

DETERMINAÇÃO DO S TROCAVEL DO SOLO PELO MÉTODO COLORIMÉTRICO DO METILTÍMOL AZUL¹ /

V. C. BITTENCOURT*
L. F. BATISTA**
M. N. A. GURGEL***
D. A. CORDEIRO****

Abstract

Traditional methods for determining the exchangeable S of soils lack sensitivity, reproducibility, and are too time consuming. The method described in this paper is more favorable. Blue methylthymol in a high pH (12.70) forms a complex of barium ion, and the intensity of the resulting color varies linearly, as a function of the quantity of ion present in the solution. On the basis of this principle, S in the SO_4^{2-} form is determined, with a colorimeter provided with an expanded scale and a 430 nm filter.

The soil extract is obtained with $HCl 10^{-3}$, in the proportion of 2.5 ml of extracting solution per gram of soil. The cations in the extract constitute interferences, once they have been complexed by the methylthymol. Therefore, a cation exchange resin should be used for eliminating them.

The following results were obtained for the soils of the State of São Paulo (in ppm of S-SO₄): LEa - 16.7; PVls - 13; LVa - 18.3; LR - 20; Pln - 22.5; PVp - 24.3; TE - 25 and 0 - 25.

In relation to magnitude the values obtained above are consistent with those described in the literature.

The variation coefficient had values of 6.40 to 0.86, with 2.36 as the mean value, which indicates that the precision of the method used is satisfactory.

Introdução

O uso de fertilizantes concentrados com baixo conteúdo de SO_4^{2-} , vem motivando o desenvolvimento de novos métodos analíticos para avaliar a disponibilidade de SO_4^{2-} do solo. Atualmente, nos trabalhos de rotina, são mais empregados, os métodos turbidimétrico e gravimétrico, os quais, entretanto apresentam limitações de reprodutibilidade e de sensibilidade. Assim, erros provocados pela falta de homogeneização do disperso e por processos de coprecipitação e de solubilidade do precipitado são comuns.

1 Recebido para publicação em 18 dezembro 1979.
Trabalhos realizados no Centro de Energia Nuclear na Agricultura - CENA.
A Divisão de Ciências Básicas do CENA, pela colaboração e ao PLANFAP, pela bolsa concedida a L. F. BATISTA.

* Professor Adjunto do Departamento de Química da ESALQ.

** Professor Auxiliar - DAB/CCT/UI-Pb, Bolsita do PLANFAP.

*** Chefe da Estação Experimental COOPER-SUCAR PIRACICABA - SP.

**** Professor Auxiliar - UFPe.

O 3,3' - bis N,N - di (carboximetil)-aminometil-timosulfataleína de sódio, de fórmula molecular $C_{37} H_{43} O_{13} N_2$ SAa, é conhecido comumente por azul de metiltimol. Devido as suas características estruturais, o composto pode ser utilizado como indicador em vários métodos compleximétricos (16) e também na determinação direta de alguns elementos, como zircônio, hafnio (2) e magnésio (16).

Para anions o reagente tem sido empregado na determinação indireta do sulfato. Lazrus *et al.* (8) usando o composto determinaram o SO_4^{2-} em águas de chuva, numa faixa de sensibilidade variando de 0.5 a 50 ppm S. Posteriormente Gales *et al.* (4) usando a mesma técnica encontraram variações de 5 a 400 mg SO_4^{2-} /litro de água natural.

Esses trabalhos baseados na determinação indireta do SO_4^{2-} , fundamentam-se no fato de que o anion precipita uma fração do Ba^{+2} de uma solução de concentração conhecida do elemento, sendo que, o restante do cátion é complexado pelo metiltimol e determinado colorimetricamente.

No caso particular dos solos, a determinação do sulfato considerado como trocável é feita através de um processo de extração, com a posterior determinação quantitativa do ion nesse extrato. Para isso, são preconizadas soluções de várias naturezas e em cada caso, deve ser escolhida a que caracterize realmente a fração do ion trocável do solo e ao mesmo tempo, a que não interfira no método analítico a ser usado para a determinação do sulfato. Desse modo, tem sido usado como agente extrator, água morna (1, 14); acetatos de sódio e amônio (10, 19); fosfatos de cálcio e potássio (5, 6); ácido clorídrico (11, 13, 18) e cloretos de cálcio, de amônio, de lítio e de magnésio (6). Entretanto, apesar desses inúmeros trabalhos, poucas ou quase nenhuma pesquisa procurou estabelecer níveis críticos do anion, relativo a uma solução extratora em particular.

