

ESTUDOS QUÍMICO - AGRÍCO- LAS SÔBRE O ENXOFRE

EURÍPEDES MALAVOLTA

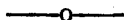
Secção Técnica "Química Agrícola" Escola Superior de
Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de
São Paulo — Brasil

Tese apresentada ao Concurso pa-
ra Livre Docência de Química Agri-
cola, Escola Superior de Agricultura
"Luiz de Queiroz", U. S. P.

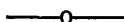
ÍNDICE

Oferecimento	40
Agradecimentos	40
Primeira Parte — O ENXOFRE NOS SOLOS	41
I — O Enxofre nos Solos do Estado de São Paulo	41
1. Introdução. 1. 1. Formas de Enxofre nos Solos	41
1. 2. Quantidade de Enxofre nos Solos	45
1. 3. Adição de Enxofre aos Solos	47
1. 4. Perdas de Enxofre nos Solos	48
2. Material e Métodos	49
3. Resultados	50
4. Resumo e Discussão	52
II — A Oxidação Biológica do Enxofre e a Solubilização da Apatita	53
1. Introdução. 1. 1. Microbiologia do Enxofre	53
1. 2. Efeitos da Oxidação Biológica do Enxofre elementar nos solos	58
1. 3. Os "Compostos" de Enxofre	61
2. Material e Métodos. 2. 1. Ensaio em Laboratório	63
2. 2. Ensaio em Vasos com <i>Lupinus sp.</i>	64
3. Resultados	64
4. Resumo e Discussão	69
Segunda Parte — O ENXOFRE NAS PLANTAS	71
I — As relações Quantitativas entre S, N e P em algumas Culturas do Estado de São Paulo	71

1. Introdução. 1. 1. Formas de S, N e P nas Plantas	71
2. Quantidade de S, N e P nas Plantas	74
2. Material e Métodos. 2. 1. Determinação do Enxofre	79
2. 2. Determinação do Nitrogênio	81
2. 3. Determinação do Fósforo	82
3. Resultados	82
4. Resumo e Discussão	83
II — Efeitos da Carência de Enxofre no Tomateiro (<i>Lycopersicum Esculentum</i>)	85
1. Introdução. 1. 1. Ocorrência do Enxofre nas Plantas	85
1. 2. Papel Fisiológico	86
1. 3. Efeitos Formativos	86
1. 4. Efeitos Gerais	86
1. 5. Sintomas da Carência de Enxofre em diversas Plantas . .	86
2. Material e Métodos	88
3. Resultados Experimentais. 3. 1. Observações	92
3. 2. Dados Numéricos	93
4. Discussão	102
III — A Utilização do Enxofre Orgânico pelo Tomateiro (<i>Lycopersicum Esculentum</i>)	106
1. Introdução. 1. 1. Revisão da Literatura	106
1. 2. O Metabolismo do Enxofre nas Plantas	107
2. Material e Métodos	109
3. Resultados. 3. 1. Observações	109
3. 2. Dados Numéricos	110
4. Resumo e Discussão	112
Terceira Parte. — CONCLUSÕES GERAIS	115
Quarta Parte — SUMMARY	117
Quinta Parte — LITERATURA CITADA	119



A meus pais e para Leila



AGRADECIMENTOS

Ao Prof. José de Mello Moraes pela orientação geral deste trabalho; aos Drs. Tufi Coury e Guido Ranzani pelas críticas e sugestões durante a redação do manuscrito; aos Drs. E. J. Kiehl e F. Galli pelo auxílio no ensaio com tremoceiro; ao Prof. Walter R. Accorsi e Dr. Clovis Ferraz de Oliveira Santos pela colaboração na parte botânica; ao Prof. Rosário Aversa Saccá pela sugestão para o ensaio com enxofre orgânico; ao Dr. Frederico Pimentel Gomes pela parte estatística; aos Drs. Nelson Kobal e José Gomes da Silva por grande porção do material para análise; aos Srs. Antonio Pipa, Armando Porta e especialmente Vinicius Ferraz pela ajuda oferecida durante todos os experimentos.

PRIMEIRA PARTE

I — O Enxofre nos Solos do Estado de São Paulo

1 — INTRODUÇÃO

1.1. Formas de enxofre nos solos

O enxofre se encontra nos solos tanto sob forma mineral como orgânica. No primeiro caso há que considerar o enxofre nativo, os sulfetos e os sulfatos principalmente. Interessa-nos principalmente, o bisulfeto de ferro FeS_2 , que pode existir em duas formas cristalinas a saber: a *pirita* que se cristaliza no sistema cúbico e a *marcassita* que pertence ao sistema rômboico. As duas formas aparecem frequentemente nas turfeiras onde se originam pela ação das águas ferruginosas sôbre resíduos orgânicos e sulfato de cálcio (BOTTINI, 1945, págs. 49-50). As reservas mundiais de pirita — que é usada em grande quantidade na fabricação do ácido sulfúrico — foram estimadas pelo Congresso Geológico Internacional entre 465 e 907 milhões de toneladas; o teor em enxofre das piritas oscila de 40 a 50% (COLLINGS, 1947, pág. 284).

Estudando solos turfosos de Minnesota, ROST (1922) determinou teores variáveis de sulfeto entre 0,016 e 0,060 por cento; a ocorrência de sulfeto de ferro nesses tipos de solos já havia sido reconhecida há muito tempo (RENNIE, 1810, pág. 640, citado por ROST, 1922, WOLLNY, 1897, pág. 231).

Outros compostos de enxofre menos abundantes são: *realgar* (As_2S_2) (um sublimado vulcânico), *hauinita* ($3\text{Na AlSiO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$), *noseana* ($3\text{Na AlSiO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$), *pirrotita* (Fe_7S_8 — $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$), *molibdenita* (MoS_2) encontrada nos granitos, *bornita* (Cu_3FeS_3) nos veios de pegmatito, *zinco blenda* (ZnS), *galena* (PbS), *calcopirita* (Cu FeS_2), etc., todos de rochas ígneas. O teor médio de enxofre nas rochas ígneas é de 0,05% e nas sedimentares é bem menor (POLYNOV, 1937, págs. 152-153). O enxofre pode ocorrer também em combinação com os elementos a êle relacionados, como o selênio (*aquilarita*, $\text{Ag}_2(\text{S}, \text{Se})$ *onofrita* $\text{Hg}(\text{S}, \text{Se})$).

Quando as soluções vadósicas de sulfatos se concentram da-se a salinização do solo e do subsolo. As formas principais desses minerais são: *mirabilita* ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), *tenardita* (Na_2SO_4) *gêsso* (de que trataremos depois), *quieserita* ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), *glauberita* ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$), *astracanita* ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), *cainita* ($\text{KC1} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) etc. (POLYNOV, 1937, págs. 140-141).

O sulfato mais importante encontrado na natureza é o *gêsso*, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Acha-se difundido largamente em muitas formações geológicas em camadas de extensão considerável. Por perda de água se transforma em sulfato anidro ou *anidrita*. Os sulfatos apresentam interesse particular para as plantas porque é principalmente através dessa combinação que o enxofre é absorvido pelos vegetais.

A reserva mundial de enxofre nativo foi avaliada pelo United States Geological Survey entre 56 e 121 milhões de toneladas (COLLINGS, 1947, pág. 280).

Não considerando entretanto as jazidas das diferentes formas inorgânicas de enxofre, este elemento acha-se presente no solo em maior proporção em combinações orgânicas. Os sulfatos encontrados normalmente nas análises de solo devem se originar da oxidação microbiana do enxofre que se encontra nos tecidos vegetais e animais principalmente em formas reduzidas (cisteína e cistina, isosulfocianatos de isobutila, de alila, de p-hidroxibenzila, e de fenilmetila, de sulfeto de alila, mercaptanos, etc.).

Ao que parece, BERTHELOT e ANDRE' (1892) foram os primeiros investigadores a chamar a atenção para o papel representado pelo S orgânico no S total revelado pelas análises. De acordo com RIPPEL (1928) o enxofre orgânico representa de 79,4 a 90,4% do S total. Uma demonstração de que o enxofre dos solos em sua maior proporção é orgânico, é oferecida pelo seguinte cálculo de correlação que fizemos utilizando-nos dos resultados analíticos dados por MOHR (1948). Este autor dosou o enxofre em 59 amostras de solo do Rio Grande do Sul pelo método de fusão oxidante com carbonato de sódio desidratado e peróxido de sódio. Os resultados analíticos são os seguintes:

QUADRO I

N. do solo	Procedência	Carbono % C	Enxofre mg SO ₄ %
78	Carasinho	1,47	251,8
80	Morro Reuter	2,73	257,0
112	Caxias do Sul	2,82	239,0
119	Ijuí	1,23	117,0
143	Cruz Alta	2,37	204,0
150	Santa Rosa	1,02	70,8
144	Tupanciretã	1,53	240,3
159	Palmeira das Missões	1,08	97,1
156	Cruz Alta	9,24	280,0
177	Caxias do Sul	2,25	139,1
178	Morro Reuter	1,65	221,4
109	Encruzilhada do Sul	0,69	70,7
133	Encruzilhada do Sul	1,08	123,7
152	Caçapava do Sul	0,42	66,6
142	Lavras do Sul	0,63	68,4
142	Lavras do Sul	0,33	50,5
152	Caçapava do Sul	1,53	119,4
162	Porto Alegre	0,96	185,5
53	Caçapava do Sul	0,48	60,0
75	Rosário do Sul	1,17	120,00
101	Alegrete	0,72	130,2
101	Alegrete	0,48	90,00
84	Bom Jesus do Triunfo	2,55	195,1
87	Cachoeira do Sul	1,08	108,6
92	Jaguari	0,93	65,8
100	São Gabriel	0,87	80,8
151	Rio Pardo	1,95	180,6
165	São Jerônimo	0,63	67,3
167	Cachoeira do Sul	1,26	105,4
176	Rio Pardo	0,60	92,2
74	Canôas	2,37	390,0
76	Camaquã	1,17	144,0
79	Camaquã	0,90	85,7
82	Viamão	1,77	82,3
96	Guaíba	0,99	80,8
99	Viamão	1,17	90,3
104	Viamão	1,14	110,7
114	Tapes	0,60	148,3
117	Viamão	1,80	160,0
126	Guaíba	0,54	98,8
123	Camaquã	0,93	117,4
140	Tapes	1,08	103,0
140	Tapes	0,72	72,0
148	Viamão	0,24	35,0

N. do solo	Procedência	% C Carbono	Enxofre mg SO4%
153	Viamão	2,10	122,0
155	Viamão	1,05	105,5
170	Guaíba	1,29	131,7
171	Santo Antonio	4,86	204,5
173	Camaquã	0,26	43,6
174	Tapes	2,55	170,4
77	Osório	9,00	436,2
91	Osório	1,65	240,6
88	Mostardas	1,26	206,3
105	Osório	1,32	186,0
112	Osório	0,54	140,4
115	Osório	2,82	240,0
120	Osório	0,75	160,6
160	Osório	10,2	170,7
175	Osório	4,56	225,5

Para o cálculo da correlação utilizamos-nos da seguinte fórmula (GOMES e MALAVOLTA, 1949) :

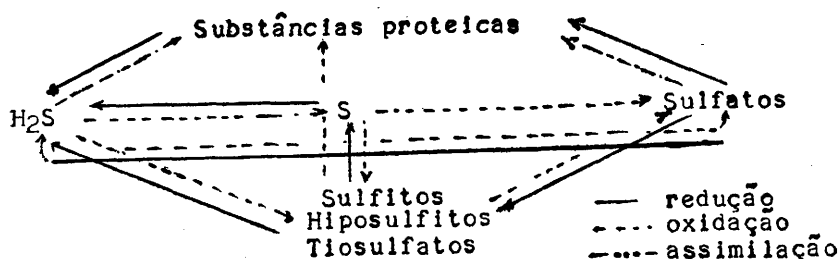
$$r = \frac{\sum xy - \frac{(\sum x)(\sum y)}{n}}{\sqrt{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}} \sqrt{\sum y^2 - \frac{(\sum y)^2}{n}}}$$

onde r = coeficiente de correlação, x = C% e y = mgSO4%.
r = 0,623. No caso presente para nf = 57 (graus de liberdade = número de pares de variáveis correlacionadas menos 2), no limite P (= probabilidade) = 1% (r é aproximadamente igual a 0,3 (FISHER, 1948, pág. 209).

O valor achado é, portanto, significativo.

O enxofre e seus compostos orgânicos e inorgânicos sofrem na natureza uma série de ações químicas, de natureza principalmente microbiana, de oxidação e redução; dá-se simultaneamente o processo de assimilação pelo qual os compostos minerais passam a orgânicos. O conjunto dessas reações está esquematizado no seguinte diagrama (VERONA, pág. 353) que interessa à prática agrícola, não somente por alguns reflexos in-

diretos mas também, diretamente, porquanto o enxofre é adicionado ao solo sob diversas formas quando não o é forma elementar :



1. 2. Quantidade de enxofre nos solos

CLARKE (sem data) citado por MILLAR and TURK (1943, pág. 14) dá a seguinte composição elementar para a crosta terrestre : oxigênio — 47,33%, silício — 27,74%, alumínio — 7,85%, ferro — 4,50%, cálcio — 3,47%, sódio — 2,46%, potássio — 2,46%, magnésio — 2,24%, titânio — 0,46%, hidrogênio — 0,22%, carbono — 0,19%, fósforo — 0,12%, enxofre — 0,12%, outros elementos — 0,84%. O mesmo autor, entretanto, noutra publicação (CLARKE, 1924), modifica êsses dados, aparecendo o enxofre com uma porcentagem de 0,06.

Julgamos que as primeiras indicações sobre a quantidade de enxofre presente nos solos brasileiros são devidas a MOHR (1948) e MALAVOLTA (1949). Sobre os trabalhos do primeiro já falamos; o segundo determinou o teor de sulfatos (extrato clorídrico e a quente) em amostras de terra roxa tendo achado 0,059% de SO_3 que corresponde a 0,0231% de S elementar.

A literatura estrangeira sobre o assunto é abundante.

DYMOND e colaboradores (1905) acharam em 21 solos da Inglaterra a média de 0,0204% de S; HART e PETERSON (1911) citados por CROCKER (1945) mostraram que os solos de Wisconsin têm 1.000 libras de S expresso em SO_4 e 3.000 de P_2O_5 por acre foot; ROBINSON e outros (1914-1917) citados por BEAR (1942, pág. 48) acham em 19 tipos de solos americanos um teor de SO_2 variável entre 0,3 a 0,34%; BROWN e KELLOG (1915) na camada superficial de 22 solos de Iowa encontraram 0,0414% e no sub solo de 18 solos, 0,0299 por cento de S; ALWAY e ROST (1916) encontraram em sete solos do tipo loess todos no Estado de Nebraska uma média de 0,08% de S verifi-

cando duma maneira geral que a quantidade de enxofre diminua à medida que se consideram camadas mais profundas no perfil; UPSON, CALVIN e BROTHER (1916) acharam em 6 solos do mesmo tipo loess e ainda no Estado de Nebraska uma média de 30 partes por milhão de SO_4 (extrato aquoso); SWANSON e MILLER (1917) encontraram na camada superficial de 13 solos virgens de Kansas, uma média de 0,046% de S, 0,044% logo abaixo e 0,034 no sub solo; em solos cultivados encontraram respectivamente 0,027 e 0,026% de S tendo assinalado a proporcionalidade existente entre a perda de S e a de matéria orgânica; REIMER e TARTAR (1919) — citação de CROCKER (1923) — encontraram 0,0273 e 0,020% de S para a camada superficial e a subjacente de 10 solos de Oregon; 10 solos do Estado de Illinois analisados por Stewart (1920) acusaram 0,0219% de S; MOSIER e colaboradores (1921) encontraram na camada superficial de 58 solos de encosta abrangendo quatro Estados americanos a média de 0,0373% de S ao passo que 39 solos de baixada dos mesmos Estados mostraram 0,1229% de S; SWANSON e LATSHAW (1922) deram como resultado médio de análises compreendendo 96 solos das mais diversas regiões dos Estados Unidos da América do Norte 0,035% de S; EATON (1922) dá para a superfície de 22 solos de seis Estados americanos o teor de 0,0304% enquanto que o sub solo de 17 solos revelou 0,0244%; para a camada superficial de 34 solos de 5 Estados americanos WOODARD (1922) atribue 0,025% de S e para a camada logo abaixo (11 solos) 0,0197% de S; resumindo as determinações feitas em 395 solos diferentes dos Estados Unidos e 21 da Inglaterra CROCKER (1923) assinala um teor variável entre 0,016 e 0,1229% de S; JOHNSTON (1926) analisando solos que reagiram diferentemente ao tratamento com enxofre chegou aos seguintes resultados: barro arenoso de Vale, Oregon (não respondeu à adubação sulfurada) -- 47 ppm de SO_4 , terreno meio arenoso de Redmond — 21 ppm (a adubação com enxofre na alfafa produziu um aumento de 30 a 50 por cento), barro de Eldon (agradeceu à fertilização) -- 6 ppm e barro de Putnam (não mostrou nenhuma indicação da necessidade de enxofre) — 10 ppm; BERTRAND e SILBERS-TEIN (1927) em 50 amostras de solos franceses acharam de 0,0204 a 0,5175% de S; SHEDD (1928) tendo trabalhado com 31 amostras de solos da América do Norte chegou a um resultado médio de 19 ppm de enxofre como sulfato (extrato de HCl a 10%); GREAVES e GARDNER (1929) encontraram nos solos de Utah uma quantidade de S que ia de 0,007 a 0,049%; de acôrdo com SCHUCHT (1930) citado por MOHR (1948) os so-

los da Alemanha têm em média 0,004% de S, havendo-os, porém, com 0,08%; MAC INTIRE e colaboradores (1933) encontraram nos solos do Tennessee e Colorado um teor médio de 0,014% de SO₃ solúvel em água; dum modo geral os solos dos Estados Unidos, segundo LIPMAN e CONYBEARE (1936) citados por CROCKER (1945) têm em S, 60% do teor de P.

1.3. *Adição de enxofre ao solo através da água das chuvas, fumaça, poeira e neve*

Existem na atmosfera gases sulfurados que se formam através da decomposição e da combustão da matéria orgânica. Tais gases podem ser absorvidos pela água das chuvas que então os remove da atmosfera. Naturalmente, a quantidade de enxofre assim incorporada ao solo varia com a região considerada, e, numa mesma região, com os meses do ano. Geralmente os solos localizados perto das grandes cidades industriais onde quantidades de ácido sulfídrico e óxidos de enxofre são continuamente lançados à atmosfera, recebem mais enxofre do que os terrenos situados longe dos centros de população. Contudo, a menos que o solo possua uma quantidade suficiente, o enxofre que as águas da chuva trazem para a terra, não basta, em quantidade, para satisfazer às exigências das culturas.

