

DETERMINAÇÃO AUTOMATIZADA DE ENXOFRE EM PLANTAS, PELO SISTEMA AUTO-ANALISADOR II TECHNICON (1). J. P. F. TEIXEIRA, O. C. BATAGLIA (2) & P. ARRUDA. Em vista da crescente necessidade de conhecer o teor de enxofre em plantas, os pesquisadores têm procurado criar métodos mais rápidos com boa precisão e exatidão para essa determinação. Embora entre os métodos existentes haja alguns bastante sensíveis (3), a maioria deles apresenta ainda muitas dificuldades analíticas, implicando em baixo rendimento. Ultimamente tem-se conseguido melhorar a rapidez da análise através da determinação indireta do enxofre por espectrofotometria de absorção atômica (4, 5). Uma alternativa viável para a solução do problema parece ser a determinação turbidimétrica, num sistema automatizado, uma vez que todas as variáveis que afetam a precipitação do sulfato de bário, tais como temperatura, concentração dos reagentes, velocidade de agitação e o intervalo de tempo entre a reação e a leitura são perfeitamente constantes para todas as amostras. Neste trabalho, procurou-se avaliar o comportamento desse método, em relação ao método gravimétrico (6) e ao método de determinação indireta por espectrofotometria de absorção atômica (5), na análise de diversos materiais vegetais. O procedimento aqui descrito foi baseado no trabalho de Basson & Böhmer (7) com algumas modificações quanto ao preparo do extrato e ao sistema amostrador do autoanalisador.

*Aparelhamento:* Sistema Technicon autoanalisador II, composto de amostrador, bomba de propulsão, módulo para entrada e mistura de reagentes, colorímetro e registrador. O colorímetro é dotado de uma célula de fluxo contínuo tubular de 50 mm e filtro de 420 nm. O amostrador foi adaptado para proporcionar entrada alternada de cloreto de bário e solução-tampão de lavagem.

*Reagentes — Solução de cloreto de bário:* solução de  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a 2,5% em HCl 0,006 M contendo 0,25% de gelatina preparada diariamente; *Solução-tampão:* obtida pela dissolução de 40 g de EDTA (sal dissódico), 7 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e 57 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado em 1 litro de água destilada; *Solução-padrão de enxofre:*

(1) Recebida para publicação em 24 de novembro de 1975.

(2) Com bolsa de suplementação do C.N.Pq.

(3) JOHNSON, C. M. & NISHITA, H. Microestimation of sulfur in plant materials. soils and irrigation waters. *Analyt. Chem.* 24:736-742, 1952.

(4) WILLIAMS, H. R. & BURGE, A. E. A method for the determination of sulphur levels in plant material by atomic absorption spectrophotometry. *Queensland J. Agric. and Animal Sci.* 27:169-175, 1970.

(5) BATAGLIA, O. C. Determinação indireta de enxofre em plantas por espectrofotometria de absorção atômica. *Ciência e Cultura* 28:672-695, 1976.

(6) CATANI, R. A.; ARRUDA, H. C., PELEGRINO, D. & BERGAMIN F.º, H. 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. *An. Esc. Agric. Quieiroz* 16:167-190, 1959.

(7) BASSON, W. D. & BÖHMER, R. G. An automated procedure for the determination of sulphur in plant tissue. *Analyst* 97:266-270, 1972.

solução contendo 0, 5, 10, 15, 20 e 25 ppm de S em  $\text{HClO}_4$  1% (v/v) obtidas a partir de uma solução de 1000 ppm de S, preparada com  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{HNO}_3$  concentrado;  $\text{HClO}_4$  70%

*Método:* Transferir 0,200 g de material vegetal seco e moído para um frasco "Kjeldahl" calibrado a 50 ml. Adicionar 2 ml de  $\text{HNO}_3$  e deixar em repouso por um intervalo de 2 horas. Aquecer em conjunto digestor a baixa temperatura, até obtenção de um extrato amarelo-palha. Juntar 1 ml de  $\text{HClO}_4$  e continuar a digestão a temperatura mais elevada até que se consiga um extrato incolor, com um resíduo de aproximadamente 0,5 ml de  $\text{HClO}_4$ . Esfriar o frasco, adicionar 10 ml de água e ferver moderadamente com agitação em um bico de Bunsen, durante alguns segundos. Esfriar, diluir a 50 ml. Os extratos assim preparados são transferidos para o amostrador do sistema analítico juntamente com as soluções-padrões.

O diagrama de fluxo empregado, figura 1, é o preconizado por Basson & Böhmer (<sup>6</sup>), enquanto o sistema de amostragem para permitir entrada alternada de solução-tampão e solução de cloreto de bário, figura 2, foi ligeiramente modificado.

A linha-base foi ajustada fazendo-se injeção simultânea de solução de cloreto de bário e solução contendo 1% (v/v) de  $\text{HClO}_4$ .

*Resultados e discussão:* Observou-se a necessidade da utilização do sistema para alternar a entrada da solução-tampão de lavagem e da solução de cloreto de bário. Quando esse sistema não era usado, havia grande variação nas leituras dos padrões e uma elevação da linha base. Essa variação foi devida à adsorção do sulfato de bário na parede do circuito, que ocorreu próximo ao ponto de injeção da solução de cloreto de bário. Isso ocorreu

diferentemente do que foi descrito por Basson & Böhmer (<sup>6</sup>), ou seja, que a deposição do precipitado se dava na célula de fluxo contínuo. Esse sistema alternado permite a passagem da solução de cloreto de bário simultaneamente com a amostra. Quando termina o segmento da amostra, há passagem apenas da solução-tampão. O sistema eliminou completamente a adsorção de sulfato de bário nas paredes do circuito, mesmo para concentrações mais elevadas de enxofre.