Para os solos tropicais, a fração de S- SO_4^{2-} considerada como trocável, extraída com solução de 0.1 M de cloreto de lítio (17), ou com 500 ppm P na forma de $Ca (H_2PO_4)_2$ (17), ou ainda com acetato de amônio (15) é relativamente baixa. Portanto, para determinação do sulfato nesses solos, deverão ser usados métodos analíticos que apresentam um bom limite de sensibilidade.

Portanto, o objetivo deste trabalho é desenvolver um procedimento analítico que além de boa sensibilidade, seja prático e de baixo custo operacional.

Fundamentos do método

Uma solução de azul de metiltimol, contendo ions Ba^{+2} é caracterizada por se apresentar vermelha em meio ácido e azul em meio básico. A mudança é devida ao fato de que em condições ácidas os ions Ba^{+2} não são complexados pelo azul de metiltimol, enquanto que em meio alcalino há a formação de complexo de cor azul, desde que, exista quantidades equimoleculares de Ba^{+2} e metiltimol. Em caso de excesso do complexante a fração não complexada possui cor cinza.

Ao se colocar ions SO_4^{2-} em uma solução equimolecular de Ba^{+2} metiltimol em pH ácido há precipitação do SO_4^{2-} na forma de $BaSO_4$, resultando então na quebra de equimolaridade e conseqüentemente num excesso de metiltimol em solução. Elevando-se então o pH desse sistema, constituído de $BaSO_4 - Ba^{+2} -$ Metiltimol, a solução resultante passará a ter cor variando de azul à cinza, dependendo da quantidade de SO_4^{2-} presente.

Material e método

Solução estoque de cloreto de bário

Dissolver 1.526 g de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ em um copo de 600 ml contendo 300 ml de água. Transferir a solução para balão de 1000 ml e completar o volume com água destilada.

Solução de azul de metiltimol equimolecular

Colocar 0.0591 g de metiltimol em balão de 250 ml, dissolver em 12.5 ml de solução estoque cloreto de bário e adicionar 2.0 ml de ácido clorídrico 1.0 N. A solução passa de escura a laranja. Juntar 35 ml de água destilada e completar o volume com álcool etílico. O pH desta solução é aproximadamente 2.50 e devido a sua instabilidade deverá ser preparada minutos antes de ser utilizada. Em caso de estocagem, colocar em frasco escuro e em geladeira por um período máximo de 24 horas.

Solução tampão pH 12.70

Misturar 750 ml de hidróxido de sódio 0.1 M à 250 ml de glicocol 0.1 M, agitar e transferir a solução para garrafa plástica.

Solução padrão de sulfato

Dissolver 0.1479 g de sulfato de sódio anidro em copo com 300 ml de água. Transferir a solução para

balão de 1000 ml e completar o volume com água destilada. A solução conterá 100 mg SO_4^{2-} /litro.

Método

Características espectrais do complexo Ba^{+2} – metiltimol, metiltimol não complexado e complexo metiltimol-interferentes.

Para se determinar os espectros dos sistemas acima citados, preparam-se soluções diluídas de: metiltimol- Ba^{+2} em pH 2.5 (Ba^{+2} não complexado); metiltimol- Ba^{+2} em pH 12.70 (Ba^{+2} complexados); metiltimol- Ca^{+2} , Mg^{+2} , Mn^{+2} , Fe^{+2} , K^+ , Cu^{+2} , NO_3^- , PO_4^{3-} , ClO_4^- em pH 12.70. Colocou-se uma alíquota de cada amostra em células e determinou-se o espectro de cada solução, usando-se para tal um espectrofotômetro com registrador. Fez-se uma varredura de luz com comprimento de onda variando de 300 a 700 nm, obtendo-se os espectros desejados.

Estudo do pH na complexação do Ba^{+2}

Para o estudo em pauta, foram colocadas em balão de 50 ml, contendo 10 ml de solução equimolecular de Ba^{+2} – metiltimol, 200 μg de SO_4^{2-} . Elevou-se o pH a diferentes níveis, através de adição de NaOH 0.2 N em quantidades crescentes. Em seguida completou-se o volume com água destilada. O pH de cada solução foi medido potenciometricamente e as leituras da concentração obtidas em um colorímetro com extensão de escala e com filtro de 430 nm.