CROWTHER e RUSTON (1911) verificaram que 26% do enxofre contido nas águas das chuvas que caíram em Garforth, Inglaterra, estava em formas menos oxidadas que sulfatos (citação em WILSON, 1923).

A êsse respeito nada encontramos na literatura brasileira; a bibliografia estrangeira, entretanto, nos forneceu os seguintes dados: de acôrdo com uma estimativa de HART e PETERSON (1911) os solos da Estação Experimental de Rothamsted recebem, em média, 7 libras de enxofre por ano; STEWART (1920) mostrou que os solos de Illinois ganham 45,1 libras por acre anualmente e COLLISON e MENSCHING (1932) afirmam que os solos de Geneva, New York, recebem 41 libras; acham êsses dois autores tal quantidade suficientemente grande para desempenhar papel importante na economia do enxofre nos solos considerados; a quantidade de S na chuva, neve e poeira em Minnesota varia de 100 libras anuais em Minneapolis para menos de 5 libras numa área deficiente em S ao norte do Estado (ALWAY et al., 1937); HARPER (1943), citado por COLLINGS (1947, pág. 274) determinou em Stillwater, Oklahoma, a adição anual de 8,7 libras de S por acre através das águas pluviais; análises das chuvas que caíram no Instituto Pasteur em

Paris, mostraram uma quantidade de enxofre combinado variando anualmente de 1,751 a 2,8 g. por metro quadrado de solo (BERTRAND, 1935); ERDMAN (1922) que trabalhou na fazenda da Estação Experimental de Iowa acha que as regiões rurais recebem 15 lbs. de enxofre por acre anualmente; determinações feitas no Colégio Cornell, Iowa, por RIBBLE e BOWMAN (1926) em 57 amostras de água de chuva e 13 de neve mostraram que as 15,1 polegadas de precipitação entre Setembro de 1924 e Junho de 1925 trouxeram para o solo 165,65 lbs. de sulfatos por acre; o conteúdo médio de SO₂ na atmosfera perto do Instituto Boyce Thompson foi entre Novembro de 1936 a Novembro de 1937, 0,033 p.p.m. (SETTERSTROM and ZIMMERMAN, 1938); em cinco anos de observações feitas em Ithaca, N. Y., WILSON (1923) encontrou uma adição média anual de 29,5 lbs. de S por acre.

1. 4. *Perdas de enxofre nos solos*

A adição de enxofre atmosférico que acabamos de ver traduzida em algarismos, desempenha um papel muito relativo no problema da fertilização com o elemento de que estamos tratando. A razão disso é que os solos perdem-no às vezes com rapidês assustadora por causa da oxidação da matéria orgânica, da sulfatização e a seguir da ação das águas de drenagem e das enxurradas. HALL (1915), LYON e BIZZEL (1918) e outros apresentam dados mostrando que o solo perde anualmente através das culturas e das águas de drenagem muito mais enxofre do que é adicionado nas precipitações aquosas. Contudo, conclusão um pouco diferente foi tirada por MAC INTIRE e outros (1941) depois de 10 anos de estudos lisimétricos: nas amostras coletadas verificaram que a quantidade de sulfato existente era às vezes maior, às vezes menor que a quantidade adicionada através das precipitações. LYON e BIZZEL (1918) citados por CROCKER (1923) verificaram que nas condições existentes em Ithaca, N. Y., o enxofre que se perde no solo é igual a seis vezes a quantidade removida pelas culturas; ERDMAN — também citado por CROCKER (1923) — achou que em Iowa, o solo recebeu anualmente 15 lbs. por acre e sofre uma lavagem de 65; anteriormente, os mesmos LYON e BIZZEL (1916) trabalhando na Universidade de Cornell haviam registrado que um solo não cultivado perdia 44 lbs. de S por acre por ano, quantidade maior que a perdida por um solo semelhante porém cultivado; na Estação Experimental de Rothamsted a perda anual de enxofre nas águas de drenagem foi estimada por

HART e PETERSON (1911) em 20 lbs./acre; segundo os mesmos autores no Estado de Wisconsin os solos perdem 15-20 lbs./acre; CROCKER (1945) apresenta o seguinte balanço para o enxofre: lavado do solo — até 45 lbs./acre, adicionado através do ar — 5 lbs., nas regiões rurais e até 100 lbs. perto dos grandes centros industriais; POWERS (1923) verificou que no Estado de Oregon, perdem-se 40-50 lbs. de S/acre no percolado anual enquanto que apenas 3-6 lbs. são recebidas com as precipitações; JOFFE (1940) estudando o movimento de aniônios através dum perfil podsólico observou que 28,4 lbs. de S passam anualmente pelo horizonte A1, menos da metade o faz pelo A2 e uma quantidade muito pequena é filtrada pelo horizonte B1: sugere daí que as plantas se utilizam do enxofre existente nesse horizonte por que de outro modo a concentração deveria ser maior.

2. Material e métodos

2.1. As amostras de terras usadas nas análises foram cedidas gentilmente pela Secção de Agrogeologia do Instituto Agrônomo do Estado de São Paulo, Campinas. As determinações dos sulfatos solúveis foram feitas em terra fina seca ao ar (peneira com malhas de 2mm de diâmetro); o enxofre total foi dosado na terra fina seca ao ar e pulverizada de modo a passar por peneira com malhas de 0,5 mm.

2.2 A extração dos sulfatos solúveis foi feita de acôrdo com a técnica descrita por PIPER (1944, págs. 170 e 182-183); a remoção dos sais amoniacais foi, porém, executada pelo processo de J. LAWRENCE SMITH citado por HILLEBRAND e LUNDELL (1929, pág. 119).

Procedemos assim: transferimos 100 g de solo para um "beaker" de 400 ml. adicionamos 125 ml. de água e deixamos algum tempo em repouso para permitir a dispersão. A seguir agitamos bem, adicionando 125 ml. de NH_4Cl 2N. Colocamos no banho-Maria a 70°C onde deixamos durante uma hora agitando de 15 em 15 minutos. Retiramos deixando em repouso durante a noite. Decantamos então através de papel de filtro Whatman n. 44 de 18,5 cm. de diâmetro e transferimos o solo quantitativamente para o filtro usando jatos duma solução de NH_4Cl N. Recebemos o filtrado em um balão graduado de 1 litro. Continuamos a lavar o solo com pequenas quantidades (50-60 ml.)

de $\text{NH}_4\text{Cl N}$, deixando o filtro secar completamente depois de cada adição, até coletarmos quase um litro de filtrado. Juntamos 2 ml. de formol e ajustamos ao traço. Tomamos uma alíquota de 500 ml. e colocamos num "beaker" de 600 ml.; acidulamos ligeiramente com ácido clorídrico e concentramos; juntamos a seguir, 3 g. de ácido nítrico para cada grama de cloreto de amônio presente, cobrimos o "beaker" com um vidro de relógio, aquecemos até parar o desprendimento vigoroso de gás e então evaporamos até a secura. Tomamos o resíduo com um mínimo de ácido clorídrico concentrado e de água; filtramos, lavamos o papel de filtro com água quente, recolhendo o filtrado num "beaker" de 100 ml.; (quantidade de filtrado não maior que 50 ml.); aquecemos à ebulição e precipitamos o SO_4 com 5 ml. de $\text{BaCl}_2\text{ N}$; deixamos fervendo ligeiramente durante 5 minutos, cobrimos e conservamos sobre chapa quente durante a noite; filtramos através de papel de filtro Whatman n. 42, lavamos bem, incineramos e pesamos como BaSO_4 .

2.3 Para a dosagem do enxofre total seguimos o método usado na Divisão de Química e Física do Solo do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (ROBINSON, 1939).

Fundimos em forno elétrico 2 g. de solo com 10 g. de carbonato de sódio e 0,3 g. de nitrato de sódio num cadinho de platina. Terminada a fusão, colocamos o cadinho num "beaker", recobrimo-lo com água e deixamos no banho-Maria durante a noite para que a massa se desintegre. Filtramos até recolher mais ou menos 200 ml. e juntamos HCl num excesso da quantidade calculada para neutralizar o carbonato de sódio de modo a tornar a solução aproximadamente 1% em HCl . Aquecemos à ebulição e precipitamos os sulfatos com 10 ml. de BaCl_2 a 10%, deixamos em ebulição durante 5 minutos, conservamos sobre chapa quente durante a noite; esfriamos, filtramos, lavamos bem, incineramos e pesamos. Ocasionalmente devido a uma longa digestão ou a um excesso de ácido a sílica se transforma em gel: removemo-la por evaporação e filtração. Fizemos provas em branco.

3. Resultados

Os dois quadros seguintes dão respectivamente os resultados das determinações dos sulfatos solúveis e do enxofre total, determinações essas que foram feitas em duplicata.

QUADRO II
Enxofre nos solos do Estado de São Paulo
(Extrato de cloreto de amônio 2N)

TIPO DE SOLO	PERFIL	CAMADA					
		a		b		c	
		S em 100 g de T.F.S.A.	me SO ₄ '' em 100 g de T.F.S.A.	S em 100 g de T.F.S.A.	me SO ₄ '' em 100 g de T.F.S.A.	S em 100 g de T.F.S.A.	me SO ₄ '' em 100 g de T.F.S.A.
Arqueano	421	0,0025 g	0,158	0,0024 g	0,154	0,0025 g	0,165
Devoniano	198	0,0024 g	0,154	0,0030 g	0,210	0,0033 g	0,211
Glacial arenoso	436	0,0021 g	0,134	0,0024 g	0,154	0,0016 g	0,103
Glacial intermediário	450	0,0023 g	0,146				
Glacial argiloso	474	0,0024 g	0,154				
Corumbataí	60	0,0024 g	0,154				
Terra roxa legítima	406	0,0050 g	0,321	0,0013 g	0,082	0,0029	0,183
Arenito Botucatu	25	0,0026 g	0,163	0,0021 g	0,134		
Terra roxa misturada	382	0,0030 g	0,188	0,0027 g	0,168		
Baurú (arenito)	142	0,0050 g	0,301	0,0034 g	0,218		
Terciário	360	0,0021 g	0,134			0,0035	0,219
Baixas	343	0,0077 g	0,484				

4. Resumo e discussão

Foi feita a determinação dos sulfatos solúveis em cloreto de amônio 2N (PIPER, 1944, págs. 170 e 182-183; HILLEBRAND and LUNDELL, 1929, pág. 119) em 24 amostras abrangendo os principais tipos de solos do Estado de São Paulo. Preferimos a extração mencionada, por ser uma das usadas na determinação das bases trocáveis; as dosagens de sulfatos por essa maneira devem fornecer dados comparáveis, ou melhor, da mesma natureza que aqueles referentes aos catiônios de troca; temos assim uma idéia sôbre o teor de enxofre fãcilmente assimilável pelas plantas.

As análises mostraram que o teor de sulfatos varia de 0,0013 g. de S por 100 g. de solo (camada b duma terra roxa legítima) até um máximo de 0,007 g de S; a quantidade maior foi encontrada em um solo de baixadas sem características bem definidas; como os sulfatos solúveis são arrastados pelas águas das chuvas devemos admitir a possibilidade da sua deposição na camada superficial dum terreno naquela condição topográfica.

O quadro mostra que não há grande flutuação no teor de SO₄ - nos diferentes solos.

Como o número de amostras de que dispúnhamos para análise era pequeno não podemos tirar conclusões definitivas a respeito da distribuição dos sulfatos solúveis no perfil. Contudo, devemos dizer que os teores mais altos foram achados sempre em amostras superficiais e os mais baixos nas mais profundas. A falta de informações sôbre a época da coleta das amostras e sôbre a topografia não nos permitem fazer considerações mais detalhadas.

Determinações do enxofre total em 56 amostras de solos do Estado de São Paulo pelo método de fusão oxidante com carbonato e nitrato de sódio (ROBINSON, 1939) revelaram um teor mínimo de 0,007 g. de S por 100 g. de terra (camada c de um solo do devoniano, camada c dum solo do tipo glacial arenoso, camada b dum solo do glacial argiloso) até 0,096 g de S (na camada b de um solo do arqueano). Duma maneira geral, a quantidade de enxofre total decresce à medida que a profundidade aumenta. Uma vez que, como vimos na introdução, a maior proporção do enxofre existe nos solos sob forma orgânica, é fácil de entender tal resultado porque a matéria orgânica diminue, por via de regra, à medida que se considera camadas mais profundas do perfil.

QUADRO III
Enxofre nos solos do Estado de São Paulo

TIPO DE SOLO	PERFIL	CAMADA								
		a			b			c		
		S em 100 g de T.F.S.A.	SO3 em 100 g de T.F.S.A.	me SO4 -- em 100 g de T.F.S.A.	S em 100 g de T.F.S.A.	SO3 em 100 g de T.F.S.A.	me SO4 -- em 100 g de T.F.S.A.	S em 100 g de T.F.S.A.	SO3 em 100 g de T.F.S.A.	me SO4 -- em 100 g de T.F.S.A.
Arqueano	421	0,041	0,102	2,562	0,096	0,240	6,000			
Arqueano	431	0,011	0,027	0,687	0,008	0,020	0,500	0,008	0,020	0,500
Devoniano	197	0,030	0,075	1,875	0,038	0,095	2,375	0,007	0,017	0,437
Devoniano	198	0,055	0,137	3,437	0,027	0,067	1,687	0,036	0,090	2,250
Glacial arenoso	436	0,013	0,0325	0,812	0,010	0,025	0,625	0,008	0,020	0,500
Glacial arenoso	437	0,011	0,027	0,687	0,008	0,020	0,500	0,007	0,017	0,437
Glacial intermediário	450	0,024	0,060	1,500	0,020	0,050	1,250	0,012	0,030	0,750
Glacial intermediário	451	0,027	0,067	1,687	0,018	0,045	1,125	0,010	0,025	0,625
Glacial argiloso	474	0,010	0,025	0,625	0,007	0,017	0,437			
Glacial argiloso	492	0,050	0,125	3,125	0,040	0,100	2,500	0,012	0,030	0,750
Corumbataí	60	0,055	0,137	3,437						
Terra roxa legítima	8	0,057	0,142	3,562						
Terra roxa legítima	406	0,051	0,127	3,187	0,036	0,090	2,250			
Arenito Botucatu	25	0,075	1,187	4,687	0,008	0,020	0,500			
Arenito Botucatu	72	0,038	0,095	2,375	0,012	0,030	0,750			
Terra roxa misturada	382	0,056	0,140	3,500	0,012	0,030	0,750	0,034	0,085	2,125
Arenito de Baurú	142	0,051	0,127	3,187	0,036	0,090	2,250			
Arenito de Baurú	144	0,040	0,100	2,500	0,030	0,075	1,875	0,022	0,054	1,374
Terciário	359	0,045	0,112	2,812	0,027	0,067	1,627	0,020	0,050	1,250
Terciário	300	0,057	0,142	3,562	0,044	0,110	2,750	0,019	0,047	1,187
Baixadas	343	0,059	0,147	3,687	0,034	0,085	2,125	0,015	0,037	0,937
Baixadas	368	0,054	0,135	3,375	0,024	0,060	1,500	0,013	0,032	0,812

Se as determinações dos sulfatos solúveis dão uma idéia do enxofre assimilável do solo, as do enxofre total nos informam sobre o enxofre de reserva, ou seja, aquele que através do processo de decomposição e oxidação da matéria orgânica irá, com o tempo, tornar-se aproveitável pelos vegetais. ROBINSON (1914) nas conclusões apresentadas a respeito da composição de alguns solos americanos escreveu :

"The sulphur content is low, ranging from 0,03 per cent — SO₃ to 0,390 per cent with an average of 0,13 per cent". Para os solos por nós analisados vemos que os dois limites extremos são menores (0,017 a 0,240) tendo-se correspondentemente também uma média mais baixa.

Embora nas nossas culturas ainda não se tenha constatado sintomas da carência de enxofre, o uso contínuo da terra, a erosão, a decomposição rápida da matéria orgânica e a aplicação de adubos que não contêm enxofre ou que o encerram em quantidades desprezíveis (fosfatos naturais, salitre do Chile, cloreto de potássio) contribuirão com o tempo para o aparecimento daquela condição. Além disso, a ausência dos sintomas de deficiência não quer dizer obrigatoriamente que o enxofre não esteja limitando a produção. Lembremos para finalizar, que o enorme aumento de produção da alfafa verificado no Estado de Oregon (REIMER and TARTAR, 1919) em consequência da adubação sulfurada ocorreu em um solo cujas culturas nunca haviam dado mostra de falta de enxofre.

II — A Oxidação Biológica do Enxofre e a Solubilização da Apatita

1. Introdução.

1. 1. Microbiologia do enxofre (VERONA, sem data, pp. 354-371).

1. 1.1. Bactérias oxidantes de sulfetos.

A primeira tentativa de classificação das sulfobactérias se deve a WINOGRADSKY, seguindo-se muitas outras como as de BAASBECKING (1925) e WAKSMAN (1927). Como não é possível resumir tôdas elas daremos apenas a última elaborada por ELLIS em 1932.

A — Leuco-thiobactérias (sulfobactérias incolores);
I Fam. *Beggiatoaceae*. Células filamentosas, móveis;
Gen. 1 — *Beggiatoa* — Filamentos livres e móveis;
Gen. 2 — *Triothix* — Filamentos reunidos, compactos;
Gen. 3 — *Thioplaca* — Células agregadas em massas compactas;

II Fam. *Achromatiaceae* — Células esféricas, isolada, móveis;
 Gen. 1 — *Achromatium* — Células cilíndricas ou elíticas reproduzindo-se por divisão ou zoosporos;

Gen. 2 — *Thyophysa* — Células esféricas ou ovais;

Gen. 3 — *Thiospharella* — Células, elíticas com grossas membranas reproduzindo-se por divisão;

Gen. 4 — *Thiovullum* — Células esféricas reproduzindo-se, por divisão.

III Fam. *Thiospirillaceae* — Células móveis, espiraladas;

Gen. 1 — *Thiospirillum*.

IV Fam. *Thiobacillaceae* — Bastonetes curtos reproduzindo-se por divisão;

Gen. 1 — *Thiobacillus* — Células peritricas;

Gen. 2 — *Thiopseudomonas* — Células monótricas;

B — Rhodo-thiobacterias (Rodosulfobactérias ou bactérias purpurinas) :

I Fam. *Lankesteraceae* — Normalmente filamentosas mas tipicamente pleomorfas.

Gen. 1 — *Lankesteron* — Com os caracteres da família.

II Fam. *Chromotiaceae* — Células esféricas ou elíticas, móveis;

Gen. 1 — *Chromatium* — Vegetações róseas, células cocoides reproduzindo-se por divisão;

Gen. 2 — *Thyoporphyra* — Veget. róseas; células cocoides isoladas ou duas a duas ou três a três reproduzindo-se por divisão ou endosporos.

III Fam. *Rhodothiospirillaceae* — Células móveis, espiraladas;

Gen. 1 — *Rhodospirillum*.