O  $\text{HClO}_4$  utilizado na digestão da amostra, apresentou um efeito depressivo sobre as leituras (quadro 1), principalmente para baixa concentração de enxofre, devido à dissolução do precipitado de sulfato de bário. Por isso, recomenda-se o preparo das soluções-padrões contendo 1% (v/v) de  $\text{HClO}_4$ , que é aproximadamente o resíduo de ácido das amostras.

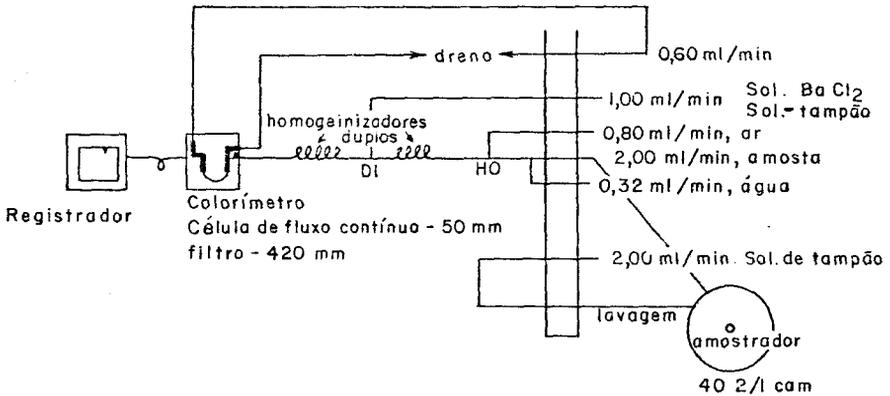


Figura 1. - Diagrama de fluxo para determinação turbidimétrica de enxofre no Autoanalisador II Technicon.

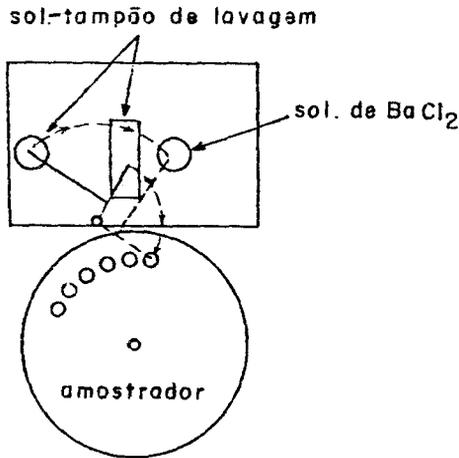


Figura 2. - Vista de cima da adaptação feita no sistema amostrador para possibilitar a entrada da solução de cloreto de bário, simultaneamente com a solução da amostra e alternadamente com a solução-tampão.

QUADRO 1. — Efeito da concentração de  $\text{HClO}_4$  sobre a leitura de soluções-padrões de enxofre

Concentração de enxofre	Leituras para as diversas concentrações de $\text{HClO}_4$ (% v/v)				
	0	0,5	1,0	1,5	2,5
ppm					
5 .....	18,0	17,0	16,5	15,0	14,0
20 .....	70,5	69,5	70,0	69,5	67,5

No quadro 2 são apresentados os resultados obtidos na determinação de enxofre em diversos materiais vegetais pelos métodos gravimétrico <sup>(4)</sup>, espectrofotometria de absorção atômica <sup>(5)</sup> e turbidimétrico pelo autoanalisador. Pode-se observar que a precisão para os três métodos é muito boa, evidenciada pelos baixos valores dos coeficientes de variação. Comparativamente, a média do método turbidimétrico foi ligeiramente mais elevada, porém, as diferenças são desprezíveis sob o ponto de vista de nutrição de plantas e por isso é viável a utilização deste método para a análise de material vegetal. SEÇÃO DE QUÍMICA ANALÍTICA, INSTITUTO AGRO-NÔMICO DO ESTADO DE SÃO PAULO.

QUADRO 2. — Comparação de métodos para determinação de enxofre em plantas

MATERIAL	Teores médios de enxofre para três métodos (*)		
	Gravimetria	Espectrofotometria de absorção atômica	Turbidimetria pelo autoanalisador
	%	%	%
Algodão (folha) .....	0,71	0,75	0,76
Arroz (casca) .....	0,03	0,02	0,07
Banana (folha) .....	0,14	0,13	0,13
Café (folha) .....	0,19	0,19	0,19
Cana (folha) .....	0,16	0,16	0,17
Citros (folha) .....	0,25	0,25	0,27
Médias .....	0,25	0,25	0,27
C.V. % .....	3,8	4,1	4,7

(\*) Médias de seis repetições

**AUTOMATED DETERMINATION OF SULPHUR IN PLANTS BY THE  
TECHNICON AUTOANALYZER II SYSTEM**

**SUMMARY**

A method for automated determination of sulphur in plant material by the Technicon Autoanalyzer II system is presented.

The plant extract was obtained by digestion of 0.200 g of dry plant tissue with  $\text{HNO}_3$  and  $\text{HClO}_4$  in a calibrated 50 ml Kjeldahl flask. The method described is based on the paper of Basson and Böhmer with some modifications related to the extract preparation and to the alternated system for barium chloride and the wash buffer solution intake.

The results for several plant materials obtained by this method showed good precision and were comparable with those obtained by the gravimetric method and by the indirect atomic absorption spectrophotometric method.