Estudo dos interferentes

A fim de se verificar a interferência de diversos cátions e ânions na determinação do S- SO_4^{2-} , procedeu-se da seguinte maneira: em balão de 50 ml contendo 10 ml de solução equimolecular de bário-metiltimol em pH 2.50 e 200 μg SO_4^{2-} , colocou-se alíquotas com quantidades crescentes do interferente em teste. Em seguida, elevou-se o pH a 12.70 com tampão e completou-se o volume a 50 ml. Para efeito de comparação, o colorímetro foi aferido para leitura 50 (na escala de 0 a 100 de concentração, com solução contendo 200 μg de SO_4^{2-} sem presença de interferente).

Os cátions estudados foram adicionados na forma de cloretos, uma vez que este anion participa dos reagentes, e sua presença não constitui-se em interferente. Já para estudo da influência dos ânions em-

pregaram-se sais de sódio, pelo fato desse cation também participar dos reagentes.

Para eliminação dos cations do extrato do solo, usou-se resina catiônica DOWEX 50W – X8 com capacidade de troca de 5 meq de cation/g de resina. Para tanto, colocou-se em funil de separação de 250 ml, 20 ml de resina e \pm 20 ml de extrato de solo. Em seguida, agitou-se por 1 a 2 minutos e recolheu-se o extrato em recipiente apropriado. Usando-se esta metodologia, conseguiu-se uma eficiência na extração catiônica da ordem de 95% contra 85-87% quando se usou a tradicional coluna de extração.

Preparo da resina

Saturou-se a resina catiônica com ions H^+ tratando-a com HCl 3 – 4N. Para isso transferiu-se para um copo, aproximadamente volumes iguais de resina e de HCl 3 – 4 N, agitou-se com bastão de vidro e deixou-se em repouso por 2 minutos. Em seguida, eliminou-se parte do eluido e procedeu-se lavagens sucessivas da resina com água destilada e desmineralizada, até que não mais foi detectada a presença de HCl. Por fim eliminou-se mecânicamente toda a água existente na resina, ficando esta pronta para ser usada.

Após o seu emprego na extração dos cations do extrato clorídrico, como referenciado anteriormente a resina foi recuperada. Para isso transferiu-se o material do funil para um copo e procedeu-se a lavagem com HCl 3 a 4 N conforme metodologia citada anteriormente.

Estudo da estabilização do complexo metiltimol- Ba^{+2}

Em balão de 50 ml colocou-se 10 ml de mistura equimolecular Ba^{+2} – metiltimol com pH \approx 2.50. Em seguida, adicionou-se quantidades de SO_4^{2-} correspondentes a 0, 10 e 600 μg , elevou-se o pH \approx 12.70 e completou-se o volume com água destilada. Fez-se a leitura até 30 minutos em períodos de 5 minutos, seguida de períodos de 10 minutos até uma hora e finalmente períodos de 1 hora até o tempo de 5 horas.

Preparo da curva padrão

Tomou-se alíquotas de 0, 1.0, 2.0, 3.5, 4.0 e 5.0 ml da solução padrão SO_4^{2-} (100 μg SO_4^{2-} /ml), colocou-se em balão de 50 ml, contendo 10 ml de solução de azul de metiltimol, agitou-se bem e deixou-se em repouso por 3 a 5 minutos. Em seguida,

adicionou-se 10 ml de solução tampão pH 12.70, agitou-se e completou-se com água destilada.

Aferiu-se o ponto zero da escala de leitura do aparelho, com o padrão em branco ($0.0 \mu\text{g SO}_4^{-2}$) e o valor 100 ou outro valor máximo, dependendo da escala utilizada, com o padrão de $500 \mu\text{g SO}_4^{-2}$. Fez-se as leituras dos valores intermediários e traçou-se a curva padrão.

Em se tratando de colorímetro de boa sensibilidade, expandindo-se a escala consegue-se linearidade para valores de 0 a $300 \mu\text{g}$ de SO_4^{-2} ou seja de 0 a 100 ppm S.