IV Fam. *Rhodocapsaceae* — Células livres, móveis, capsuladas;

Gen. 1 — *Rhodocapsa* — Células cocoides isoladas, reunidas duas a duas ou em cadeia curta;

Gen. 2 — *Rhodothece* — Células redondas contendo aerossomas;

Gen. 3 — *Rhodosarcina* — Células agrupadas.

V Fam. *Thiocapsaceae* — Células globosas reunidas;

Gen. 1 — *Thiocarpsa* — Células imóveis;

Gen. 2 — *Thiocystis* — Células móveis;

Gen. 3 — *Thiosphaerion* — Células móveis formando massas globosas em vegetações violetas.

VI Fam. *Amoebobacteriaceae* — Células esféricas, capsuladas;

Gen. 1 — *Amoebobacter* — Células esféricas;

Gen. 2 — *Thiodictyon* — Células.

VII Fam. *Thiopediaceae* — Células globosas reunidas em massas regulares;

Gen. 1 — *Thiopedia* — Com os caracteres da família.

1.1.2. Bactérias oxidantes de tiosulfatos ou tiosulfobactérias.

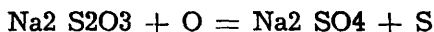
Constituem um grupamento fisiológico de formas relativamente heterogêneas, que não mostram inclusões de enxofre mas libertação extracelular, capazes de oxidar os tiosulfatos.

O grupo reúne espécies anaeróbicas (desnitrificantes), espécies alcalinófilas e acidófilas e espécies alófilas.

O primeiro representante foi assinalado por NATHANSON nas águas do golfo de Nápoles; designado simplesmente por "tiosulfobactéria", ainda não foi mais bem desciminada.

Pouco mais tarde BEIJERINCK isolou de água de fosso, *Thiobacillus thioparus*.

A característica fisiológica dessas espécies consiste, na oxidação dos tiosulfatos que são transformados nos sais dos ácidos tetratiônico e sulfurico, caso não haja libertação de enxofre :



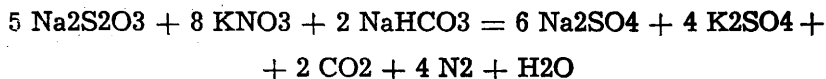
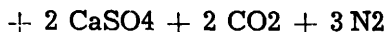
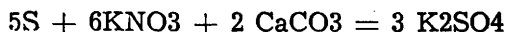
$$- \Delta H = \text{x} = 75,6 \text{ Cal.}$$



$$(- \Delta H = 290 \text{ Cal.})$$

O processo é exotérmico e a energia posta em liberdade pode ser usada para a síntese das substâncias orgânicas usando-se seja o anidrido carbônico do ar ou aquele fornecido por bicarbonatos e carbonatos.

O mesmo BEIJERINCK isolou depois da água de fosso *Thiobacillus denitrificans* capaz de determinar ao mesmo tempo a oxidação do enxofre e a desnitrificação; esse autor atribui, respectivamente, aos processos de oxidação do enxofre e dos tiosulfatos em presença de nitrato de potássio as seguintes equações :



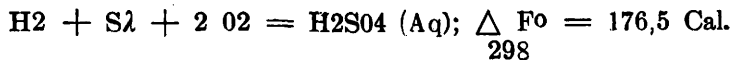
TRAUTWEIN isolou *Thiobac. Trautweinii* capaz de oxidar tiosulfatos, ácido sulfídrico, sulfitos e enxofre.

No presente grupo com a particularidade de oxidar o enxofre mas não o ácido sulfídrico, se inclui também *Thiob. thiooxidans* de Waksman e Joffe; relacionadas a esse microorganismo estão ainda as seguintes espécies: LOCKET assinalou uma tiosulfobactéria oxidante de tiosulfatos a ácido sulfúrico sem separação de enxofre; SASLAWSKY isolou uma outra espécie enquanto EMOTO (1933) no Japão descreveu *Thiobac. thermitanus*, *Thiobac. lobatus*, *Thiobac. crenatus* e *Thiobac. umbonatus*, todos acidófilos como a espécie de Waksman e Joffe e isolados de lama de fontes sulfurosas termais; entre nós, FAGUNDES (1934, 1935) isolou duma terra de jardim tratada com enxofre uma bactéria oxidante de tiosulfato e de enxofre elementar em condições aeróbicas, a qual por seus caracteres morfológicos e fisiológicos deve ser um *Thiobacillus*. Finalmente CZURDA na Checoslováquia assinalou duas espécies muito vizinhas de *Thiobac. thermitanus* e descreveu em *Thiosp. pistiense* uma nova espécie termófila; por outro lado STARKEY isolou juntamente com *Thiobac. Trautweinii* e *Thiobac. thioparus*, um novo micróbio que denominou *Thiobac. novellus*; LIPMAN e MC LESS (1949) descreveram um novo microorganismo provavelmente do género *Thiobacillus*, ao qual chamaram *Thiobac. coproliticus* o qual tem o poder de oxidar S e tiosulfato em meio mineral.

O enxofre elementar é oxidado diretamente a ácido sulfúrico pelas bactérias do grupo de *Thiobacillus thiooxidans* de acordo com a reação (WAKSMAN, 1927, pág. 607) :



Não há reações intermediárias. Considerando-se a quantidade de energia implicada no processo, temos, de acordo com BAAS-BECKING (1925):



onde S_2 significa enxofre líquido, forma em que, segundo WINOGRADSKY esse elemento é encontrado na bactéria; Δ ! o exprime o máximo de trabalho que se pode obter num dado processo e aplicar para fins úteis ("free energy").

1. 1. 3. Bactérias envolvidas em ações de natureza redutora.

Aos processos oxidativos que acabamos de resumir se opõem ações que no conjunto constituem o processo de redução do enxofre, processo essencialmente anaeróbico que ocorre tanto nas águas como nos solos.

Tal processo explica a origem do ácido sulfídrico que será depois a base do processo oxidativo, origem que pode ser vária por ser resultado da :

- decomposição da matéria orgânica,
- redução de compostos sulfurados inorgânicos,
- hidrogenação direta do enxofre.

E' fácil constatar a liberação de ácido sulfídrico na decomposição das substâncias proteicas; a sua formação anunciada pelo cheiro característico é a primeira indicação do processo de putrefação.

Entre os microorganismos responsáveis estão em primeiro lugar, os comuns na putrefação; a esses se junta a maior parte dos micróbios capazes de desenvolver-se em substratos albuminoides especialmente si presentes peptonas e si houver condições de anaerobiose. Só poucas espécies são inativas ou debilmente ativas, p. ex., *Bac. subtilis*, *Bac. ramosus*.

Fácil de constatar é também a redução de compostos sulfurados inorgânicos como os sulfatos, sulfitos e tiosulfatos. Este processo redutivo foi estudado particularmente na Holanda em relação aos numerosos inconvenientes a que dá lugar a produção de H_2S nas velhas canalizações. ZELINSKY foi o primeiro autor, em 1893, a mostrar que alguns microorganismos são capazes de provocar a redução dos sulfatos a H_2S e assinalou a respeito, *Bact. hydrosulfureum*. BEIJERINCK (1895) (cit. VERONA, pág. 367) isolou da água de fosso, um micróbio anaeróbico que denominou *Spirillum desulfuricans*. VAN DELDEN em seguida destacou da espécie de BEIJERINCK, *Microspira* (*Vibrio*) *aestuari* como própria das águas marinhas e ELION (1925) (cit. VERONA, pág. 368) individualizou em *Vibrio thermodesulfuricans*, uma espécie termófila. Ainda outras espécies capazes de reduzir os sulfatos foram assinaladas: *Bac. desulfuricans*, STOKVNS e SALTET, que produz sulfitos e outros compostos menos oxigenados porem não H_2S ; *Bact. hydrosulfureum ponticum*, BRUSSELOWSKY.

As condições necessárias para se manifestar a redução dos sulfatos são: ausência de O, presença de compostos orgânicos, material energético e sulfato como fonte de O.

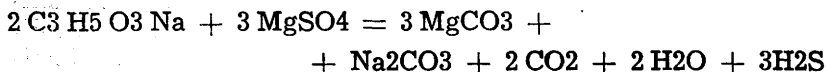
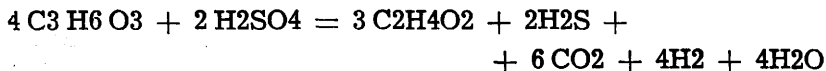
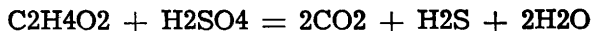
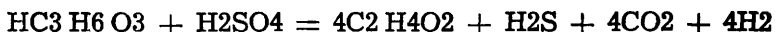
Sobre o quimismo do processo redutivo, sugeriu-se que numa primeira fase interviria o carbono do protoplasma segundo a reação:



depois o sulfeto seria decomposto pelo anidrido carbônico com eliminação de H₂S:



Ao processo foram atribuídas ainda as seguintes reações:



Menciona-se também a redução microbiana dos sulfitos, tiosulfatos e hiposulfitos. Entre as espécies ativas citam-se as mesmas espécies de BELJERINCK e de VAN DELDEN e *Bact. fl. liquefaciens*, *Bac. coli*, *Bact. vulgatus*, *Bac. vulgaris*.

A produção direta do H₂S a partir do S foi demonstrada por MIQUEL (cit. VERONA, pág. 370) que isolou das águas cloacais um "ferment sulfidrique".

1. 2. Efeitos da oxidação biológica do enxofre elementar nos solos

BROWN e JOHNSON (1916) estudando as condições em que se processa a sulfatação ("sulfocification") e tendo a aveia como planta reativo verificaram que o gesso em pequenas quantidades não dificulta o fenômeno, mas em grandes aplicações é prejudicial; o carbonato de cálcio, entretanto, mesmo em doses pesadas atua favoravelmente. BROWN (1923) trabalhando em Cornell com cevada, notou que 500 lbs. de S por acre paraliza-

vam o desenvolvimento das plantas mas com a adição de calcário houve boa produção se bem que um pouco atrasada. HALVERSEN e BOLLEN (1923) acharam em 14 solos distintos do Estado de Oregon alguma relação entre o teor em sulfatos e o poder de sulfatação não havendo nenhuma relação aparente entre S total e sulfatos ou entre S total e poder de sulfatação; um aumento na temperatura e na aeração tende a aumentar a intensidade da oxidação. Os estudos de KALUZHSKII (1923) feitos na Estação Experimental de Saratov também mostram a ação favorável da temperatura na oxidação do enxofre.

Os fatores mais importantes na oxidação do enxofre parecem ser temperatura e humidade ainda que em solos secos a oxidação possa se dar intensamente (ANÔNIMO, 1921-1922).

A oxidação do enxofre é inversamente proporcional ao diâmetro das partículas do material, mas, num tempo suficiente, os resultados práticos são os mesmos quer se use material fino como mais grosseiro (THOMAS, 1936). Entretanto para que a oxidação se processe há sempre necessidade do contacto direto entre o enxofre e os microorganismos (VOGLER e UMBRET, 1941). O efeito mais evidente da oxidação biológica do enxofre no solo é o abaixamento do pH apesar da ação dos acidóides que se opõem à mudança da reação por seu poder tampão. Ensaaios de laboratório feitos por LINT (1914) que usou uma quantidade de S correspondente a 1000 lbs. por acre-foot mostraram que dentro de oito-nove semanas praticamente todo o enxofre foi oxidado, havendo pequena variação na acidez depois da sétima semana. RUDOLPHS (1922) na Estação Experimental de New Jersey verificou que, mediante a aplicação do enxofre se dava um acréscimo na concentração de íon H aproximadamente proporcional à quantidade de S usada e que o pH ainda era mais baixo quando era adicionado fosfato de rocha ao enxofre. As relações entre aplicação de S e poder "buffer" foram investigadas para os solos de Oregon por JOFFE e MC LEAN (1922): a maioria dos solos estudados não mudou materialmente seu pH mesmo depois que quase 250 lbs. de S foram oxidadas o que permitiu recomendar a aplicação de enxofre aos solos estudados sem perigo de que um abaixamento excessivo no pH eventualmente prejudicasse as culturas. Entretanto, como o uso contínuo de S principalmente em solos com pequenas quantidades de colóides minerais e matéria orgânica, levaria a uma diminuição exagerada no pH a calagem se torna necessária (STEPHENSON e POWERS, 1924).

Conclusões concordantes com as mencionadas foram tiradas também por outros investigadores (AQUINO e SOMBITO, 1940; WANG, e outros, 1941).

Entre nós, MALAVOLTA (1949) estudou sumariamente a oxidação do S em amostras de terra roxa : nas amostras superficiais, 26-33 por cento do S foi oxidado em 20 dias; nas amostras mais profundas, 19 por cento; o aumento na concentração hidrogeniônica e na acidês titulável também foi maior no primeiro caso.

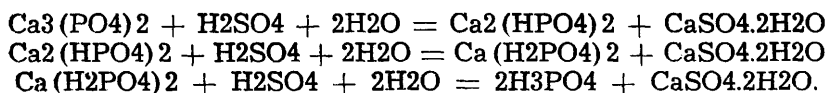
A ação do enxofre sobre os constituintes do solo toma ainda os seguintes aspectos: o cálcio presente naturalmente em certos solos como silicato e em outras combinações é facilmente atacado pela acidês resultante da sulfatação; os compostos de magnésio são mais resistentes; grandes quantidades de Al e Mn passam para formas solúveis (AMES, 1921); a quantidade de potássio solúvel aumenta (AMES and BOLTZ, 1919; ERDMAN, 1925; CULTRERA e MACINI, 1941) o que pode ser verificado tanto na análise das águas de drenagem quanto em ensaios em vasos ou pelo método de Neubauer como fizeram MC GEORGE e GREENE (1935). Por outro lado, a acidês desenvolvida contribue para acelerar a rapidez da coagulação dos coloides do solo afetando a permeabilidade do terreno (STEPHENSON and POWERS, 1924); CULTRERA and GALLETI, 1938, 1939).

Finalmente, nesta parte geral, só nos falta mencionar os efeitos da oxidação biológica do enxofre sobre os microorganismos do solo e processos relacionados. Julgamos que os primeiros dados a respeito são os de VOGEL (1914) que notou o efeito decidido do enxofre aumentando várias atividades microbianas no solo como a amonificação, a nitrificação e a fixação do nitrogênio. Observações idênticas foram feitas em 1916 por DULEY e por PITZ. Os resultados preliminares obtidos por AMES e RICHMOND (1918) em condições de laboratório mostraram, entretanto, que o enxofre, através de sua oxidação, teve efeito deprimente na atividade dos microorganismos nitrificantes; embora com o progresso da oxidação se desse um aumento na quantidade de amônia enquanto a de nitratos decrescia, a razão disso estava em que o amoníaco formado ia neutralizar o ácido sulfúrico produzido impedindo-se assim sua transição para forma nítrica. A microflora do terreno, dum modo geral, expressa em números de colônias contados em placas de agar e a partir de infusões de solo, é ligeiramente estimulada por pequenas aplicações de enxofre e consideravelmente diminuída por quantidades grandes (RUDOLPHS, 1922); FIFE (1926), por sua vez, verificou que o efeito do enxofre sobre o número de bactérias é função da quantidade de matéria orgânica no solo: em terrenos ricos de matéria orgânica a ação é estimulante e em solos pobres, desfavorável.

As principais aplicações práticas consequência da oxidação microbiana do enxofre (não considerando aqui o papel do enxofre como adubo e os "compostos") estão na correção dos solos alcalinos, na recuperação de solos que estiveram sob a água do mar e no contrôle da sarna da batatinha. A sugestão para o emprêgo do enxofre com a primeira finalidade, em lugar de H_2SO_4 foi apresentada por LIPMAN (1916). Nos Estados Unidos da América do Norte, os primeiros resultados práticos foram conseguidos por HIBRARD (1921), que estudou o assunto tanto do ponto de vista químico como do cultural. Verificou-se que o ácido produzido coagula os coloides, destruindo a impermeabilidade dos solos e permitindo assim as operações de lixiviação (JOFFE and MC LEAN, 1923; SNYDER et al., 1940). WAKSMAN et al. (1923) na Estação Experimental de New Jersey registraram a transformação de solos "black alkali" a "white alkali" como consequência do tratamento com S; admitiram a possibilidade de que nesse tipo de solo a oxidação do enxofre estivesse na dependência de duas bactérias, uma atuando em condições alcalinas e outras em meio ácido. O contrôle da sarna da batatinha (*Actinomyces scabies* Gussow) se consegue mediante ação do enxofre e do calcário: o primeiro, oxidado a H_2SO_4 , baixa o pH do solo, tornando-o muito ácido para o parasita, enquanto o segundo, neutralizando parcialmente a ação do H_2SO_4 impede que o terreno se torne impróprio, por uma acidês exagerada, ao desenvolvimento normal da planta (FEILITZEN, 1913, EDDINS, 1939, 1941).

1.3. Os "compostos" de enxofre

Na presença de fosfato tricálcico, o ácido sulfúrico produzido pelas bactérias oxidantes do enxofre reage dando primeiro fosfato bicálcico, depois fosfato monocálcico e finalmente ácido fosfórico. As reações são



Daí decorre a possibilidade prática de se solubilizar o ácido fosfórico dos fosfatos de rocha tornando-o aproveitável pelas plantas. Achamos que a primeira referência a respeito é a de AMES e BOLTZ (1913) que tratando uma mistura de solo, S e fosfato de rocha com HCl a 0,2 por cento notaram um aumento na solubilidade do fósforo. Estudos mais detalhados mostrando resultados práticos da produção de tais compostos

são os de LIPMAN et al. (1916 a, b), LIPMAN e MAC LEAN (1917, 1918), MC LEAN (1918), LIPMAN et al. (1921), RUDOLPHS (1922), LIPMAN (1924) e LIPMAN et al. (1924). As conclusões podem ser resumidas assim: há um aumento na quantidade de fósforo solúvel mediante a mistura de terra, enxofre e fosfato de rocha finamente pulverizado ("floats"), aumento êsse evidenciado na análise dos extratos, no teor em P₂O₅ das plantas experimentais e nas colheitas (estas, entretanto, às vezes não aumentaram ou mesmo, diminuíram, em consequência dum abaixamento considerável do pH); o processo é mais rápido quando se trata com solos ricos em nitrogênio e matéria mineral; é acelerado pela temperatura, umidade e intimidade do contacto entre as partículas. A tabela seguinte (LIPMAN and MC LEAN, 1918) mostra o valor relativo dos compostos de fosfato de rocha, solo, estêrco e enxofre:

QUADRO XI

Composto	Ácido fosfórico que se tornou assimilável em 44 semanas, em porcentagem do P ₂ O ₅ total
1700 Kg. de solo 200 Kg. de fosfato de rocha 100 Kg. de enxofre	75,87
1400 Kg. de solo 400 Kg. de fosfato de rocha 200 Kg. de enxofre	39,65
1600 Kg. de solo 100 Kg. de estêrco 200 Kg. de fosfato de rocha 100 Kg. de enxofre	75,87
1300 Kg. de solo 100 Kg. de estêrco 400 Kg. de fosfato de rocha 200 Kg. de enxofre	69,16
1700 Kg. de solo 100 Kg. de estêrco 200 Kg. de fosfato de rocha	4,09

Embora os compostos de enxofre e fosfato de rocha deem resultados satisfatórios, como se vê no quadro acima, as misturas de "greensand" (um mineral potássico) e enxofre inoculado ou não com que RUDOLPHS (1922) trabalhou não mostraram solubilização apreciável do potássio.

