir, o material foi aquecido à ebulição, a fim de eliminar o peróxido remanescente. Em seguida, procedeu-se à eliminação do ânion fosfato, conforme descrito anteriormente, recebendo-se o filtrado em balão volumétrico de 50 ml e, após esfriar, completou-se o volume com água destilada. Vinte e cinco mililitros dessa solução foram transferidos para a coluna de resina trocadora de cátions e, daqui por diante, procedeu-se conforme já descrito na determinação do enxôfre total. O volume gasto na titulação da solução em branco (isenta de sulfato, porém tratada da mesma maneira que as demais), menos o volume gasto na titulação das soluções contendo extrato de material vegetal, quando multiplicados pelo fator 0,512, fornece a percentagem de enxôfre no material analisado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A determinação de sulfato em soluções de sulfato de potássio, mediante a técnica já descrita, e empregando-se purpura de ftaleína como indicador, apresentou um ponto final de titulação perfeitamente adequado. O uso do citado indicador, nas condições descritas (meio alcalino e contendo álcool etílico), permite uma nítida variação da cor, de róseo a incolor. Os resultados obtidos na determinação em apreço são apresentados na Quadro 1.

QUADRO 1 - Determinação de sulfato (na forma de sulfato de potássio) em soluções isentas de outras sais.
(Média de 5 determinações)

SO ₄ ²⁻ adicionado	SO ₄ ²⁻ determinado	Coefficiente de Variação
mg	mg	%
2,0	2,03±0,06	7,6
4,0	3,97±0,10	5,8
6,0	5,97±0,42	1,6

Os dados do Quadro 1 evidenciam que a técnica proposta oferece resultados razoáveis, com precisão adequada aos fins que se destinam.

Alguns autores (SIJDERIUS, 1954; STYUNKEL & YAKIMETS, 1956) têm salientado que o período de precipitação do sulfato de bário é particularmente importante para a precisão e exatidão do método. Tendo em vista que esse aspecto merece a maior atenção, pois, trata-se de um fator responsável por características importantes do método, tais como as já citadas, e a rapidez da análise, foi realizado o estudo descrito. Os resultados obtidos na determinação de sulfato, quando se permitiu intervalos de tempo variáveis para a precipitação do sulfato de bário, são apresentados no Quadro 2.

QUADRO 2 - Determinação de sulfato, mediante variação nos períodos de precipitação

SO_4^{2-} colocado	Tempo transcorrido após o volume ser completado	SO_4^{2-} encontrado
mg	minutos	mg
2,0	0	1,73
2,0	10	1,92
2,0	20	2,11
2,0	30	2,11
2,0	60	2,11
5,0	0	5,18
5,0	10	4,99
5,0	20	4,81
5,0	30	4,99
5,0	60	4,99

Conforme se observa pelos dados do Quadro 2, a partir de 10 minutos após o volume ter sido completado, a reação já pode ser considerada completa.

Deve ser salientado que o período de precipitação não é representado apenas pelo período mencionado no Quadro 2, pois a reação se inicia no momento em que é adicionada a solução de BaCl_2 .

A influência de diferentes ânions, estudada conforme já descrito, revelou que dentre os ânions cloreto, nitrato, perclorato e fosfato, apenas este último apresentou influência impedindo a percepção do ponto final da titulação e, conseqüentemente, a determinação em apreço. Tendo em vista esse fato, procurou-se uma forma de contornar tal dificuldade. Dentre as diversas técnicas estudadas, a que melhores resultados ofereceu foi aquela baseada na precipitação prévia do ânion fosfato, na forma de fosfato férrico, em meio contendo acetato, conforme preconizado por GLÓRIA e outros (1965). Mediante o emprego da técnica já descrita, obtiveram-se os resultados apresentados no Quadro 3.

QUADRO 3 - Determinação de sulfato, mediante eliminação prévia de fosfato

SO_4^{2-} colocado	PO_4^{3-} colocado	SO_4^{2-} encontrado
mg	mg	mg
2,0	5,0	2,26
4,0	5,0	4,05
6,0	5,0	5,60
2,0	10,0	2,04
4,0	10,0	3,99
6,0	10,0	5,91

Pelos dados do Quadro 3, é possível verificar que, empregando-se a técnica proposta, a influência do ânion fosfato foi eliminada.

Tendo em vista comprovar a eficiência da marcha analítica preconizada, para a determinação de sulfato em soluções contendo diversos íons, foram realizadas as determinações em soluções puras contendo cátions e ânions interferentes, procedendo-se de acordo com a técnica já descrita. Os resultados obtidos encontram-se no Quadro 4.