Preparo de amostras de solo

Pesou-se 20 g de solo seco ao ar tamizado em peneiras de 2 mm e colocou-se em erlenmeyer de 100 ml. Adicionou-se 50 ml de HCl 0.001 N, agitou-se durante 30 minutos e filtrou-se em papel de filtro. Nestas condições, o extrato está pronto para ser colocado em contato com a resina catiônica. Assim, tomou-se aproximadamente 20 ml de resina úmida, saturada com ion hidrogênio e colocou-se em um funil de separação de 200 – 300 ml. Adicionou-se 10 ml de filtrado e agitou-se por 1 minuto. Deixou-se o sistema resina-extrato em repouso até decantação da resina e em seguida, fez-se a separação do extrato, coletando-o em copo pequeno o sobrenadante o qual, estão em condições de ser analisado. Tomou-se alíquotas de 4 a 10 ml do extrato devidamente preparado e colocou-se em balão de 50 ml contendo 10 ml de azul de metiltimo. Agitou-se e deixou-se em repouso por 3 a 5 minutos. Adicionou-se 10 ml de tampão, completou-se o volume com água destilada e fez-se as leituras no colorímetro. Em se tratando de extrato muito ácido, deve-se fazer uma neutralização prévia antes de colocar o tampão, pela adição de gotas de NaOH 1 N, até o aparecimento de cor azul. Este procedimento, tem a finalidade de permitir uma maior eficiência do tampão.

Resultados e discussão

Espectros

Os espectros de absorção do metiltimo- Ba^{+2} em pH ≈ 2.5 ; metiltimo- Ba^{+2} em pH 12.70; metiltimo- Ba SO_4 pH 12.70 e metiltimo-interferentes são mostrados na Figura 1.

O metiltimo em pH 2.50 apresenta absorção máxima em 440 nm; o complexo metiltimo- Ba^{+2}

em 610 nm e o metiltimo-interferentes variando entre 600-620 nm. Os interferentes representados pelos cátions bivalentes, como o Cu^{+2} , o Ca^{+2} e o Fe^{+2} , uma vez que formam complexo do mesmo tipo do metiltimo- Ba^{+2} , apresentam λ_{max} de 610 nm.

Para o complexo metiltimo- Ba^{+2} (pH 12.70), a lei de Beer é mais rigorosamente observada em λ 610 nm. No entanto, para este comprimento de onda a presença dos interferentes (Ca^+ , Cu^{+2} , Mg^{+2} , e Fe^{+2}) torna-se bem pronunciada. Como eliminação dos cátions do extrato do solo, pela resina catiônica não apresenta uma eficiência de 100%, os traços de interferentes remanescentes são sensivelmente detectados quando adota-se esse comprimento de onda. Devido a isso, escolheu-se λ de 430 nm onde apesar da concordância com a lei de Beer ser um pouco prejudicada, a presença dos interferentes remanescentes torna-se bem menor e no final, a sensibilidade do processo é mais favorável.

Estudo da estabilização

Os resultados são apresentados na Figura 2. Nos primeiros 15 minutos, a partir do início da reação de formação do complexo, não há uma estabilização perfeita do sistema, devido talvez a uma baixa velocidade de reação. Após esse primeiro período, estabelece-se um estado de equilíbrio que vai até 4.5 horas e a partir deste último estágio inicia-se novamente uma fase de instabilidade. Portanto recomenda-se um tempo de repouso mínimo de 15 minutos e máximo de 45 horas, após o início da reação, antes das leituras das soluções.

Interferentes

Os resultados são mostrados no Quadro 1.

Pelos resultados obtidos, verifica-se que os anions estudados não interferem no método pois estes, não precipitam o Ba^{+2} . Os cations monovalentes por sua vez, a exemplo do K^+ não são fortes interferentes, devido a não complexação total desses cations pelo metiltimo. Por outro lado, os multivalentes possivelmente sendo complexados pelo metiltimo, competem com o Ba^{+2} e conseqüentemente tem grande influencia na reação. Portanto nessas condições para a determinação do SO_4^{-2} , nos extratos de solo é necessário a eliminação dos diversos ions, através do uso de resina de troca catiônica.