MC KIBBEN e MOORE (1928) empregando misturas de fosfato tricálcico e enxofre na adubação do trigo notaram efeitos depressivos na colheita que explicaram admitindo que o fosfato solubilizado tampona fortemente o solo para a reação ácida consequente da oxidação do enxofre, injuriando os tecidos radiculares.

A contribuição mais recente que encontramos para a bibliografia dos compostos do enxofre é a de GODFREY e RICH (1940) que usando compostos de enxofre e matéria orgânica calcularam que 1 lb. daquele é capaz de dar 3 lb. de H_2SO_4 .

2 — MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Ensaio em laboratório

Coletores de barro parafinados por dentro, com as dimensões de 20 cm. de diâmetro por 7,5 cm. de altura receberam

QUADRO XII

N dos coletores	Conteúdo
1 e 2	1 Kg. de terra + 15 g. apatita + 15 g. de S
3 e 4	1 Kg. de terra + 15 g. apatita
5 e 6	1 Kg. de terra + 15 g. de S
7 e 8	1 Kg. de terra

Usamos terra roxa fresca da Fazenda Modelo da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz". A apatita finamente pulverizada é de Jacupiranguinha e nos foi fornecida pelo falecido Prof. Carlos Teixeira Mendes.

Com intervalos de 45 dias durante os quais o material era conservado a 50 por cento do poder de embebição e à temperatura ambiente eram tiradas amostras, e postas a 110°C; pesávamos então 50 g. que eram colocadas em garrafa de Stohmann de meio litro: juntávamos ácido cítrico a 2% até completar 500 ml.; agitávamos uma hora a 50-60 r.p.m., decantávamos e filtrávamos. Em alíquotas eram determinados os sulfatos gra-

vimétricamente da maneira usual e o fósforo era dosado volumetricamente. Ao mesmo tempo eram tiradas amostras para a determinação eletrométrica do pH pelo método internacional.

2. 2. Ensaio em vasos com *Lupinus sp.*

O tremoceiro (*Lupinus sp.*) foi a planta escolhida para o ensaio porque pretendíamos verificar a influência do S na formação dos nódulos radiculares e também porque, por seu ciclo curto e comportamento durante o período em que trabalhamos (14-6-50 a 30-8-50) oferecia vantagens indiscutíveis como foi verificado por KIEHL (1949).

Vasos de barro possuindo coletores do mesmo material receberam, além de 6 kg de terra roxa fresca da Fazenda Modelo da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", os tratamentos seguintes.

QUADRO XIII

Vasos	Tratamentos
1 a 5	2 g. de S + 4 g. de apatita
6 a 10	2 g. de S
11 a 15	4 g. de apatita
16 a 20	Testemunha

Os vasos estiveram grupados em blocos constituídos ao acaso. Foram deixados em incubação à sombra e ao ar livre durante dois meses e meio recebendo água diariamente. Procedeu-se à sementeira em 14-6-50 tendo sido as sementes inoculadas previamente com uma cultura pura de *Rhizobium* obtida pelo colega Eng. Agr. Ferdinando Galli, assistente de Fitopatologia. Em 2-6-50 terminou a germinação que foi de 100%. Não se fez redução no número de plantas (dez por vaso). As plantas foram conservadas ao ar livre durante o ensaio recebendo água todos os dias. A colheita se deu em 30-8-50: retirou-se as plantas juntamente com a terra dos vasos e a seguir, com jatos de água, separou-se o solo das raízes.

As plantas foram analisadas usando-se os mesmos métodos empregados para a determinação de enxofre, nitrogênio e fósforo nas culturas do Estado de São Paulo.

3 — RESULTADOS

3. O quadro seguinte resume a marcha da solubilização da apatita e a da "sulfatização" durante o ensaio.

QUADRO XIV

	Período de incubação								
	mês e meio		3 meses			4 meses e meio			
	P205 em 1 kg. de terra g.	S em 1 kg. de terra (como SO ₄ -) g.	pH	P205 em 1 kg. de terra g.	S em 1 kg. de terra (como SO ₄ -) g.	pH	P205 em 1 kg. de terra g.	S em 1 kg. de terra (como SO ₄ -) g.	pH
S+apatita	3,082	6,000	3,43	4,050	6,150	3,23	4,065	7,500	3,10
apatita	2,160	0,421	6,20	2,835	0,411	7,34	2,850	0,415	7,40
S	0,900	7,210	3,23	0,905	8,520	3,00	0,912	9,007	2,90
Testem.	0,525	0,801	6,30	0,524	0,809	7,30	0,530	0,800	7,30

Considerando que 15 g da apatita usada no ensaio possuem 1,162g de P₂O₅ solúvel em ácido cítrico a 2% e levando em consideração o fósforo existente no solo organizamos a seguinte tabela na qual a quantidade de fósforo achada para os dois primeiros tratamentos é dada em percentagem do fósforo solúvel em ácido cítrico a 2% presente na apatita :

QUADRO XV

Tratamento	Período de incubação		
	1 mês e meio	3 meses	4 meses e meio
	P ₂ O ₅ em 1 kg. terra % P ₂ O ₅ na apatita	P ₂ O ₅ em 1 kg. terra % P ₂ O ₅ na apatita	P ₂ O ₅ em 1 kg. terra % P ₂ O ₅ na apatita
S + apatita	187,6	270,4	271,1
apatita	140,6	198,7	199,5

3. 2. No ensaio com *Lupinus* sp. obtivemos os resultados que vêm em seguida.

QUADRO XVI

Tratamento	Vaso	Peso das dez plantas	
		Mat. verde, g.	Mat. seco ao ar, g.
Enxofre + apatita			
Enxofre + apatita	1	239,00	23,50
Enxofre + apatita	2	176,30	26,50
Enxofre + apatita	3	141,30	24,50
Enxofre + apatita	4	103,80	19,70
Enxofre + apatita	5	216,10	31,50
Enxofre + apatita	média	175,30	25,14
Enxofre			
Enxofre	6	91,80	18,00
Enxofre	7	169,30	22,80
Enxofre	8	81,30	14,00
Enxofre	9	91,30	18,50
Enxofre	10	133,10	20,00
Enxofre	média	113,36	18,66
Apatita			
Apatita	11	136,80	21,10
Apatita	12	129,80	25,00
Apatita	13	170,50	25,00
Apatita	14	96,30	19,70
Apatita	15	133,60	21,00
Apatita	média	133,40	22,36

Testemunha			
Testemunha	16	125,60	21,50
Testemunha	17	140,70	28,00
Testemunha	18	171,60	27,00
Testemunha	19	90,10	14,20
Testemunha	20	111,20	18,70
Testemunha	média	127,84	21,88

A análise estatística dos dados referentes ao material verde vem resumida a seguir :

QUADRO XVII-a

Varição devida a	Gráus de liberdade	Soma dos quadrados	Variância
Blocos	4	9.194,94	2.298,7
Tratamentos	3	10.608,52	3.536,2
Resíduos	12	14.858,92	1.238,2
Total	19	34.662,38	---

Para verificar si os tratamentos diferem significativamente calculamos o valor de F estabelecendo a relação entre a variância devida aos tratamentos e a residual :

$$F = \frac{3.536,2}{1.238,2} = 2,855.$$

No limite de 5% de probabilidade e com 12 a 3 graus de liberdade deveríamos ter um valor $F \geq 3,49$. Como se vê a significância não é atingida; o erro é muito grande devido, provavelmente, à variação notada de vaso para vaso.

Podemos, entretanto, decompor a variância devida a tratamentos da seguinte forma :

QUADRO XVII-b

Varição devida a	Gráus de liberdade	Soma dos quadrados	Variância
Contraste entre apatita + S e os demais trat.	1	9.538,20	9.538,20 *
Entre os demais tratamentos	2	932,82	4.66,4

QUADRO XIX

Tratamento	Raízes			Caule e folhas			Vagens		
	S %	N %	P %	S %	N %	P %	S %	N %	P %
Enxofre + apatita	0,980	1,218	0,162	0,580	1,820	0,172	0,419	4,242	0,522
Enxofre	0,654	1,848	0,202	0,596	1,330	0,158	0,443	4,060	0,512
Apatita	0,471	1,330	0,158	0,380	1,442	0,146	—	3,752	0,462
Testemunha	0,278	0,840	0,132	0,257	1,456	0,121	0,342	3,990	0,344

O asterisco indica significância no limite de 5% de probabilidades. Portanto, houve influência do fósforo solubilizado pelo S, no crescimento do tremoceiro.

Os nódulos foram retirados das raízes e pesados separadamente :

QUADRO XVIII

Tratamento	Nódulos frescos - g	Nódulos secos ao ar - g.
Enxofre + apatita	25,30	3,60
Enxofre	13,60	2,10
Apatita	7,90	1,30
Testemunha	5,40	0,90

Analisando diferentes partes das plantas depois de secas a 100-110°C. encontramos os seguintes números :

4 — RESUMO E DISCUSSÃO

Tentou-se verificar a solubilização da apatita de Jacupiranguinha de dois modos diferentes : conservando-se em incubação no laboratório, à temperatura ambiente um composto de 1 kg. de terra, 15 g. de apatita finamente pulverizada e 15 g. de S; com intervalos de 45 dias foram feitas análises determinando-se o pH e, num extrato de ácido cítrico a 2%, sulfatos e fosfatos. Em um outro ensaio cultivou-se em vasos de barro o tremoceiro (*Lupinus* sp.), sendo os vasos cheios com 6 kg. de terra, 2 g. de enxofre e 4 g. de apatita. No primeiro ensaio notamos que : representando por 100 a solubilidade natural do mineral fosfatado em ácido cítrico a 2%, depois de 4 meses e meio de incubação aquela solubilidade passou a 271,1; depois do 3º. mês a solubilidade não aumentou materialmente; para a apatita conservada em incubação sem enxofre, isto é, apenas com terra, o número atingido foi de 199,5. Acreditamos que a oxidação se tenha dado graças a bactérias pertencentes ao grupo do *Th. thiooxidans* porque, em ensaios preliminares não conseguimos detectar nenhum produto de grau de oxidação intermediário entre S e SO₄ -; o pH do solo tratado com enxofre baixou a 2,90 enquanto aquele da testemunha foi de 7,3 o que levou a supor uma produção abundante e rápida de H₂SO₄ como acontece com o grupo de bactérias mencionado.

O asterisco indica significância no limite de 5% de probabilidades. Portanto, houve influência do fósforo solubilizado pelo S, no crescimento do tremoço.

Os nódulos foram retirados das raízes e pesados separadamente :

QUADRO XVIII

Tratamento	Nódulos frescos - g	Nódulos secos ao ar - g.
Enxofre + apatita	25,30	3,60
Enxofre	13,60	2,10
Apatita	7,90	1,30
Testemunha	5,40	0,90

Analisando diferentes partes das plantas depois de secas a 100-110°C. encontramos os seguintes números :

4 — RESUMO E DISCUSSÃO

Tentou-se verificar a solubilização da apatita de Jacupiranguinha de dois modos diferentes : conservando-se em incubação no laboratório, à temperatura ambiente um composto de 1 kg. de terra, 15 g. de apatita finamente pulverizada e 15 g. de S; com intervalos de 45 dias foram feitas análises determinando-se o pH e, num extrato de ácido cítrico a 2%, sulfatos e fosfatos. Em um outro ensaio cultivou-se em vasos de barro o tremoço (*Lupinus* sp.), sendo os vasos cheios com 6 kg. de terra, 2 g. de enxofre e 4 g. de apatita. No primeiro ensaio notamos que : representando por 100 a solubilidade natural do mineral fosfatado em ácido cítrico a 2%, depois de 4 meses e meio de incubação aquela solubilidade passou a 271,1; depois do 3º. mês a solubilidade não aumentou materialmente; para a apatita conservada em incubação sem enxofre, isto é, apenas com terra, o número atingido foi de 199,5. Acreditamos que a oxidação se tenha dado graças a bactérias pertencentes ao grupo do *Th. thiooxidans* porque, em ensaios preliminares não conseguimos detectar nenhum produto de grau de oxidação intermediário entre S e SO₄ -; o pH do solo tratado com enxofre baixou a 2,90 enquanto aquele da testemunha foi de 7,3 o que levou a supor uma produção abundante e rápida de H₂SO₄ como acontece com o grupo de bactérias mencionado.

SEGUNDA PARTE

O Enxofre nas Plantas

I — As relações quantitativas entre S, N e P em algumas culturas do Estado de São Paulo

1 — INTRODUÇÃO

1.1. Formas de S, N e P nas plantas

1.1.1. Formas de S nas plantas

O enxofre se encontra nos vegetais sob forma de (BOTTINI, 1946, págs. 418-420) :

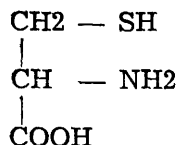
A. Sulfatos ou ésteres do ácido sulfúrico. O enxofre inorgânico das plantas está praticamente todo na forma de sulfatos. Em algumas plantas, 65% do S existente é representado por sulfatos solúveis (MILLER, 1938, pág. 324).

B. Proteínas sulfuradas. Encerram o S como aminoácido, cistina. Como a quantidade desse aminoácido nas diferentes proteínas varia consideravelmente, o mesmo acontece com a proporção de enxofre na proteína. Nas proteínas que contém muita cistina, 7 por cento da molécula é constituída de enxofre, enquanto em outras a proporção de S pode ser menor que 0,01% (STILES, 1936, pág. 282). Eis algumas proteínas sulfuradas :

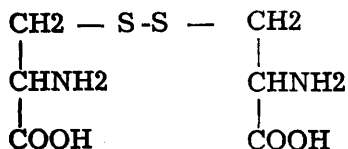
QUADRO IV

Proteínas	Plantas	HS' %
Legumina	Ervilha	0,143
Legumina	Ervilhaça	0,156
Legumina	Feijão	0,181
Glicinina	Soja	0,320
Conglutina	Tremoço amarelo	0,889
Globulina		0,350
Gliadina		0,619
Zeína		0,222

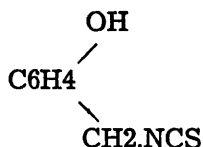
C. Aminoácidos sulfurados, como a cisteína ou ácido sulfidrídrico -- aminopropiônico



ou como cistina (ácido diamino-ditiolético)



D. Em certas plantas, como as crucíferas, o enxofre se acha no estado de isosulfocianatos alcoólicos: assim o isosulfocianato de isobutila $\text{C}_4\text{H}_9\text{NCS}$ existe na *Cochlearia officinalis*; o isosulfocianato de alila $\text{C}_3\text{H}_5\text{NCS}$ na mostarda negra (como sinigrina, um glucosídeo); o isosulfocianato de p-hidroxibenzila:



na mostarda branca (sob a forma do glucosídeo sinalbina); o isosulfocianato fenilmetílico $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}_2\text{H}_4.\text{NCS}$ no *Reseda odorosa*; como sulfeto de alila nas sementes de *Allium* (sob forma de alilina desdobrável em frutose e sulfeto de alila).

E. Finalmente, nas acáceas, no aspargo, etc., encontram-se compostos mercaptânicos formados à custa do desdobramento de compostos mais complexos preexistentes.

1. 1. 2 Formas de N nas plantas

O nitrogênio orgânico que se encontra nas plantas acha-se, na forma de compostos, em geral, pelos menos quaternários (C, H, O e N): proteínas (usualmente também contém S e às vezes contém P), e seus derivados (peptonas, polipeptídeos e aminoácidos), lecitinas (que também contém P); porfirinas, das quais as clorofilas a e b também encerram magnésio e hemocromogêneos (p. ex., citocrome) que têm ferro na sua composição; purinas; ácido nucleico e nucleótides (que possuem ferro); alguns glucosídeos (p. ex., indicam, amigdalina e outros glucosídeos cianogênicos); alcaloides; várias amidas (THOMAS, 1940, págs. 205-206). Existem nas plantas ainda várias aminas (C, H e N).

Embora o nitrogênio das plantas seja essencialmente orgânico, existe, entretanto, uma pequena porção de amônia, nitratos e nitritos. Uma proporção considerável do nitrogênio absorvido pelas plantas é na forma de nitratos. Os dados sobre a quantidade de NO_3' nos vegetais são, porém, poucos. WOO

(1919) observou em *Amaranthus retroflexus* que a absorção de nitratos pela planta crescida até à época da floração, ocasião em que as plantas mediam 20 polegadas de altura. Calculada em porcentagem do pêso do material sêco, o nitrogênio nítrico representava então 1,01, 1,94, 2,82 e 0,06 (para raízes, caule, galhos e folhas, respectivamente) ao passo que quando as plantas estavam com 1-4 polegadas, os números eram 0,42, 0,22 e 0,3 (raízes, caule, e folhas). CAMPBELL (1924) determinando a quantidade de N-nítrico em 26 espécies de plantas herbáceas verificou que a maior concentração de nitratos ocorria "pouco antes do florescimento". Os nitritos que são detectados nos vegetais resultam da redução dos nitratos a qual se dá tanto em presença como em ausência de luz. (WARBURG und NEGELEIN, 1920), estando no primeiro caso intimamente ligada às radiações ultra-violetas (DITTRICH, 1930; LEASE and TOTTINGHAN, 1935, citados por MILLER, 1938, pág. 674).

1. 1. 3. Formas de P nas plantas

O fósforo é assimilado pela planta na mais alta forma de oxidação, sais do ácido ortofosfórico. Entretanto, diferindo do enxofre, não sofre processos de redução no organismo vegetal onde se encontra no mesmo estado oxidado, principalmente em proteínas. Nem todo o fósforo acha-se em forma orgânica: uma parte considerável, às vezes 50% do P total, permanece na forma iônica, e desempenha um papel muito importante na regulação do pH da planta (MAXIMOV, 1930, pág. 71).

Os principais compostos orgânicos do fósforo na planta são:

A. *Fitina*. É um sal ácido cálcio-magnésiano do ester fosfórico da inosita (MILLER, 1938, pág. 303). Nas sementes, 80-90% do P está nessa forma (POSTERNAK, 1903, citado por MILLER, 1938, pág. 303). Plantas há em que a fitina representa até 58% do P contido no endosperma e no embrião, como é o caso do milho; outras (maçã, aipo, nabo), nessas partes não possuem fitina (MC CANCE and WIDDOWSON, 1935).