QUADRO 4 - Determinação de sulfato em soluções puras, contendo diversos íons (Médias de 5 determinações).

SO_4^{2-} % adicionado	SO_4^{2-} determinado	Coefficiente de Variação
mg	mg	%
2,5	2,47±0,063	5,66
5,0	4,96±0,120	5,24

Conforme os dados do Quadro 4 permitem concluir, os resultados obtidos na determinação do sulfato, pelo método do EDTA, em soluções puras, são favoráveis, permitindo, pois, o prosseguimento dos estudos visando a aplicação do método na análise de material vegetal.

Os resultados obtidos na determinação de enxofre total em material vegetal de diferentes origens, são apresentados no Quadro 5. No citado quadro também podem ser comparados os resultados obtidos através da técnica em apreço e aqueles fornecidos pelo método gravimétrico, baseado na pesagem do sulfato de bário.

QUADRO 5 - Determinação de enxofre total em material vegetal por quelatometria (EDTA) e gravimetria. (Médias de 5 determinações).

Material	Método Quelatométrico		Método Gravimétrico	
	% S	C.V.	% S	C.V.
Bananeira (fôlhas)	0,234 \pm 0,012	2,23	0,200 \pm 0,010	11,00
Cafeeiro (fôlhas)	0,430 \pm 0,006	3,33	0,460 \pm 0,008	3,91
Repôlho (fôlhas)	0,640 \pm 0,007	2,50	0,590 \pm 0,024	9,20
Crotalaria (fôlhas)	0,140 \pm 0,004	7,14	0,140 \pm 0,009	14,70
Feijão (frutos)	0,200 \pm 0,009	10,00	0,230 \pm 0,005	4,86

Conforme os dados do Quadro 1 permitem observar, os resultados obtidos na determinação quelatométrica de enxofre total em plantas, através da técnica preconizada, apresentam uma razoável precisão e são comparáveis àqueles obtidos empregando-se o método gravimétrico.

Segundo alguns autores (MARTIN & WALKER, 1966; ENS -

MINGER & FRENEY, 1966), a determinação da fração do enxôfre existente na planta e designada como enxôfre-sulfato, é uma maneira mais indicada para o estudo de problemas relativos ao estado nutricional das plantas. Tendo em vista este fato, e baseados nos trabalhos de JOHNSON & NISHITA (1952) e GLÓRIA (1968) foram realizadas as determinações de enxôfre-sulfato em plantas, seguindo a marcha analítica já descrita. Os resultados obtidos são apresentados no Quadro 6.

QUADRO 6 - Determinação de enxôfre-sulfato em plantas pelo método quelatométrico (Médias de 3 determinações).

MATERIAL	% S
Bananeira (Fôlhas)	0,10
Cafeeiro (Fôlhas)	0,31
Repôlho (Fôlhas)	0,41
Crotalaria (Fôlhas)	0,08

Pelos dados do Quadro 6, observa-se que é possível a determinação do enxôfre-sulfato, através do método em apreço.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos através dos experimentos realizados, permitem as seguintes conclusões:

a) A titulação do bário residual, após a precipitação do sulfato de bário, pode ser realizada sem necessidade de separação do sal precipitado e mediante o emprego de solução de púrpura de ftaleína como indicador. Em meio alcalino e contendo álcool etílico, o citado indicador mostrou-se perfeitamente adequado para a titulação em apreço.

b) A precipitação do sulfato de bário pode ser realizada, adicionando-se solução de cloreto de bário à solução acidificada, contendo sulfato, aquecendo-a por 15 minutos a 60°C, esfriando-se o material e acrescentando-se álcool etílico, conforme descrito. Não havendo, portanto, necessidade de maior intervalo de repouso para a precipitação se completar.

c) O ânion fosfato impede a percepção do ponto final da titulação e deve ser eliminado. A precipitação do citado ânion como fosfato fêrrico, de acôrdo com a técnica descrita, mostrou-se perfeitamente adequada.

d) Os cátions interferentes podem ser eliminados através do emprêgo de coluna de resina de troca catiônica. Observando-se os resultados da determinação de sulfato em soluções contendo diversos ions, nota-se que a técnica proposta é eficiente para a eliminação de cátions e ânions interferentes.

e) O método, conforme é proposto, permite a determinação do enxôfre total em plantas, com precisão satisfatória e uma razoável rapidez, fornecendo resultados comparáveis aos obtidos através do método gravimétrico, baseado na pesagem do $BaSO_4$.

f) A determinação de enxôfre-sulfato em plantas, é possível de ser realizada, desde que se faça a eliminação da matéria orgânica dos extratos aquosos e se proceda conforme a técnica descrita.