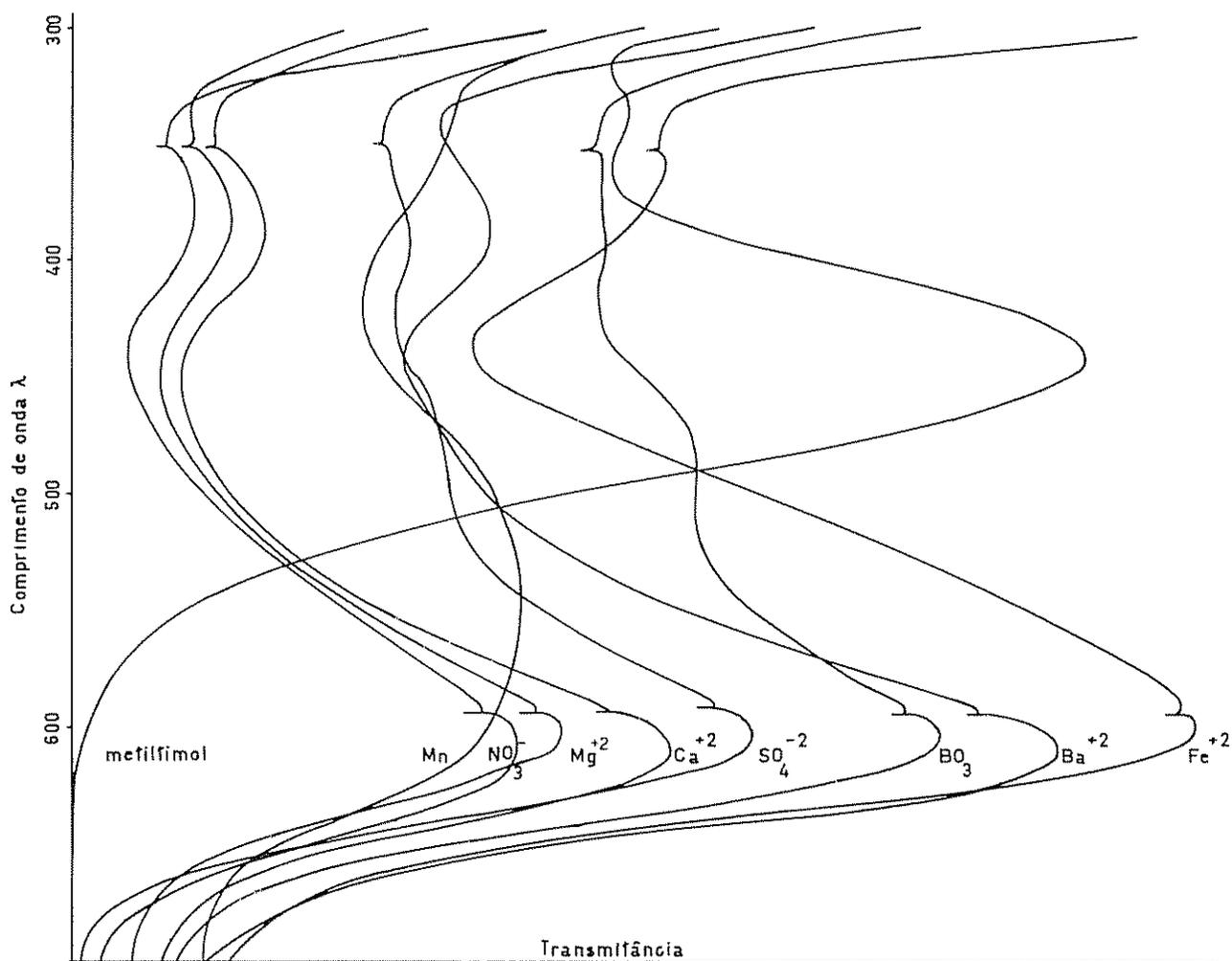


Fig. 1 Espectros de absorção do metilthimol - Ba⁺⁺ e metilthimol interferentes Metilthimol - pH 2.50 Demais espectros - pH 12.70