B. *Fosfolipídeos*. Esses compostos são corpos graxos contendo ácido fosfórico e nitrogênio. A lecitina é o fosfolipídeo mais abundante estando presente praticamente em tôdas as células vivas. Na espiga do trigo, o fósforo lipoidal representa apenas 2,5% do P total, enquanto que na palha, constitui de 6,5-4% (KNOWLES and WATKIN, 1932).

C. *Hexosefosfatos*. Nestes compostos a molécula de hexose está combinada com o ácido fosfórico.

D. Compostos aparentemente associados com o ácido nucleico.

E. *Fosfoproteídeos*. São compostos de proteínas e de um complexo não protéico que contém ácido fosfórico numa maneira de ligação diferente da existente nos ácidos nucléicos e nos fosfolipídeos (MEYER and ANDERSON, 1944, pág. 447).

1. 2. *Quantidade de S, N e P nas plantas.*

Excetuando-se os trabalhos de BERTRAND e SILBERSTEIN (1936, 1937) e a contribuição que estamos apresentando, não encontramos na literatura nenhum outro estudo sistemático das relações entre o enxofre, o nitrogênio e o fósforo em plantas cultivadas no mesmo solo (não pudemos consultar o original do trabalho de CULTRERA e VICINI, 1939-1940). Em vista disso, para algumas culturas, fomos obrigados a nos servir de dados de autores diferentes, os quais forneceram apenas uma ideia grosseira sobre o assunto. Antes, porém, vamos resumir as informações que a literatura nos dá sobre o teor de S existente nas plantas cultivadas. BOGDANOV (1899) em vista dos efeitos benéficos de adubos contendo sulfatos conclue que o S é mais importante para a planta do que comumente se pensa; analisando cereais, leguminosas e beterraba por diversos métodos, verificou que a quantidade de S encontrada era 12 vezes maior que a existente nas cinzas; mais tarde (1923), CROCKER comentando as causas da relativa pouca importância dada ao S. na agricultura escreveu textualmente: "Wolff's ash analyses of crops show only a portion of the total sulfur of the crops, for much of the sulfur is volatilized in ashing. In the grains of maize, there is 42,5 times as much S as the ash show"; WITHERS e FRAPS (1902) mostraram também que as cinzas das plantas contêm apenas uma parte da totalidade do enxofre: assim a cinza da torta de algodão possui 1/6, a cinza da aveia 1/10, da ervilha de vaca 1/6, do milho 1/50, da ervilha 1/3 e do tabaco 4/5 do total; segundo HART e PETERSON (1911), a quantidade de SO₃ removida pelas culturas é considerável, sendo no caso dos grãos e das palhas de cereais, igual a dois terços do P₂O₅ utilizado por essas culturas; nos fenos comuns existem enxofre e fósforo em quantidade quasi iguais, enquanto nos fenos de leguminosas a aproximação é maior e no caso da alfafa há mais SO₃ que P₂O₅; os membros da família das Crucíferas como o repolho e o nabo, exigem doses pesadas de S, podendo remover duas a três vezes mais enxofre que fósforo; analisando 31 variedades de tabaco no estado de Kentucky, SHEDD (1914) verificou que somente duas continham menos S que P; o teor médio de S era de 0,458 por cento enquanto o de P, 0,302 por cento; BERTRAND e GHITESCU, forneceram em 1934 os seguintes dados: colza — 5,06% de N, 1,225% de S e 0,557 de P; os mesmos autores (1934-b) verificaram que a nabiça absorve

duas vezes mais S que P; ALBERT e LUNN (1935) mostraram que a quantidade de S na folha de fumo é influenciada pelo enxofre existente no adubo e que o uso do superfosfato simples aumenta a proporção de S em 48% relativamente ao superfosfato triplo; EVANS e GREAVES (1937) tendo analisado amostras de alfafa colhidas em solos diferentes concluíram que a quantidade de S naquela planta varia com a proporção de S no solo, que a época de colheita tem influência maior que o tipo de solo, ou que a variedade de alfafa; GREAVES e BRACKEN (1937) acharam em 21 variedades de trigo a média de 0,18% de S com uma variação de 46% devida à variedade; MC COOL e JOHNSON (1938) determinaram N e S nas folhas das plantas crescendo a distâncias diferentes de centros industriais e concluíram que a quantidade de S é inversamente proporcional à distância entre o local da coleta das amostras e os centros industriais onde grandes porções de SO₂ são lançadas à atmosfera

BERTRAND e GHITESCU (1934) fazendo a análise elementar de nabo, alfafa, aveia e trigo sarraceno notaram um acentuado paralelismo entre as quantidades dos mais abundantes metalóides. Algumas variações, entretanto foram observadas: nabo tem mais N que aveia ou alfafa e absorve duas vezes mais S que P enquanto nas mesmas condições, aveia absorve as mesmas quantidades de cada e trigo sarraceno 3 vezes mais P do que S. BERTRAND e SILBERSTEIN (1935) tabularam a relação S/P de algumas dezenas de espécies de plantas verificando ser aproximadamente igual ou maior que 1 na maioria dos casos. Os resultados fazem acreditar que os conteúdos desses elementos nas diferentes espécies não dependem somente da composição do solo mas também, e talvez mais, das necessidades fisiológicas dessas plantas e da sua capacidade para satisfazê-las. Algumas espécies fixam Ca 10 vezes mais S que outras (de 0,15 a 0,20 partes por 100 do peso seco em algumas e até 1,9 partes em outras espécies). A fixação do fósforo sem nenhum paralelismo, variou de 0,24 a 0,85 partes por 100 de peso seco; em outro lugar, BERTRAND e SILBERSTEIN (1936) deram uma lista da relação S/N em 33 plantas cultivadas no mesmo solo, na qual se vê que o quociente varia de 0,052 a 0,495; sublinharam ainda aqueles autores que variação no teor de N das diversas plantas é relativamente pequena (1 a 2,6) enquanto que o S varia de 1 a 12,89; os resultados de novas pesquisas feitas por BERTRAND e SILBERSTEIN em 1937 confirmaram as conclusões anteriores; dados surpreendentes, entretanto foram fornecidos pelo aipo cujas relações S/P e S/N são excepcional-

mente altas (7,5 e 0,61 respectivamente para amostras colhidas na floração e 11,12 e 0,62 para antes da floração). Nos quadros seguintes encontramos os resultados das análises feitas pelos dois pesquisadores franceses :

Nome das plantas	Materia sêca %	Por 100 g. de mat. sêca			Relações	
		S	P	N	S/P	S/N
Trevo (<i>Lotus corn. L.</i>)	17,49	0,263	0,472	3,920	0,558	0,067
Alfafa (<i>Med. sativa L.</i>)	18,50	0,337	0,527	4,620	0,640	0,073
Fava (<i>Faba vulg. C. G.</i>)	15,37	0,239	0,349	2,884	0,685	0,083
Batata (<i>Sol. tub. L.</i>)	10,33	0,423	0,605	5,376	0,699	0,079
Pimpinela (<i>Poter. sang. L.</i>)	17,28	0,343	0,484	3,388	0,708	0,101
Erigeron (<i>Erig. canad. L.</i>)	15,45	0,473	0,599	3,962	0,790	0,119
Malva (<i>Malva rot. L.</i>)	16,41	0,556	0,564	5,614	0,986	0,099
Alquequenge (<i>Phys alk. L.</i>)	11,79	0,505	0,455	5,208	1,108	0,097
Linho (<i>Lin. usit. L.</i>)	23,35	0,390	0,318	2,352	1,226	0,166
Tomate (<i>Sol. lycop. L.</i>)	9,72	1,177	0,952	4,326	1,237	0,272
Tasneirinha (<i>Sen. vulg. L.</i>)	10,33	0,748	0,605	4,200	1,237	0,178
Cebola (<i>All. cepa L.</i>)	7,96	0,948	0,361	2,268	2,630	0,418
Aipo (sem flor, 1935)	19,95	1,811	0,163	2,926	11,117	0,619
Aipo (<i>Aptium Grav. L.</i>)	15,92	1,767	0,236	2,898	7,500	0,610
Aipo (em flor, 1936)						

	N % mat. sêca	Relação S/N
Milho	2,044	0,073
Trigo	2,170	0,120
Cerefólio	2,212	0,137
Cevada	2,240	0,127
Tanchagem	2,310	0,270
Mostarda negra	2,702	0,156
Centeio	2,800	0,092
Cenoura	2,934	0,213
Feijão da Espanha	3,010	0,085
Trevo encarnado	3,080	0,102
Tuvereira negra	3,500	0,155
Eufórbio	3,528	0,095
Trevo violeta	3,584	0,057
Dormideira	3,612	0,183
Chicória	3,738	0,291
Trevo branco	3,843	0,082
Tabaco rústico	3,850	0,247
Couve	3,878	0,495
Pepiragalo	3,948	0,060
Taraxaco	4,200	0,088
Lentilha	4,340	0,086
Soja	4,438	0,052
Alho bravo	4,508	0,194
Ortiga	4,640	0,134
Beterraba	4,774	0,112
Herva benta	4,844	0,105
Ervanço	4,886	0,062
Rabanete	4,998	0,235
Espinafre	5,096	0,060
Ervilha	5,110	0,056
Mostarda branca	5,145	0,255
Nabo	5,152	0,290
Tremoço amarelo	5,320	0,157

Encontramos em LEMMERMANN (sem data, págs. 229-233) os seguintes dados (quadro VII, página seguinte).

Como se vê no quadro VII não há números relativos ao enxofre. Contudo graças ao quadro VIII (COLLINGS, 1947, pág. 272) obtemos um suplemento, muito precário, é verdade aos dados de LEMMERMANN. Teremos assim uma informação aproximada sôbre as relações entre S, N e P nas plantas, ou partes de plantas, não analisadas por BERTRAND e SILBERSTEIN.

QUADRO VII

Cultura	Colheita	Kg/ha		
		N	P2O5	K2O
Trigo	300 kg grãos 400 kg palhas 450 kg restos	84,84	34,41	44,60
Cevada	2500 kg grãos 3000 kg palhas 500 kg aristas	59,20	26,70	48,63
Aveia	2400 kg grãos 3600 kg palhas 350 kg restos	67,52	27,08	76,93
Milho	4500 kg grãos 6500 kg palhas 1500 kg sabugo	106,50	50,05	127,00
Fumo	1800 kg folhas 1500 kg palhas	115,97	25,64	99,54
Feno de campo	6000 kg	95,82	25,50	93,00
Trevo				
vermelho	4000 kg feno	52,00	15,80	86,00
Alfafa	8000 kg	144,64	52,162	230,40
Batata	25000 kg tubérculos 3000 kg folhagens	154,48	44,47	96,10
Repolho	70000 kg cabeças	403,90	98,70	168,00

QUADRO VIII

Cultura		Enxofre libras por acre	Fósforo libras por acre
Trigo, grãos, 30 bu	1530	2,6	6,2
Trigo, palha	2653	3,7	3,0
<i>Total</i>	4183	6,3	9,2
Cevada, grãos, 40 bu	1747	2,6	7,0
Cevada, palha	2080	3,1	2,0
<i>Total</i>	3827	5,7	9,0
Aveia, grãos, 30 bu	1625	3,0	5,7
Aveia, palha	2353	4,9	2,8
<i>Total</i>	3978	7,9	8,5
Milho, grãos, 30 bu	1500	2,6	4,4
Milho, colmos	1877	2,2	3,5
<i>Total</i>	3377	4,8	7,9
Tabaco, folhas	1800	6,4	3,5
Tabaco, caules	3200	2,0	3,5
<i>Total</i>	5000	8,4	7,0
Feno de prado	2822	4,5	5,4
Feno de trevo vermelho	3763	6,2	10,9
Feno de alfafa	9000	25,9	17,4
Batatas	3360	4,6	9,4
Repolho	4800	39,2	26,6

2 — MATERIAL E MÉTODOS

2.1. *Determinação do enxofre*2.1.1. *Método do nitrato de magnésio* (A. O. A. C., 1948, págs. 127, 21 e 126).

Colocamos 1 g. do material sêco à 100-110°C em um cadinho de porcelana. Juntamos 7,5 ml. de uma solução de nitrato de magnésio (obtida assim: dissolvemos 150 g. de MgO em HNO₃ (1 + 1) evitando um excesso de ácido; adicionamos um ligeiro excesso de MgO, aquecemos até ebulição, filtramos e diluimos para 1 litro), tomando cuidado para que todo o material entre em contato com a solução. (Como é importante que se adicione Mg(NO₃)₂ em quantidade suficiente para garantir completa oxidação e fixação do S presente, quando se trabalha com amostras maiores ou com alto teor de S, devemos usar uma quantidade de solução proporcionalmente maior). Aquecemos sôbre placa elétrica (180°C) até que se não verifique mais reação. Transferimos o cadinho ainda quente para uma mufla elé-

trica onde fica a baixa temperatura (a mufla não deve mostrar nenhum vermelho) até que o material seja completamente oxidado. Não devem restar partículas escuras; se os houver será necessário fragmentar o conteúdo e voltar à mufla. Removemos o cadinho da mufla e deixamos que esfrie. Juntamos H₂O e um excesso de HCl. Aquecemos até à ebulição, filtramos e lavamos bem até receber 200 ml. em um balão graduado. Tomamos uma alíquota de 100 ml. juntamos 10 ml. de BaCl₂ a 10%, gota a gota, agitando constantemente. Continuamos com a ebulição durante 5 minutos e depois deixamos durante 5 horas no banho-Maria. Decantamos através dum cadinho de Goch queimado e tarado, tratamos o precipitado com 15-20 ml. de H₂O em ebulição, transferimo-lo para o filtro e lavamos com água em ebulição até que no filtrado não haja mais reação de Cl. Secamos, queimamos e pesamos como BaSO₄.

2. 1. 2. Método de TOTH e colaboradores (1948)

Colacamos 2 g. de material sêco a 100-110°C em um "beaker" de 250 ml. Juntamos 10-15 ml. de HNO₃ concentrado, cobrimos com um vidro de relógio e aquecemos cuidadosamente sobre placa quente até que não haja mais sinais de material sólido. Nesse ponto, em geral, a solução tem côr de palha. Retiramos o beaker da placa quente, juntamos 5 ml. de ácido perclórico a 70 por cento, recolocamos o vidro de relógio e deixamos em ebulição até que se notem vapores copiosos de ácido perclórico. Geralmente o volume é então de 1-3 ml. Não se deve permitir que a solução seque. Juntamos 25 ml. de água destilada, aquecemos até ebulição e passamos através de papel de filtro Whatman n. 40 para um balão de 100 ml. Lavamos a sílica com água quente até mais ou menos 75 ml. Esfriamos e diluimos para 100 ml. Pipetamos uma alíquota de 50 ml. para um "beaker" de 250 ml. Diluimos para 200 ml., aquecemos até a ebulição e juntamos vagarosamente 5 ml. duma solução quente de BaCl₂ a dez por cento. Fazemos que o precipitado se torne granular deixando-o no banho-Maria no mínimo por quatro horas. Deixamos em repouso durante a noite e seguramos o BaSO₄ em papel de filtro Whatman n. 44. Incineramos e pesamos como BaSO₄.

2. 1. 3. Determinação nas cinzas.

As cinzas, bem como o extrato correspondente, foram obtidas de acôrdo com PIPER (1944, págs. 263-265). Colocamos 5 g. de material (sêco a 100-110°C) numa cápsula de porcelana que

é posta sobre placa quente para que a amostra se carbonize lentamente. Transferimos depois para uma mufla a 300°C. A cápsula deve ficar sobre um pequeno triângulo no fundo da mufla para evitar superaquecimento. Quando não notamos mais sinal de carvão incandescente, subimos a temperatura gradualmente até 500-550°C. Retiramos da mufla e deixamos esfriar; humidecemos então as cinzas com um pouco d'água, cobrimos com vidro de relógio e cuidadosamente adicionamos 40 ml. de HCl 1 + 1, derramando-o de modo a evitar qualquer perda por efervescência. Colocamos a cápsula ainda coberta, num banho-Maria e digerimos durante 20-30 minutos. Removemos o vidro de relógio que recebe um jato de água destilada, adicionamos 1 ml. de HNO₃ concentrado para oxidar os sais ferrosos e evaporamos até secar. Continuamos o aquecimento por meia hora para desidratar a sílica. Se necessário, aquecemos uma hora em estufa a 110°C para completar a desidratação. Humidecemos com 10 ml. de HCl 1 + 1, juntamos 50 ml. de H₂O e aquecemos no banho-Maria até dissolução. Filtramos através de papel de filtro Whatman n. 44 de 11-12,5 cm. de diâmetro recolhendo o filtrado em um balão de 250 ml. Numa alíquota, precipitamos os sulfatos da maneira usual.

Fizemos de início algumas determinações para comparar o método descrito em 2.1.1. com o descrito em 2.1.2. uma vez que TOTH e colaboradores não fizeram êsse trabalho. Em vista dos resultados passamos a usar somente o método da A.O. A.C. Nas mesmas amostras, apenas determinamos os sulfatos nas cinzas para termos uma idéia do grau de oxidação e fixação do S por um e outro método.

2.2. Determinação do nitrogênio (A.O.A.C. 1948.págs. 26-27)

Colocamos 1 g. do material seco a 100-110°C num balão de Kjeldahl; adicionamos 0,650 g. de Hg metálico, 25 ml. de H₂SO₄ concentrado e 0,3 g. de CuSO₄. 5H₂O. Digerimos a princípio com chama branca e depois com chama forte até a mistura ficar incolor. Depois de esfriar, diluimos com 200 ml. de H₂O e juntamos um pouco de Zn granulado e de parafina e ainda 25 ml. duma solução de K₂S (preparada dissolvendo 40 g. de K₂S em 1 litro d'água). Alcalinizamos fortemente com NaOH concentrado (preparado dissolvendo 450 g. de hidróxido de sódio comercial isento de nitratos em 1 litro d'água). Distilamos recebendo o NH₃ em HCl N/10. Titulamos o excesso de ácido com NaOH n/10 contra metil red. 1 cc. de HCl N/10 corresponde a 0,0014 g. de N.