SUMMARY

The present work reports a study of the chelatometric method (by EDTA titration) for determination of sulfate in plant materials.

A preliminary study about the indicator, conditions for the good precipitation of barium sulfate, and other influences on the method were performed. The presence of cations in the plant extracts did not cause interferences because they were separated using a cation exchange resin. The phosphate interferes and this ion can be removed by precipitation as ferric phosphate, adding ferric iron, acetate and ammonium hydroxide.

Sulfate was determined in aqueous solutions, containing several ions, with good results. In order to compare the chelatometric (based in the proposed technique) and the gravimetric methods, in the determination of total sulfur in plants, five replications of different plant materials were analysed by both methods. The data obtained allowed to conclude that the technique proposed is good and the accuracy satisfactory.

The determination of sulfur-sulfate was performed by the proposed method with satisfactory results.

LITERATURA CITADA

- ANDEREGG, G., H. FLASCHKA, R. SALLMAN & G. SCHWARZENBACH, 1954. Metallindikatoren VII. Ein auf Erdalkaliionen ansprechendes Pftalein und seine analytische Verwendung. *Helv. Chim. Acta* 37: 113-120.
- BOOS, R.M., 1959. A volumetric micro determination of organically bound sulphur and organic and inorganic sulphates. *Analyst* 84: 633-635.
- CATANI, R.A., H.C. ARRUDA, D. PELLEGRINO & H. BERGAMIN Fº, 1959. A absorção de nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio, enxofre e silício pela cana de açúcar, Co 419, e o seu crescimento em função da idade. *Anais da E.S.A. "Luiz de Queiroz"*, 16: 167-190.
- ENSMINGER, L.E. & J.R. FRENEY, 1966. Diagnostic Techniques for Determining Sulfur Deficiencies in Crops and Soils. *Soil Sci.* 101: 283-290.
- GLÓRIA, N.A. da, R.A. CATANI & T. MATUO, 1965. Determinação de cálcio e magnésio em plantas pelo método do EDTA - *Anais da E.S.A. "Luiz de Queiroz"*, 22: 154-171.
- GLÓRIA, N.A. da, 1968. A determinação colorimétrica do enxofre pelo método do cloranilato de bário. Tese apresentada à E.S.A. "Luiz de Queiroz", para obtenção do título de Docente-Livre da Cadeira de Química Analítica e Físico-Química. Piracicaba - Estado de São Paulo, 134 pp.(mimeo.)-
- GLÓRIA, N.A. da & G.C. VITTI, 1968. Emprêgo de coluna de resina trocadora de cátions na separação de cátions e ânions de extrato de material vegetal. Trabalho enviado para publicação nos *Anais da E.S.A. "Luiz de Queiroz"*.
- JOHNSON, C.M. & H. NISHITA, 1952. Microestimation of sulfur in plant material, soils and irrigation waters. *Anal. Chem.*, 24: 736-742.
- KANWAR, J.S. & S.L. CHOPRA, 1963. Determination of sulfate in irrigation water - a rapid method. *Proc. Natl. Inst. Sci. India Pt. A* 29: 638-642 (original não consultado, citado no *C.A.* 62: 3800 g, 1965).
- KERIN, D., 1965. Complexometric Determination of Sulfur in Soil. *Agrochimica*, 8: 222-231.

- LOUNAMAA, N. & W. FUGMANN, 1963. Determination of sulfur in steel. Z. Anal. Chem., 199: 98-108 (original não consultado, citado no Anal. Abst. 124 (12) (1965).
- MARTIN, W.E. & T.W. WALKER, 1966. Sulfur requirements and fertilization of pasture and forage crops. Soil Sci 101: 248-257.
- MUNGER, J.R., R.W. NIPPLER & R.S. INGOLS, 1950. Volumetric Determination of Sulfate Ion. Anal. Chem. 22: 1455-1457.
- SIJDERIUS, R., 1954. A method for the titrimetric determination of sulfate using the disodium salt of ethylenediamine tetra-acetic acid. Anal. Chim. Acta 11: 28-32.
- STYUNKEL, T.B. & E.M. YAKIMETS, 1956. Determination of sulfate by the TRILON B method. Zavodskaya Lab. 22: 653-656 (original não consultado, citado em C.A. 50: 15340(1956).
- WELCHER, F.J., 1958. The Analytical Uses of Ethylenediamine Tetra-acetic Acid. D. Van Nostrand Company, Inc. New York, 366 pp.