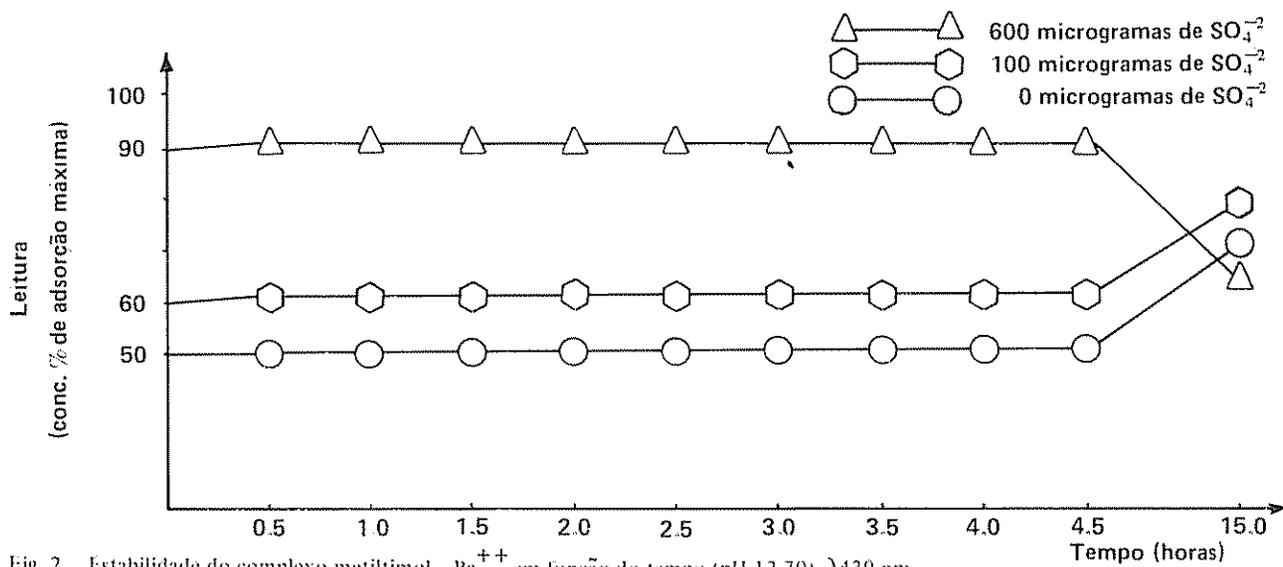


Fig. 2. Estabilidade do complexo metilthimol - Ba⁺⁺ em função do tempo (pH 12.70) λ430 nm.

Quadro 1. Interferência dos íons no complexo metiltímol-Ba⁺². Leitura fixada em 50 (escala 0-100 do colorímetro) para o µg do interferente.

Cálcio	µg Leitura	0	5	40	200	1000	5000
		50.0	37.5	36.0	34.0	33.0	33.0
Magnésio	µg Leitura	0	10	30	120	600	1800
		50.0	40.0	41.0	42.5	44.0	45.6
Potássio	µg Leitura	0	10	50	200	2000	
		50.0	50.5	56.6	56.0	56.0	
Cobre	µg Leitura	0	5	10	20	100	1000
		50.0	54.0	55.0	58.0	60.0	60.8
Ferro II	µg Leitura	0	5	20	100	550	1100
		50.0	36.5	38.0	53.0	56.2	98.0
Nitrato	µg	0	10	20	42.5	85	850
	Leitura	50.0	50.5	51.5	51.5	52.0	56.0
Fosfato	µg	0	10	50	100	200	1000
	Leitura	50.0	50.0	50.0	50.0	51.0	52.0
Perclorato	µg	0	100	500	1000	2000	10000
	Leitura	50.0	53.0	55.0	56.0	57.0	59.0

Estudo do pH na complexação do bário

O complexo metiltímol-bário apresenta estado de equilíbrio estável na faixa de pH 12.60 – 12.80 (Quadro 2).

Como o intervalo de pH, no qual, o complexo metiltímol-bário apresenta-se estável é muito estreito, e considerando que a determinação deste complexo terá que ser procedida num ponto de estabilização, então teve-se que eleger um tampão que permitisse a obtenção de um pH dentro do intervalo mencionado. Para tanto, usou-se a solução de SIRONSEN, com pH 12.70 aproximadamente.

Quadro 2. Estabilidade do complexo metiltímol-Ba⁺² em função do pH.

pH	Leitura
10.50	99
11.93	95
12.11	91
12.20	87
12.27	86
12.35	83
12.55	78
12.62	69
12.67	68
12.70	68
12.75	68
12.82	65
12.95	43

Curva padrão

Para curva de calibração com um máximo de 500 λ de SO_4^{2-} /50 ml, obtiveram-se resultados incluídos na Quadro 3.

Quadro 3. Valores de curva de calibração em la determinação de SO_4^{2-} .

$\mu\text{g SO}_4^{2-}$ adicionado/ balão 50 ml	Leitura
0	0
100	21.0
200	40.0
300	62.0
400	79.0
500	100.0

Para tais grupos de valores, encontrou-se um coeficiente de correlação (r) de 0.994.