2.3. Determinação do fósforo

A determinação foi feita por foto-colorimetria no "EEL Portable colorimeter", Patent n. 594497. Adotamos o método de TOTH et al. (1948) mas com ligeiras modificações. O extrato foi obtido da maneira já descrita. Os padrões foram feitos assim: preparamos uma solução de K_2HPO_4 tal que cada ml. contivesse 0,01 mg. de P elementar; com uma microbureta medimos para balões de 100 ml. quantidades tais daquela solução de modo a obter 10 padrões apresentando de 0,01 a 0,10 mg. de P em 100 ml. Juntamos 50 ml. de H_2O destilada, 5 ml. de molibdato de amônio a 2,5% em H_2SO_4 10 N (obtenção: dissolver 25 g. de molibdato de amônio em 200 ml. de H_2O destilada, aquecer a $60^\circ C$ e filtrar. Esfriar e derramar em 280 ml. de H_2SO_4 concentrado. Esfriar e diluir a 1 litro.) e 1,5 ml. de $SnCl_2$ a 1% recém-preparado (obtenção: colocar 2 g. de cloreto estanhoso em um balão de 200 ml., adicionar 80 ml. de HCl concentrado, aquecer até dissolução, esfriar e diluir até 200 ml.) Diluimos até o traço, agitamos bem e fotometrizamos depois de 15 minutos usando filtro vermelho. Calculamos a correlação entre as extinções e as concentrações tendo achado $r = 0,993$, uma correlação altamente significativa. Obtivemos então (FISCHER, 1948, págs. 128-140) a seguinte equação de regressão:
 $y = 679 x + 0,5$ onde $y =$ extinção e $x =$ mg. de P em 100 ml. no balão. No material as determinações foram feitas tomando-se 1 ml. (medido em microbureta) do extrato para o balão de 100 ml. e daí continuamos como para os padrões.

3 — RESULTADOS

Para as análises cujos resultados vêm a seguir utilizamos sempre de amostras tiradas de 4 a 8 plantas colhidas ao acaso. As determinações foram feitas em duplicata e os dados se referem ao material seco a $100-110^\circ C$. O quadro seguinte mostra a razão pela qual usamos o método do A.O.A.C., para a dosagem do S em lugar do método de TOTH et al. embora isso nos obrigasse a obter dois extratos em lugar de um apenas.

As determinações de S, N e P bem como as relações S/N e S/P para as diversas culturas vêm a seguir:

PLANTA	NOME CIENTÍFICO	VARIEDADE	LOCALIDADE	CULTURA	PARTE DA PLANTA	S %	N %	P %	S/N	S/P
Alface	<i>Lactuca sativa</i>		Piracicaba	Terra roxa	Raízes e caules	0,205	2,982	1,204	0,068	0,170
					Fôlhas	0,313	4,200	0,904	0,074	0,346
Algodão	<i>Gossypium</i> sp.	I. A. 817	Piracicaba	Terra arenosa	Raízes	0,410	1,414	0,194	0,287	2,113
					Caule	0,227	1,666	0,205	0,136	1,107
					Fôlhas	0,849	3,178	0,393	0,267	2,160
Almeirão	<i>Cichorium intybus</i>		Piracicaba	Terra arenosa	Tudo	0,594	2,086	0,253	0,284	2,347
Arrós	<i>Oryza sativa</i>		Piracicaba	Terra arenosa	Raízes	0,226	0,616	0,162	0,366	1,395
					Colmos e folhas	0,460	1,974	—	0,233	—
					Frutos	0,320	3,668	0,496	0,087	0,665
Berigela	<i>Solanum melongena</i>	Florida high bush	Piracicaba	Terra arenosa	Raízes e caules	0,308	2,268	0,158	0,135	1,949
					Fôlhas	0,400	2,968	0,305	0,134	1,311
					Frutas	0,132	2,716	0,327	0,047	0,403
Café	<i>Coffea arabica</i>	Nacional	Piracicaba	Terra roxa	Raízes	0,164	0,924	0,040	0,177	4,100
					Caule					
					Galhos	0,141	1,078	0,128	0,130	1,101
					Fôlhas	0,238	2,170	0,135	0,109	1,762
<i>Calopogonium mucunoides</i>			Campinas	Terra roxa	Raízes e caules	0,205	1,778	0,238	0,115	0,861
					Fôlhas	0,160	3,514	—	0,045	—
Cana	<i>Saccharum officinarum</i>	Co. 290	Piracicaba	Terra arenosa	Raízes	0,217	1,260	—	0,172	—
					Colmos	0,509	1,182	0,202	0,430	2,519
					Fôlhas	0,493	1,232	0,378	0,400	1,304
					Tudo	0,411	2,366	0,422	0,173	0,973
Cebola	<i>Allium cepa</i>		Piracicaba	Terra arenosa	Parte subterrânea	0,047	0,336	0,481	0,139	0,097
Cenoura	<i>Daucus carota</i>		Piracicaba	Terra arenosa	Fôlhas	0,228	1,624	0,356	0,140	0,640
					Raízes e caules	0,127	2,506	0,158	0,050	0,803
<i>Centrosema plumieri</i>			Campinas	Terra roxa	Fôlhas	0,275	3,983	0,341	0,068	0,806
Chicória	<i>Cichorium endivia</i>		Piracicaba	Terra arenosa	Raízes	0,740	—	0,525	—	1,409
					Fôlhas	0,383	3,500	0,364	0,110	1,052
Couve flor	<i>Brassica oleracea</i> var. <i>botrytis</i>	Therezopolis	Piracicaba	Terra arenosa	Raízes	0,112	2,366	0,114	0,047	0,982
					Caule	0,152	2,716	0,305	0,056	0,498
					Fôlhas	0,185	3,978	0,202	0,046	0,915
					Cabeça	0,274	3,248	0,393	0,084	0,697
Couve	<i>Brassica oleracea</i>	Therezopolis	Piracicaba	Terra arenosa	Caule e raízes	0,271	2,254	0,429	0,115	0,631
					Fôlhas	2,114	4,396	0,628	0,485	3,367
<i>Crotalaria breviflora</i>			Campinas	Terra roxa	Raízes e caules	0,027	1,680	0,150	0,016	0,180
					Fôlhas	0,128	4,900	0,264	0,026	0,485
<i>Crotalaria grantiana</i>			Campinas	Terra roxa	Raízes e caules	—	1,750	0,158	—	—
					Fôlhas	0,145	3,864	0,283	0,038	0,512

(Conclui no verso)

PLANTA	NOME CIENTÍFICO	VARIEDADE	LOCALIDADE	CULTURA	PARTE DA PLANTA	S %	N %	P %	S/N	S/P
<i>Crotalaria paulina</i>			Campinas	Terra roxa	Raízes e caules	0,104	1,176	0,106	0,088	0,981
					Fôlhas	0,130	2,905	0,429	0,045	0,303
<i>Crotalaria spectabilis</i>			Campinas	Terra roxa	Raízes e caules	0,027	1,442	0,235	0,019	0,114
					Fôlhas	0,139	3,444	0,297	0,040	0,468
<i>Crotalaria striata</i>			Campinas	Terra roxa	Raízes e caules	0,050	2,212	0,135	0,023	0,370
					Fôlhas	0,137	5,740	0,312	0,024	0,439
Ervilha	<i>Pisum sativum</i>		Piracicaba	Terra arenosa	Ramas	0,175	2,870	0,231	0,061	0,758
					Vagens	0,115	4,480	0,525	0,027	0,219
Feijão de porco	<i>Canavalia ensiformes</i>		Campinas	Terra roxa	Raízes e caules	0,056	2,065	0,297	0,027	0,189
					Fôlhas	0,138	3,710	0,334	0,037	0,413
Gramma seda	<i>Cynodon dactylon</i>		Piracicaba		Tudo	0,492	1,860	0,577	0,265	0,853
Guar	<i>Cyamopsis</i>		Campinas	Terra roxa	Raízes e caules	0,019	3,220	0,231	0,006	0,082
	<i>psoraloides</i>				Fôlhas	0,104	4,095	0,356	0,025	0,292
<i>Indigofera</i>			Campinas	Terra roxa	Raízes e caules	0,064	1,414	0,187	0,045	0,342
<i>endecaphylla</i>					Fôlhas	0,080	3,920	0,268	0,020	0,299
Kikuio	<i>Penisetum</i>		Piracicaba		Tudo	0,293	1,330	0,584	0,220	0,502
	<i>clandestinum</i>									
Mucuna	<i>Stizdobium</i> sp.	Preta	Campinas	Terra roxa	Raízes e caules	0,142	1,736	0,162	0,082	0,877
					Fôlhas	0,160	4,578	0,327	0,035	0,489
Pimentão	<i>Solanum pseudo</i>		Piracicaba	Terra arenosa	Raízes e caules	0,433	2,982	0,319	0,145	1,357
	<i>capsicum</i>				Fôlhas	0,851	4,774	0,466	0,178	1,826
					Frutas	0,208	1,988	0,429	0,105	0,485
Rabanete	<i>Raphanus sativus</i>		Piracicaba	Terra arenosa	Tudo	0,980	4,130	0,621	0,237	1,578
Repolho	<i>Brassica oleracea</i> var. <i>capitata</i>	Sucession	Piracicaba	Terra arenosa	Raízes e caules	0,493	—	0,702	—	0,702
					Fôlhas	0,453	3,850	0,429	0,118	1,055
Ruccula	<i>Brassica</i> sp.		Piracicaba	Terra arenosa	Tudo	1,074	4,480	0,499	0,240	2,152
Sisal	<i>Agave sisalana</i>		Piracicaba	Terra arenosa	Raízes	0,113	1,274	0,514	0,088	0,220
					Fôlhas	0,326	1,736	0,305	0,188	1,069
Soja	<i>Glycine soja</i>		Campinas	Terra roxa	Tudo	0,238	3,024	0,474	0,079	0,502
Tefrosia	<i>Tephrosia candida</i>		Campinas	Terra roxa	Raízes e caules	0,041	1,568	0,187	0,026	0,219
					Fôlhas	0,178	3,990	0,253	0,045	0,704
Tomate	<i>Lycopersicon</i>	Sta. Cruz	Piracicaba	Terra roxa	Fôlhas	1,410	—	—	—	—
	<i>esculentum</i>			Sol. nutritiva	Raízes	0,444	4,046	0,336	0,110	1,321
					Caule	0,175	2,380	0,186	0,074	0,941
					Fôlhas novas	0,761	4,284	0,234	0,178	3,252
					Fôlhas velhas	1,238	—	0,131	—	6,381
Tremoço	<i>Lupinus</i> sp.	Azul	Piracicaba	Terra roxa	Raízes	0,278	—	0,132	—	2,106
					Caule e fôlhas	0,257	1,456	0,121	0,176	2,123
					Vagens	0,443	3,990	0,344	0,111	1,128

QUADRO IX

Planta	Parte da planta	Método		
		Cinzas S%	TOTH et al. S%	A.O.A.C. S%
Algodão	Caule	0,112	0,205	0,227
Algodão	Folhas	0,674	0,768	0,849
Algodão	Raiz	—	—	0,410
Arroz	Folhas	0,109	0,115	0,460
Arroz	Frutos	0,130	0,153	0,320
Arroz	Raiz	—	—	0,226
Cana	Colmo	0,075	0,131	0,509
Cana	Folhas	0,183	0,189	0,493
Cana	Raiz	—	—	0,217
Sisal	Folhas	0,104	0,146	0,326

4 — RESUMO E DISCUSSÃO

Em vista da importância e das relações fisiológicas existentes entre os elementos S, N e P que se traduzem até mesmo na semelhança dos seus sintomas de carência foram feitas determinações daqueles elementos nas diferentes partes de 35 espécies de plantas cultivadas no Estado de S. Paulo. Com os dados assim obtidos (aproximadamente 500 análises) se estabeleceu as relações S/N e N/P para os exemplares considerados.

Inicialmente fizemos uma comparação entre o método oficial dos químicos agrícolas americanos para a dosagem do enxofre e o método de TOTH e al. (1948). Os resultados obtidos por esse último método foram sempre inferiores aos fornecidos pelo primeiro; aproximam-se das quantidades de enxofre encontradas nas cinzas (sulfatos) havendo sempre um desvio para mais. Acreditamos que isso seja devido a uma volatilização mais ou menos acentuada de certos compostos sulfurados de baixo grau de oxidação durante o processo de digestão oxidante. Apesar disso adotamos o processo de destruição da matéria orgânica apresentado por TOTH et al. para a dosagem do fósforo porquanto esse elemento se encontra na planta praticamente só na forma altamente oxidada de PO_4 não havendo, por isso, perigo de perdas. É interessante notar que com o método de GIESEKING et al. (1935) para a dosagem do S embora muito semelhante ao de TOTH et al., a recuperação é muito boa.

As análises mostram em primeiro lugar uma grande variação de S, N e P nas diferentes plantas e nas diversas partes duma mesma planta; duma maneira geral a seguinte ordem crescente é obedecida :

folhas > caule > raízes;

poucas excessões foram encontradas : no algodoeiro, as raízes apresentaram mais enxofre que o caule, mas menos que as folhas; o mesmo aconteceu com o cafeeiro e o tomateiro. Aparentemente todas as plantas analisadas pertencem ao grupo em que a síntese dos aminoácidos se processa nas folhas porque aí foi encontrada sempre a maior quantidade de N orgânico e amoniacal. O teor mais baixo de enxofre, 0,019, foi encontrado no conjunto raízes e caule de guar (*Gyamopsis psoraloides*) e o mais alto, 2,114, nas folhas de couve (*Brassica oleracea*); a-creditamos que neste último caso tenha se dado uma verdadeira "alimentação de luxo" de enxofre por parte da planta porque o seu teor em proteína é muito menor do que se deveria esperar si todo o enxofre encontrado ou antes, si uma proporção considerável do mesmo, fosse utilizada na constituição de moléculas proteicas. A quantidade de nitrogênio variou de 0,336% na parte subterrânea da cenoura (*Daucus carota*) — paralelamente houve um teor baixo de enxofre — até 5,740% nas folhas de *Crotalaria striata*. Para o fósforo, os valores limites foram 0,040 (raízes de *Coffea arabica*) e 1,204% achado nas folhas de alface (*Lactuca sativa*). Os valores mais altos de S, N e P foram em geral encontrados em plantas hortícolas o que provavelmente é devido às adubações pesadas recebidas.

E' de interesse notar que, em algumas culturas importantes para a economia do Estado, como o algodão, o arroz, o café e a cana de açúcar o teor de enxofre excede o de fósforo.

As relações S/N mais baixas foram; 0,006 (raízes e caule do guar), 0,016 (raízes e caule de *Crot. breviflora*), 0,019 (raízes e caule de *Crot. spectabilis*), 0,020 folhas de *Indigophera endecuphylla*), 0,023 (raízes e caule de *Crot. striata*); como exceção do caso da *Indigophera* o abaixamento na relação foi devido sempre à pequena quantidade de enxofre; na *Indigophera* além do teor baixo de enxofre nas fôlhas, foi encontrada também uma quantidade elevada de nitrogênio. Os quocientes S/N maiores foram : 0,400 (folhas de cana), 0,430 (colmos de cana) e 0,485 (folhas de couve); nos dois primeiros casos o fato foi

devido ao baixo teor de N e ao alto de S; para a couve, embora a quantidade de N encontrada fosse grande, o teor de S foi excepcionalmente alto. Em resumo, a razão S/N variou de 1 para 80.

As relações S/P são sempre maiores que as S/N correspondentes; os valores mais baixos foram : 0,082 (raízes e caule do guar), 0,097 (parte subterrânea da cenoura), 0,114 (raízes e caule de *Crot. spectabilis*); os números mais altos foram : 3,252 (folhas novas do tomateiro), 4,100 (raízes do café) e 6,381 (folhas velhas do tomateiro). A variação foi de 1 para 77.

Notemos que as variações encontradas por BERTRAND e SILBERSTEIN foram bem menores.

Considerando-se as várias famílias, as seguintes conclusões podem ser tiradas : de modo geral nas leguminosas o teor de P é maior que o de S, exceção para o tremoço; convém observar que das 14 espécies analisadas, somente o tremoço apresentou nódulos radiculares; nas compostas, $P > S$; nas crucíferas $S > P$; nas solanáceas o teor de S é sempre maior que o de P na parte vegetativa enquanto nos frutos, o contrário é que se verifica.

O quadro apresentado a seguir mostra que a relação entre os três metalóides varia duma maneira importante com as espécies vegetais e dá uma ligeira idéia da proporção de adubos contendo enxofre que devemos fornecer às plantas juntamente com os fertilizantes nitrogenados e fosfatados (que já o não contenham) a fim de garantir a formação dos tecidos e as colheitas.

II — Efeitos da Carência de Enxofre no Tomateiro

(*Lycopersicum esculentum*)

1 — INTRODUÇÃO

1.1. Ocorrência do enxofre nas plantas.

Por via de regra esse elemento se acha bem distribuído por todos órgãos e tecidos da planta. Encontra-se na forma de proteínas (cistina), compostos voláteis (sinigrina, sulfeto de alila, sulfeto de venila e mercaptanos) e sulfatos (65% do total de enxofre em certas plantas) (MEYER and ANDERSON, 1944, pág. 420; MILLER, 1938, pág. 324).

Pensa-se que as plantas absorvem o enxofre só na forma de sulfatos (MILLER, 1938, pág. 325).

1. 2. *Papel fisiológico*

O enxofre é material essencial para a formação de proteínas e outros constituintes das plantas. Estas, em suas proteínas, encerram-no na proporção de 0,003 a 7,2 por cento. A alfafa que recebe enxofre na adubação apresenta maior teor em proteínas.

1. 3. *Efeitos formativos*

a) Aumento no sistema radicular :

Verificou-se com alfafa que as plantas que receberam enxofre sob diversas formas apresentavam um sistema radicular duas ou três vezes maior que o normal (MILLER, 1919).

b) A aparência da clorofila :

Observou-se que as plantas que cresciam em solos com deficiência de enxofre apresentavam cor verde pálida e que esse sintoma desaparecia mediante a aplicação de S. POWERS (1930) notou que a quantidade de clorofila na alfafa aumentou de 18 por cento em resposta à aplicação de enxofre. O papel exato desempenhado pelo enxofre no particular em questão é, entretanto desconhecido; aparentemente, alguma ação indireta tem lugar.

c) Um aumento na quantidade de nódulos radiculares nas leguminosas como consequência da adubação com enxofre foi notado por vários investigadores, entre os quais DULEY (1916), PITZ (1916), MILLER (1921) e POWERS (1923).

1. 4. *Efeitos gerais*

As plantas com falta de enxofre mostram teor anormalmente alto de carboidratos e contém mais nitratos que as plantas normais. A translocação dos açúcares tem lugar livremente. As paredes celulares são mais grossas e a proporção de fibras e tecido linhificado é relativamente maior (NIGHTINGALE e colaboradores, 1932).

1. 5 — SINTOMAS DA CARENCIA DE ENXOFRE EM DIVERSAS PLANTAS

1. 5.1. *Generalidades*

De um modo geral, o sintoma mais característico da carência de enxofre nas plantas cultivadas é o amarelecimento das folhas mais novas no início, ao qual se segue o amarelecimento de todas as folhas. O fato de serem as folhas mais novas as primeiras a mostrar indícios da deficiência, talvez se explique por uma imobilidade fisiológica do elemento no organismo vegetal.

1. 5. 2. Alfafa (*Medicago sativa*)

Fôlhas amarelas (MC MURTREY, Jr., 1948, pág. 278).

1. 5. 3. Algodão (*Gossypium sp.*)

Fôlhas amarelo claras; porte reduzido (BAHART e colaboradores, 1944, pág. 141).