A curva padrão desde que traçada para valores extremos 400-1000 μg de SO_4^{2-} /balão 50 ml apresentou coeficiente de correlação da ordem de 0.990. Valores extremos inferiores de 400 μg , para a condição do aparelho utilizado — (EEL-222) não apresentou boa linearidade, devido à limitação na expansão da escala do colorímetro. Por outro lado, para quantidades de SO_4^{2-} superiores a 1000 μg /balão 50 ml a linearidade é prejudicada devido ao excesso de SO_4^{2-} relativamente ao de bário.

Quadro 4. Conteridos de S- SO_4^{2-} (ppm) extraído com HCl 10^{-3} M. Solos do Estado de São Paulo. Os valores médios de S- SO_4^{2-} estimado para cada solo é resultante de 4 sub-amostras.

Solo ¹	Repetições				Média	Coeficiente de Variação (%)
	1	2	3	4		
LEa	15.8	17.5	16.4	17.1	16.7	4.51
TE	27.5	24.5	24.1	24.3	25.1	6.40
PV1s	12.6	13.2	13.1	13.0	13.0	2.03
PVq	24.1	25.0	24.3	24.0	24.3	2.94
O	24.8	25.0	25.1	24.7	25.0	0.86
LR	20	20.3	19.7	20.1	20.0	1.25
LVa	17.8	18.5	18.6	18.3	18.3	2.21
Pln	23.3	21.7	22.4	22.7	22.5	2.93

1 LEa — Latossol Vermelho Escuro Fase Arenosa; TE — Terra Roxa Estruturada; PV1s — Podzólico Vermelho Amarelo Variedade Laras; PVq — Podzólico Vermelho Amarelo Variedade Piracicaba; O — Solos orgânicos; LR — Latossol Roxo; LVa — Latossol Vermelho Amarelo Fase Arenosa; Pln — Solos Podzolizados de Lins e Marília; Variedade lins

Enxofre trocável

O uso de um extrator para a fração do S na forma de SO_4^{2-} do solo é motivo de muita discussão entre pesquisadores. No entanto há um uso mais frequente do cloreto de lítio 0.1 M como extrator, pois melhores correlações entre a quantidade de S extraído e a produção de vegetal tem sido obtida (18, 20). Entretanto, o uso dessa solução é ainda questionada por outros pesquisadores, os quais tem preferido extratores como: CaCl_2 ; $\text{CaCl}_2\text{-K}_2\text{HPO}_4$; CaHPO_4 ; MgCl_2 ; KCl ; HCl ; acetados, etc. (6, 7, 12).

Desse modo, McClung *et al.* (15) encontraram que para os solos do Estado de São Paulo, o S extraído com acetato de amônio varia entre 1.8 a 21.7 ppm. Para o mesmo extrator, Mackenzie *et al.* (12), verificaram que em solos de Quebec, o S-trocável está entre 47 a 109 ppm. Por sua vez, Neptune *et al.* (17) afirmaram que em solos do Brasil o S extraído com $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, em média, varia de 4.8 a 23.3 $\mu\text{g S/g}$ solo. Finalmente, Little (9) encontrou uma variação de 14 a 26 ppm de S-trocável, quando o anion foi extraído com HCl 0.001 N.

No presente trabalho empregou-se o HCl 0.001 N e os teores de S- SO_4^{2-} em solos do Estado de São Paulo, determinado pelo método proposto são mostrados na Quadro 4.

Os conteúdos de S- SO_4^{2-} encontrados nos solos analisados variaram de 13.0 a 25.0 ppm e portanto estão coerentes com os dados citados na literatura.

Resumo

Em confronto com os métodos tradicionais de determinação do S trocável do solo que pecam em sencibilidade, reprodutibilidade e consumo excessivo de tempo, o método descrito neste trabalho apresenta características mais favoráveis. Metiltimol azul em pH elevado (12.70) complexa o ion bário e a intensidade da cor resultante varia linearmente, em função da quantidade do ion presente na solução. Partindo-se desse princípio, indiretamente o S na forma de SO_4^{2-} é determinado, com um colorímetro provido de escala expandida e filtro de 430 nm.

O extrato de solo é obtido com HCl 10^{-3} M na proporção de 2.5 ml de solução extratora por grama de solo. Os cátions presentes no extrato constituem-se em interferentes, uma vez que também são complexados pelo metiltimol, devendo-se, portanto, usar uma resina trocadora de cátions na sua eliminação.

Para os solos do Estado de São Paulo, encontraram-se os seguintes resultados em (ppm) de S- SO_4 : LEa - 16.7; PVls - 13; LVa - 18.3; LR - 20; Pln - 22.5; PVp - 24.3; TE - 25 e 0 - 25.

Em ordem de grandeza, os valores acima obtidos são coerentes com os descritos na literatura.

O coeficiente de variação apresentou valores entre 6.40 e 0.86, tendo 2.36 como valor médio, o que permite assegurar que o método usado tem boa precisão.

Literatura citada

1. BERLETT, F. D. e NELLER, J. R. Turbidimetric determination of sulfate sulfur in soil extracts. *Soil Science* 90:201-204. 1960.
2. CHENG, K. L. Determination of zirconium and hafnium with xylenol orange and methylthymol blue. *Analytical Chemical Acta*. 28:41-53. 1963.
3. CLARK, J. R. Determination of water-soluble sulfate in soils. *Soil Science* 86(5):241-249. 1958.
4. GALES, M. E., KAYLOR, W. H. e LONG-BOTTOM, J. E. Determination of sulfate by automatic colorimetric analysis. *Analyst*. 93(1103):97-100. 1968.
5. HOEFT, R. G., WALSH, L. M. e KEENEY, D. R. Evaluation of various extractants for

available soil sulfur. *Soil Science Society America Proceedings*. 37:402-404. 1973.

6. JONES, L. H. P., COELING, D. W. e LOCKYER, D. R. Plant-available and extractable sulfur in some soils of England and Wales. *Soil Science*. 144:104-114. 1972.
7. KOWALENKO, G. G. and LOWE, L. E. Evaluation of several extraction method for sulfur mineralization. *Canadian Journal Soil Science*. 55(1):1-8. 1975.
8. LAZRUS, A. L., HILL, K. C. e LODGE, J. P. A new colorimetric microdetermination of sulfate ion. *Technicon Symposium 1965. Automation in Analytical Chemistry*. Mediad Jue, New York. 291 p. 1966.
9. LITTLE, R. C. Determination of readily soluble sulfates in soil. *Journal Science Food Agriculture*. 4:336-345. 1953.
10. LOWE, L. E. e DELONG, W. A. Aspects of sulfur status of three Quebec soils. *Canadian Journal Soil Science*. 41:141-146. 1961.
11. LOWE, L. E. An approach to the study of sulphur status of soil and its application to selected Quebec soils. *Canadian Journal Soil Science*. 44:176-179. 1964.
12. MACKENZIE, A. F., DELONG, W. A. e GHANEM, I. S. Total sulfur acetate-extractable sulfur and isotopically exchangeable sulfate in some Eastern Canadian soils. *Plant and Soils* 27(3):408-414. 1967.
13. MANN, H. H. Variation of sulphur in soils under a continuous grain crop. *Journal Soil Science*. 6:241-247. 1955.
14. MASSOUMI, A. e CORNFIELD, A. H. A rapid method for determing sulfate in water extracts of soils. *Analyst*. 88:321-322. 1963.
15. McCLUNG, A. A., FREITAS, L. M. e LOTT, W. L. Estudos sobre o enxofre em solos de Sao Paulo, I.B.E.C. Research Institute. 31 p. 1959.
16. METCALFE, J. Metlythymol blue as a reagent for the spectrophotometric determination of magnesium. *Analyst*. 90:409-412. 1965.

-
17. NEPTUNE, A. M. L.; TABAITABAI, M. A. e HANWAY. Sulfur fractions and carbon-nitrogen-phosphorus sulfur relationships in some Brazilian and Iowa soils. *Soil Science Society America Proceedings*. 39:51-55. 1975.
18. ROBERTS, S. e KOEHLER, F. E. Extractable and plant-available sulphur in representative soils of Washington. *Soil Science*. 106(1):53-59. 1968.
19. SPENCER, K. e FRENEY, J. R. A comparison of several procedures for estimating the sulphur status of soils. *Australian Journal Agricultural Research*. 2(6):948-959. 1960.
20. TABAITABAI, M. A. e BREMNER, J. M. Distribution of total and available sulfur in selected soils and soil profiles. *Agronomy Journal* 64:40-44. 1972.