1. 5. 4 Citrus

Fôlhas novas mais amarelas que as velhas; morte dos brotos novos; frutos verde claros quando imaturos; frutos maduros laranja claro, às vezes de tamanho reduzido, deformados, casca espessa, quase sem suco. (BAHRT e colaboradores, 1944, págs. 289-291 e 296).

1. 5. 5. Pêssego (*Prunus persica*)

Fôlhas novas verde claro; folhas velhas deformadas; colapso dos brotos terminais; os galhos laterais são pequenos, apresentam fôlhas avermelhadas e secam; raízes marron claro (MC MURTREY, Jr., 1948, pág. 279).

1. 5. 6. Soja (*Glycine soja*)

As fôlhas amarelecem e depois se cobrem de manchas marrom; hastes mais finas e menos suculentas (GINSBURG, 1925 e EATON, 1935).

1. 5. 7 Cana de açúcar (*Saccharum officinarum*).

Nota-se a princípio que as folhas mais jovens começam a perder sua côr verde normal. Depois a clorose se generaliza. Surgem tons púrpuras nas folhas mais velhas (antocianina). O desenvolvimento, o vigor e o sistema radicular são reduzidos (MALAVOLTA, 1950).

1. 5. 8. Tabaco (*Nicotiana tabacum*).

Fôlhas novas mais claras que as velhas nos estágios iniciais; depois tôdas as fôlhas ficam verde claro; necrose nas fôlhas que se enrolam para baixo na ponta e nas margens; nervuras mais claras ou não do que o restante do limbo; raízes abundantes e muito ramificadas (MC MURTREY, Jr., 1948, pág. 280).

1. 5. 9 Café (*Coffea arabica*)

Clorose amarelo-citrina nas fôlhas mais novas que se conservam túrgidas e com o brilho característico de fôlhas jovens (FRANCO e MENDES, 1949).

2 — MATERIAL E MÉTODOS

2.1. As mudas de tomateiro da variedade Santa Cruz foram obtidas segundo a técnica de ELLIS e SWANEY (1938, págs. 35-40): a sementeira foi feita em areia lavada e embebida d'água ficando as sementes 1 cm. abaixo da superfície; depois deram-se a solução de HOAGLAND e ARNON (1939) completa, diluída na razão de 1 : 3 em quantidade suficiente para se dar a drenagem livre. Colocamos um vidro de relógio para reduzir a evaporação sobre o recipiente que foi deixado em repouso no laboratório recebendo a solução diluída ocasionalmente. Depois de uma semana deu-se a germinação. Removemos então o vidro; as plantinhas passaram a tomar sol pela manhã. Os seedlings continuaram a receber solução diluída até atingir 7-10 cm. de altura. Foram então transplantadas para caixas de madeira cheias de areia lavada; aqui passaram a receber a solução completa sendo depois transferida para os vasos de Erlenmeyer.

Com a idade de dois meses foram escolhidas 20 mudas bastante uniformes, 10 das quais foram transplantadas para vasos de Erlenmeyer de 1 litro recebendo a mesma solução de HOAGLAND e ARNON (1939) que recebiam quando vegetando em areia lavada :

Solução 2 (completa)	cc em 1 litro da solução nutritiva
solução molar de KH_2PO_4	1
solução molar de KNO_3	6
solução molar de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	4
solução molar de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2

Solução a (complementar da 2 da f)

Composto	gramas dissolvidas em 1 l. de H_2O
H_3BO_3	2,86
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1,81
$\text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,17
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,053
$\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (com 85% de MoO_3)	0,02

1 cc. desta solução para cada litro das soluções 2 e f

Solução b (complementar da 2 e da f) :

Citrato férrico a 0,05%

1 cc. desta solução para cada litro das soluções 2 e f

As dez mudas restantes foram colocadas em vasos idênticos recebendo a solução com falta unicamente de SO_4 :

Solução f (sem S)	cc em 1 litro da solução nutritiva
solução molar de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	4
solução molar de KNO_3	6
solução molar de KH_2PO_4	1
solução molar de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2

Cada litro desta solução deve receber 1 cc. da solução a e 1 cc. da solução b.

Usamos as seguintes drogas :

KH_2PO_4 : — Kalium biphosphoricum cryst. nach Sorensen — E. Merck, Darmstadt;

KNO_3 : Kalium nitricum cryst. pro analysi — E. Merck, Darmstadt;

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: — Calcium nitrate cryst. — C. P. Baker's analysed, lot n. 8740 com 0,02% de SO_4 ;

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: — Magnesium sulfate crystals — Merck and CO., Inc., Rahway, N. J.;

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: — Magnesium nitrate cryst. — C. P. Baker's analysed, lot n. 7948 com 0,003% de SO_4 ;

H_3BO_3 : — Acid boric, acid boracic crystals — C. P. Baker's analysed, lot n. 32745 com 0,002% de SO_4 ;

$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: — Manganous chloride cryst. — C. P. Baker's analysed, lot n. 81740 com 0,07% de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (como SO_4);

$\text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: — Chlorureto de zinco puro em bastões — John Wyman, Londres;

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Cupric chloride cryst. — C. P. Baker's analysed, lot n. 11243 com 0,015% de SO_4 ;

Citrato férrico : — Iron (Ferric) citrate, U.S.P. VIII Powder, J. T. Baker Chemical Co., lot n. 21440.

As soluções eram renovadas semanalmente e recebiam aeração todos os dias. Os vasos de Erlenmeyer estiveram colocados sobre vagonete de casa de vegetação, distribuídos ao acaso e a sua posição relativa era mudada frequentemente.

O pH das soluções era ajustado a 6,0 com NaOH N/10.

2. 2. A intensidade da função clorofiliana foi determinada pelo método de SACHS modificado (MAXIMOV, 1930, págs. 10-13; THOMAS, 1940, págs. 272-273; LOOMIS e SHULL, 1939, págs. 107-108; MEYER e ANDERSON, 1941, págs. 55-56) :

Escolhemos em três plantas, para a série recebendo solução completa e em três plantas para a série — S uma determinada fôlha; retiramos um folíolo que foi imediatamente sêco em estufa a 100-110°C enquanto a planta era colocada em quarto escuro onde permaneceu durante 24 horas; expuzemo-la então à luz e imediatamente coletamos o folíolo simétrico e outro próximo e da mesma fôlha; ambos foram à estufa para secar a 100-110°, enquanto a planta permaneceu à luz por 5 horas e 30 minutos quando de novo foi retirado um folíolo simétrico e posto na estufa a 100-110°C até secar. Durante as 24 horas no quarto escuro, a planta, ou melhor, a fôlha perdeu pêso devido à translocação de substâncias para outros órgãos e à queima de compostos orgânicos na respiração. Sendo exposta à luz houve uma perda de pêso correspondente, causada pelos mesmos fenômenos porém, tal perda foi compensada e superada pela formação de carboidratos em consequência da fotossíntese que se processou simultaneamente.

2. 3. O enxofre foi determinado gravimetricamente, segundo o método da AOAC (1948) já citado. A determinação do fósforo foi feita colorimetricamente no "EEL" Portable colorimeter" de acôrdo com a técnica (modificada) de TOTH e colaboradores (1948), também já citada.

2. 4. Determinação de cinza. Como para a determinação do S nas culturas do Estado de S. Paulo.

2. 5. Nitrogênio orgânico e amoniacal: como para as culturas do Estado de São Paulo.

Nitrogênio total, incluindo o N-nítrico (A.O.A.C., 1948, pág 27): colocamos 1 g. do material sêco a 100-110°C em um balão Kjeldahl; juntamos 30 ml. de H₂SO₄ contendo 1 g. de ácido salicílico comercial, sacudimos bem para misturar completamente, deixamos em repouso pelo menos durante 30 minutos agitando frequentemente ou até que resulte completa dissolução; juntamos então 5 g. de Na₂S₂O₃.5H₂O e digerimos assim: aquecemos sôbre chama fraca até passar o perigo da formação excessiva de espumas. Aumentamos a chama até que o ácido entre em ebulição viva e continuamos assim até aparecimento de fumos brancos. Juntamos 0,650 g. de Hg e continuamos a ebulição até que o líquido fique incolor ou quase. Se o conteúdo do frasco começar a ficar sólido antes que êsse ponto tenha sido alcançado, devemos adicionar mais 10 ml. de H₂SO₄. A seguir completamos a determinação da maneira usual. Subtraindo N — orgânico + N — amoniacal de N — total obtemos a quantidade de N — nítrico na amostra.

2. 6. Matéria graxa (A.O.A.C., 1948, pág. 408) : extraímos a matéria graxa de 2 g. de material seco a 100-110°C com eter anidro no aparelho de Soxhlet durante 16 horas; secamos o extrato à temperatura de ebulição da água durante 30 min. esfriamos num dessecador e pesamos; repetimos as operações de secagem e resfriamento até pêso constante.

2. 7. Fibra crua (A.O.A.C., 1948, págs. 408-409) : transferimos o resíduo obtido na determinação da matéria graxa e mais 0,5 g. de asbesto (preparado assim : digerimos num banho a vapor ou à temperatura equivalente, no mínimo por 8 horas, com uma solução de NaOH a 5% e lavamos abundantemente com água; pomos para digerir então, da mesma maneira durante 8 horas com HCl(1 + 3) e lavamos outra vez com água quente. Secamos e incineramos ao vermelho brilhante para um Erlenmeyer de 750 ml. numa solução de H₂SO₄ (contendo 1,25 g. de H₂SO₄/100 cc.) em ebulição; ligamos imediatamente o balão ao condensador e aquecemos. (E' essencial que o conteúdo do Erlenmeyer entre em ebulição dentro de 1 min. e que assim continue, durante 30 min. exatamente.) Damos movimento de rotação ao balão cada 5 min. para misturar a carga. Devemos tomar cuidado para que o material não fique nas paredes do Erlenmeyer fóra do contacto de solução. Depois de 30 min. removemos o frasco, filtramos imediatamente através de linho e lavamos com água em ebulição até que o líquido de lavagem não seja mais ácido. Aquecemos uma quantidade suficiente da solução de NaOH (1,25 g. de NaOH/100 ml.) à ebulição e conservamos a essa temperatura sob condensador de refluxo até ser usada. Lavamos o material do pano de linho para o balão de Erlenmeyer com 200 ml. da solução de NaOH em ebulição, usando uma garrafa de lavar marcada para deixar sair 200 ml. Ligamos o Erlenmeyer ao condensador de refluxo e deixamos em ebulição durante 30 min. Removemos o frasco e filtramos imediatamente através de Gooch. Depois de lavar bem com H₂O em ebulição, lavamos com 15 ml. de álcool. Secamos o cadinho e o seu conteúdo a 110°C até pêso constante. Incineramos em forno elétrico. Esfriamos num dessecador e pesamos : a perda de pêso dá a fibra crua.

2. 8. Açúcares totais fermentescíveis e amido : usamos uma modificação ao método de WATIEZ e STERNON que nos permitiu determinar conjuntamente redutores, açúcar invertido e amido hidrolisado. Colocamos 5 g. do material seco a 100-110 °C num balão com condensador de refluxo, adicionamos 30 ml. de HCl (densidade = 1,19) e 500 cc. de H₂O. Deixamos ferver durante 3 horas. Filtramos para um balão graduado neutralizando

antes com NaOH a 10%. Os redutores foram depois determinados em alíquotas pelo método EYNON LANE. Os resultados são dados como glucose.

2.9. A área dos folíolos foi medida sôbre o desenho dos mesmos com auxílio dum planímetro.

Todos os resultados analíticos são expressos com base no material sêco a 100-110°C.

3 — RESULTADOS EXPERIMENTAIS

3.1. Observações.

Os sintomas de carência do enxofre são dos mais lentos a se manifestar (BAHRT e colaboradores, 1944, pág. 156). Isto também foi verificado por nós. Ahamos que no caso presente tal fato foi, em parte, consequência de terem as plantas recebido solução nutritiva completa durante 2 meses aproximadamente e nesse período acumulado uma reserva de enxofre suficiente para os primeiros estágios de privação.

Dezesseis dias após a remoção das mudas para os Er-lenmeyers começaram a aparecer na série sem S os sintomas de carência. As fôlhas mais novas mostraram leve clorose generalizada por todo o limbo, o que contrastava com o verde das fôlhas mais velhas.

Notou-se também que os caules das plantas cultivadas em ausência de S eram mais esguios e mais claros. Em poucos dias a clorose se generalizou por tôdas as fôlhas.

Vinte e um dias depois que as plantas deixaram de receber enxofre na solução notou-se no caule e no pecíolo o aparecimento de coloração roxa distribuída irregularmente.

Foram feitos cortes no limbo e no pecíolo das fôlhas cloróticas, bem como no das fôlhas normais. Ao microscópio observou-se o seguinte :

O pecíolo da fôlha de tomateiro possui, entre a epiderme e o colênquima, um parênquima, reduzido a uma simples camada de células. Apenas em certos trechos ocorrem duas ou mais fiadas de células. O anel parenquimatoso, entretanto, não é contínuo, sendo constituído de arcos, de comprimento variável. Os intervalos existentes entre os arcos são preenchidos pelo colênquima, o qual adere, por sua vez, à epiderme. A camada parenquimatosa do pecíolo das fôlhas das plantas que receberam S é clorofilada, ao passo que a referida camada, no pecíolo das fôlhas sem S, contém antocianina nas suas células. E' por essa razão que o pecíolo se apresenta com manchas roxas, de extensão variável; todavia, nas áreas que se mantém esverdeadas

das, os arcos parenquimatosos exibem cloroplastídios; o limbo das plantas que não receberam S, além de ser ligeiramente mais delgado que o das fôlhas testemunhas, apresenta-se bem clorótico. Seus cloroplastídios, de diversos tamanhos, são em grande parte (principalmente os maiores), despigmentados, reduzindo-se ao estroma. Os menores, entretanto, são de um verde amarelado.

As plantas deficientes em S não apresentaram em seu caule as saliências características dos lugares de crescimento das raízes adventícias comuns no tomateiro.

A seguir, nas fôlhas cloróticas — principalmente nas mais novas — apareceram pontuações escuras de preferência ao longo das nervuras; tais pontuações coalesceram aos poucos, transformando-se em áreas necróticas pardas visíveis tanto na face superior como na inferior dos folíolos. Ao microscópio não se constatou sinal algum de parasitas; foi observado que as nervuras e proximidades eram mais amarelas que o restante do limbo. As áreas necróticas aumentaram aos poucos seu tamanho. Os bordos e a ponta dos folíolos doentes se enrolaram para baixo.

Na série de plantas sem S deu-se o aparecimento de flores, a maioria das quais caiu. Não houve frutificação, ao contrário do que sucedeu com as plantas cultivadas em solução completa.

Foi notado, finalmente, que os brotos dos tomateiros em solução sem S, que apareceram no fim do ensaio, eram muito frágeis e de um amarelo muito claro. As raízes das plantas sem enxofre mostraram-se menos numerosas e mais claras que as demais.

As plantas foram colocadas em vasos de Erlenmeyer em 30-1-50 e deu-se o ensaio por terminado em 13-3-50.

3. 2. Dados numéricos.

3. 2. 1. Fotosíntese. Em consequência da clorose, a função clorofiliana nas plantas com falta de S foi reduzida aproximadamente de 34%. A determinação foi feita em 25-26 de fevereiro.

A. — TRANSLOCAÇÃO e RESPIRAÇÃO

Antes das 24 horas no quarto escuro

Vaso	Tratamento	Pêso de 1 cm ² de fôlha
9	Sol. completa	2,097 mg
12	Sol. completa	2,168 mg
10	Sol. completa	2,024 mg
7	Sol. — S	2,319 mg
12	Sol. — S	2,280 mg
11	Sol. — S	2,113 mg

Após 24 horas no quarto escuro

Vaso	Tratamento	Pêso de 1 cm ² de fôlha	Perda de pêso/cm ² /hora
9	Sol. completa	1,655 mg	0,018 mg
12	Sol. completa	1,814 mg	0,014 mg
10	Sol. completa	1,676 mg	0,014 mg
7	Sol. — S	1,921 mg	0,016 mg
12	Sol. — S	2,111 mg	0,007 mg
11	Sol. — S	2,008 mg	0,004 mg

B. — FOTOSÍNTESE

Após 24 horas no quarto escuro

Vaso	Tratamento	Pêso de 1 cm ² de fôlha
9	Sol. completa	1,843 mg
12	Sol. completa	2,000 mg
10	Sol. completa	1,823 mg
7	Sol. — S	1,981 mg
12	Sol. — S	2,060 mg
11	Sol. — S	2,090 mg

C. Após 5 horas e 30 minutos de exposição à luz

Vaso	Tratamento	Pêso de 1 cm ² de fôlha	Aumento de pêso/cm ² /hora (1)
9	Sol. completa	2,000 mg	0,046 mg
12	Sol. completa	2,157 mg	0,042 mg
10	Sol. completa	1,906 mg	0,029 mg
7	Sol. — S	2,140 mg	0,034 mg
12	Sol. — S	2,291 mg	0,049 mg
11	Sol. — S	2,157 mg	0,016 mg

D. — RESULTADOS FINAIS

Tratamento	Aumento pêso médio/cm ² /hora	Aumento pêso médio/m ² /hora
Sol. completa	0,050 mg	0,500 g
Sol. — S —	0,033 mg	0,330 g

3. 2. 2. Altura dos tomateiros

Vaso	Tratamento	Altura em cms.
1	Sol. completa	72
3	Sol. completa	68
4	Sol. completa	78
5	Sol. completa	76
6	Sol. completa	68
7	Sol. completa	69
8	Sol. completa	62
9	Sol. completa	76
10	Sol. completa	87
12	Sol. completa	80
Média	Sol. completa	73,6
1	Sol. — S	46
3	Sol. — S	30
5	Sol. — S	45
6	Sol. — S	37
7	Sol. — S	55
8	Sol. — S	52
9	Sol. — S	55
10	Sol. — S	53
11	Sol. — S	58
12	Sol. — S	48
Média	Sol. — S	47,9

(1) Considerando-se a translocação e a respiração.

Na análise estatística foram usadas as seguintes fórmulas (BRIEGER, 1937, págs. 40-41, CARVALHO, 1946, págs. 42-44):

para a média $\bar{v} = \frac{\sum v}{n}$, onde v = variáveis e n = número de variáveis;

para a estimativa do erro standard da distribuição

$$s = \sqrt{\frac{\sum (v_1 - \bar{v}_1)^2 + \sum (v_2 - \bar{v}_2)^2}{nf}}$$

onde nf = número de graus de liberdade =

$$(n_1 - 1) + (n_2 - 1) = n_1 + n_2 - 2$$

para a estimativa do erro standard da média $s_{\bar{v}} = \frac{s}{\sqrt{n}}$

para o t - test (comparação das medias)

$$t = \frac{\bar{v}_1 - \bar{v}_2}{s \text{ dif}} = \frac{\bar{v}_1 - \bar{v}_2}{\sqrt{s_{\bar{v}_1}^2 + s_{\bar{v}_2}^2}} = \frac{\bar{v}_1 - \bar{v}_2}{\sigma \sqrt{\frac{2}{n}}} \quad \text{onde } n = n_1 = n_2$$

para a tábua de t , $nf = n_1 + n_2 - 2$

Para a altura dos tomateiros :

$$t = 3,310 \text{ (nf} = 18\text{)}.$$

Com o $t = 3,310$ e $nf = 18$ na tabela dos limites da distribuição de t , encontramos P (= probabilidade de t ser maior que o valor na tabela) menos que 1%; portanto a diferença entre as médias é muito significativa sendo devida à diversidade nos tratamentos.

Em consequência da falta de S houve uma redução de 35% na altura das plantas.

3. 2. 3. Comprimento médio dos internódios :

Vaso	Tratamento	Comprimento médio dos internódios em cms.
1	Sol. completa	6,2
3	Sol. completa	5,4
4	Sol. completa	5,4
5	Sol. completa	5,1
6	Sol. completa	4,8
7	Sol. completa	6,1
8	Sol. completa	4,7
9	Sol. completa	6,0
10	Sol. completa	6,7
12	Sol. completa	6,2
Média	Sol. completa	5,6
1	Sol. — S	5,4
3	Sol. — S	4,6
5	Sol. — S	5,1
6	Sol. — S	5,4
7	Sol. — S	5,4
8	Sol. — S	5,7
9	Sol. — S	4,0
10	Sol. — S	6,1
11	Sol. — S	7,0
12	Sol. — S	5,3
Média	Sol. — S	5,4

Em consequência da falta de S houve uma redução de 4,6% no comprimento médio dos internódios.

Para o comprimento médio dos internódios dos tomateiros:

$$t = 0,466$$

Com $t = 0,466$ e $nf = 18$, P é $> 50\%$ portanto a diferença no comprimento médio dos internódios deve ser atribuída ao acaso.

3. 2. 4. Número dos internódios :

Vaso	Tratamento	Número de internódios
1	Sol. completa	11
3	Sol. completa	11
4	Sol. completa	13
5	Sol. completa	14
6	Sol. completa	13
7	Sol. completa	11
8	Sol. completa	13
9	Sol. completa	12
10	Sol. completa	12
12	Sol. completa	12
Média	Sol. completa	12,2
1	Sol. — S	7
3	Sol. — S	7
5	Sol. — S	8
6	Sol. — S	6
7	Sol. — S	9
8	Sol. — S	9
9	Sol. — S	13
10	Sol. — S	9
11	Sol. — S	9
12	Sol. — S	8
Média	Sol. — S	8,5

Para o número dos internódios :

$$t = 5,417.$$

Para $t = 5,417$ e $nf = 18$, $P < 0,1\%$ e portanto a diferença entre as médias é altamente significativa.

Em consequência da falta de S houve uma redução de 35,3% no número de internódios.

3. 2. 5. Diâmetro dos internódios :

Vaso	Tratamento	Diâmetro dos internódios em mm.
1	Sol. completa	5,5
4	Sol. completa	5,7
5	Sol. completa	5,5
7	Sol. completa	5,1
8	Sol. completa	5,8
Média	Sol. completa	5,5
5	Sol. — S	4,5
7	Sol. — S	5,0
9	Sol. — S	4,4
10	Sol. — S	5,0
11	Sol. — S	5,1
Média	Sol. — S	4,8

Temos $t = 2,333$.

Para $t = 2,333$ e $nf = 8$, $P < 5\%$; portanto a diferença no diâmetro médio dos internódios é significativa.

Em consequência da falta de S houve uma redução de 12,8% no diâmetro dos internódios.

3. 2. 6. Número de fôlhas :

Vaso	Tratamento	Número de fôlhas
1	Sol. completa	19
4	Sol. completa	20
5	Sol. completa	20
7	Sol. completa	17
8	Sol. completa	17
Média	Sol. completa	18,6
5	Sol. — S	10
7	Sol. — S	13
9	Sol. — S	17
10	Sol. — S	11
11	Sol. — S	10
Média	Sol. — S	12,2

Encontramos $t = 4,419$.

Para este valor de t e $nf = 8$, $0,1\% < P < 1\%$; a diferença entre as médias é muito significativa.

Em consequência da falta de S houve uma redução de 34,5% no n. de fôlhas.

3. 2. 7. Número de ladrões :

Vaso	Tratamento	Número de ladrões
9	Sol. — S	1
1	Sol. completa	2
4	Sol. completa	1
5	Sol. completa	1
7	Sol. completa	1
8	Sol. completa	2

Em consequência da falta de S houve uma redução de 85,8 no número de ladrões.

3. 2. 8. Raiz primária :

Vaso	Tratamento	Raiz primária Comprimento em cm.
1	Sol. completa	20,0
4	Sol. completa	17,0
5	Sol. completa	18,5
7	Sol. completa	22,0
8	Sol. completa	22,0
Média	Sol. completa	19,9
5	Sol. — S	13,0
7	Sol. — S	19,0
9	Sol. — S	11,0
10	Sol. — S	16,5
11	Sol. — S	13,0
Média	Sol. — S	14,5

Temos $t = 3,114$.

Para êste valor de t e $nf = 8$, $1\% < P < 5\%$; a diferença é muito significativa.

Em consequência da falta de S houve uma redução de 27,2% no comprimento da raiz primária.

3. 2. 9. Raízes secundárias :

Vaso	Tratamento	Raízes secundárias Comprimento em cm.
1	Sol. completa	14,5
4	Sol. completa	14,0
5	Sol. completa	12,5
7	Sol. completa	13,5
8	Sol. completa	12,0
Média	Sol. completa	13,3
5	Sol. — S	16
7	Sol. — S	16,5
9	Sol. — S	21
10	Sol. — S	21
11	Sol. — S	19,5
Média	Sol. — S	18,8

Temos $t = 4,548$.

Para êste valor de t e $nf = 8$, $0,01\% < P < 1\%$; a diferença é muito significativa.

Em consequência da falta de S houve um aumento de 70,7% no comprimento das raízes secundárias.

3. 2. 10. Área foliar :

Tratamento	Área média dos folíolos — cm ²
Solução completa	13,51
Solução — S	9,76

Em consequência da falta de S houve uma redução de 27,8% na área dos folíolos.

3. 2.11. Matéria sêca a 100-110°C :

Tratamento	Parte da planta	Pêso em grama
Sol. completa	Fôlhas novas	30,4750
Sol. completa	Fôlhas velhas	9,7750
Sol. completa	Fôlhas não classificadas	3,1056
Sol. completa	Pecíolos novos	11,0050
Sol. completa	Pecíolos velhos	3,5400
Sol. completa	Caules	45,7000
Sol. completa	Raízes	17,9500
Total		121,5506
Sol. — S	Fôlhas novas	7,0500
Sol. — S	Fôlhas velhas	4,6600
Sol. — S	Fôlhas não classificadas	2,0170
Sol. — S	Pecíolos novos	1,2980
Sol. — S	Pecíolos velhos	1,7450
Sol. — S	Caules	17,2050
Sol. — S	Raízes	7,5500
Total		41,5250

Em consequência da falta de S houve uma redução de 66,2% na matéria sêca

3. 2.12. Distribuição do S na planta :

Tratamento	Parte da planta	S%
Sol. completa	Fôlhas novas	0,761
Sol. completa	Fôlhas velhas	1,238
Sol. completa	Caule	0,175
Sol. completa	Raízes	0,444
Sol. — S	Fôlhas novas	0,164
Sol. — S	Fôlhas velhas	0,564
Sol. — S	Caule	0,106
Sol. — S	Raízes	0,283

O S nas fôlhas novas das plantas cultivadas na solução — S representa 22% do enxofre das fôlhas, enquanto o S nas fôlhas novas das plantas cultivadas em solução completa é 38% do enxofre contido na totalidade das fôlhas.

3. 2. 13. Distribuição do fósforo na planta :

Tratamento	Parte da planta	P% mat. sêco 100-110°C
Sol. completa	Fôlhas novas	0,234
Sol. completa	Fôlhas velhas	0,194
Sol. completa	Caule	0,186
Sol. completa	Raízes	0,336
Sol. — S	Fôlhas novas	0,324
Sol. — S	Fôlhas velhas	0,254
Sol. — S	Caule	0,246
Sol. — S	Raízes	0,286

3. 2. 14 Nitrogênio :

Tratamento	Formas de nitrogênio	N%
Sol. completa	Orgânico, amoniacal e nítrico	2,8
Sol. completa	Orgânico e amoniacal	2,8
Sol. — S	Orgânico, amoniacal e nítrico	3,08
Sol. — S	Orgânico e amoniacal	2,8

3. 2. 15. Matéria graxa :

Tratamento	Mat. graxa % mat. sêco 100-110°C
Solução completa	4,72
Solução — S	2,68

3. 2. 16 Cinzas :

Tratamento	Cinzas % mat. sêco 100-110°C
Solução completa	19,0
Solução — S	10,5

3. 2. 17. Açúcares totais fermenticíveis e amido hidrolisado:

Tratamento	% como glucose
Solução completa	9,86
Solução — S	7,10

A redução foi de 28%.

3. 2. 18. Fibra crúa :

Tratamento	% sôbre mat. sêco 100-110°C
Solução completa	15,3
Solução — S	20,0

4 — DISCUSSÃO

4. 1. O sintoma mais nítido de carência de enxofre no tomateiro é a severa clorose que tem lugar. Ficou escrito atrás que o amarelecimento surge a princípio nas folhas mais novas: foi sugerido por nós — e depois as análises confirmaram — que isso se deve a uma imobilidade do elemento nas folhas mais velhas; em 3. 2. 12. vemos que para a série sem S as folhas possuem 22% do S total das folhas enquanto nas plantas recebendo solução completa, as folhas jovens contêm 38%; uma diferença dessa ordem é suficiente para justificar a afirmação.

Não temos elementos para discutir si a clorose diz respeito tanto à clorofila *a* quanto à clorofila *b* ou si afeta diversamente a formação desses pigmentos.

4. 2. Diretamente ligada à clorose, falta de clorofila, está a redução na formação dos carboidratos evidenciada através da aplicação do método do peso seco de SACHS para a medida da fotossíntese. Nos seus magistrais estudos sobre a relação entre fotossíntese e teor de clorofila WILLSTATTER e STOLL (1918, pág. 111) apresentaram o "número fotosintético" ("Assimilationszahl") para índice dessa relação. O número fotosintético é o número de gramas de CO₂ absorvidas por hora por grama de clorofila. Aqueles dois investigadores estudaram a relação entre a quantidade de clorofila e a fotossíntese em variedades de folhas verdes e de folhas amarelas da mesma espécie. As folhas foram expostas a forte iluminação numa atmosfera com 5 por cento de CO₂ e a 25°C.

Espécie	Variedade	Clorofila em 10 g de folhas frescas mg	CO ₂ absorvido por hora em mg		Número fotosintético
			por 10 g de tecido foliar	por dm ² de superfície foliar	
Olmo	Amarelo	16,2	111	21	6,9
Olmo	Verde	1,2	98	24	82
Sabuguei- ro europeu	Verde	22,2	146	34	6,6
Sabuguei- ro europeu	Amarelo	0,81	97	21	120

Como vemos, embora não exista uma proporcionalidade muito forte entre quantidade de clorofila e gramas de CO₂ absorvidas na unidade de tempo, esta é uma função daquela. Assim se explica a redução que medimos na fotossíntese como con-

sequência natural da clorose. Entretanto, esta nos parece uma demonstração pouco convincente; apresentamos outra hipótese para explicar a diminuição na assimilação clorofiliana: SMITH (1940) sugeriu que as diferenças em propriedades entre a clorofila dissolvida nos solventes orgânicos e o pigmento verde tal como existe nas folhas podem ser explicadas admitindo-se que a clorofila das folhas esteja em combinação com proteínas. As determinações da clorofila (espectrofotometricamente) e do nitrogênio (métodos usuais) em espinafre e *Aspidistra* mostram uma relação constante de 16 partes de clorofila para 100 partes de proteína. Ora, o enxofre é necessário para a formação das proteínas, é possível, sendo provável, que a síntese da proteína normalmente associada com as clorofilas tenha sofrido quebra de continuidade o que tornou a clorofila ineficaz para as reações da fotossíntese; a redução na quantidade de cloroplastes em si não é suficiente — em vista dos números na tabela de WILLS-TATTER e STOLL — para explicar a sensível redução na quantidade de hidratos de carbono produzidos.

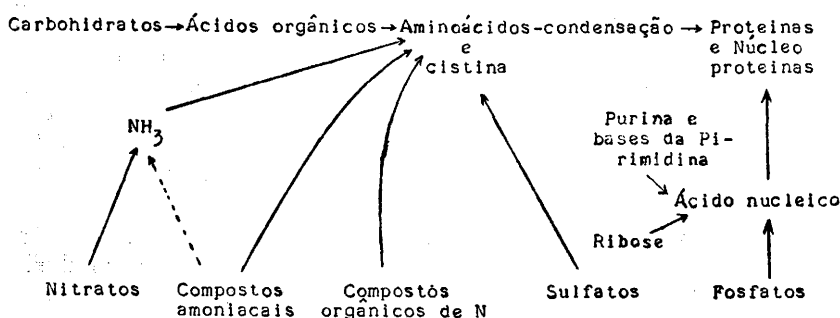
4.3. Considerando-se os carboidratos representados pela quantidade de fibra crua, podemos incluir as plantas em deficiência de S na classe IV da classificação de KRAUS e KRAYBILL (1918) baseada nos valores que toma a relação carboidrato/N em diferentes condições metabólicas. De fato, apesar do teor mais alto de N encontrado nas plantas sem S em relação às normais, a proporção de carboidratos é tal que faz subir aquela relação.

4.4. Atribuímos a necrose dos folíolos a uma consequência natural da clorose.

4.5. Dum modo geral os efeitos qualitativos da falta de N no tomateiro são muito semelhantes aos da falta de enxofre (WALLACE, 1944, pág. 33; MC MURTREY, Jr., 1948, pág. 268): folhas verde claro; as inferiores se tornam amarelas e secam; as nervuras amarelecem e depois ficam roxo escuras; raízes atrofiadas e marrons; os botões amarelecem e caem. Coisa semelhante foi verificada por CHAPMAN e BROWN (1941 b) em citrus; esses autores acharam, porém, que ao contrário das folhas de plantas com fome de N, as com falta de S têm uma quantidade maior de N que as folhas normais; este é um método de laboratório para diferenciar os dois sintomas. No nosso caso mostramos como a planta toda em carência de S possui um teor mais alto de N. Sugerimos, entretanto, que para o tomateiro a distinção sintomatológica seja baseada: a) no desenvolvimento da antocianina que se dá antes que as folhas sequem; b) na ausência da frutificação a qual ocorre no caso da carên-

cia de N mostrando-se os frutos pequenos, firmes, dum verde pálido até à maturação quando se tornam brilhantemente coloridos; c) no comprimento exagerado das raízes secundárias.

4. 6. O papel essencial do enxofre para a vida vegetal se prende ao fato de que êsse elemento, através do aminoácido cistina entra na constituição das proteínas; uma carência de enxofre retarda e impede o processo que leva à síntese das proteínas. MEYER e ANDERSON (1944, pág. 445) indicam a síntese da molécula protéica através do seguinte diagrama :



O seguinte esquema, mostrando como o enxofre da forma altamente oxidada de SO_4^- para a forma reduzida HS^- em que se acha nas proteínas, completa o anterior :

$SO_4^- \longrightarrow HS^-$; $HS^- + NH_3 + \text{fonte de carbono} \longrightarrow$
cistina; cistina + outros aminoácidos proteínas.

Uma quebra no gráfico da formação de proteínas na parte referente ao enxofre traz como consequências: a) um acúmulo de NO_3^- cuja redução não se dá uma vez que as proteínas têm sua síntese impedida; b) um acúmulo relativo, senão absoluto, de certos carboidratos que não são empregados na formação da molécula protéica; c) uma diminuição no desenvolvimento da planta, como verificamos através das medições feitas, porque o vegetal, em grande parte é proteína. Em 3. 2.14. podemos observar que 0,28% do N (representando 9% do N total) na série — S está em forma nítrica. Os dados em 3. 2. 17. si comparados com os demais informam que há nas plantas em deficiência de enxofre um acúmulo relativo dos carboidratos determinados.

4. 7. Segundo WARBURG, citado por BOTTINI (1946, pág. 420), o enxofre acelera a formação da matéria graxa: uma demonstração indireta disso pode ser tirada de 3. 2. 15 onde se

vê que nas plantas — S a quantidade de corpos graxos é muito menor que no contrôlo.

4. 8. A maior porção de fibra crúa encontrada nas plantas deficientes em S explica porque tais plantas são mais lenhosas, mais duras.

4. 9. E' interessante comparar os dados sôbre a distribuição do fósforo com os do enxofre : na série — S as fôlhas mais velhas acusaram um teor mais alto de enxofre ao passo que o P se localiza de preferência nas fôlhas mais novas. Isto indica, aparentemente, uma mobilidade do fósforo dos órgãos mais velhos para os mais novos. Aliás, sabe-se que os sintomas de carência de P, ao contrário daqueles da falta de S, surgem no início nas fôlhas mais velhas. Note-se ainda como as plantas deficientes em enxofre possuem mais fósforo que as normais. Os dados sôbre a distribuição do S e do P concordam com os correspondentes verificados por CHAPMAN e BROWN (1941 a, b) em citrus.

4. 10. Sôbre o desenvolvimento dos pigmentos de antocianina notado no caule e nos pecíolos das plantas com falta de S temos a dizer que existe uma certa relação entre antocianina e carboidratos nos tecidos vegetais (MEYER and ANDERSON, 1944, pág. 383). Lê-se em BLANK (1947): "Anthocyanin formation as a result of foodstuff deficiency. Plants which have a foodstuff deficiency often show increased anthocyanin formation. STEINECKE (516) found a large quantity of anthocyanin in *Lathyrus* and *Viola* species growing on sand dunes particularly poor in foodstuffs. Sugar beets, as revealed in extensive research material (264), often show increased formation of red or violet pigments during deficiency conditions. Lettuce shows the same tendency (541, 586). Tomato is very sensitive to phosphorus deficiency (33); when this nutritive element is deficient, the lower side of cotyledons and foliage leaves show an especially high content in anthocyanin. Calcium deficiency can also be the cause of an increase in pigment formation (317). BERTHOLD (28) states, together with BOYSEN JENSEN (36), that maize reacts to foodstuff deprival by a stronger formation of anthocyanins. GASSNER and STRAIB (124) have investigated the formation of anthocyanin in young barley plants with deficiency of phosphorus, potassium and nitrogen. *They are of the opinion that increase in pigment formation may be explained quite naturally as a result of the amount of available carbohydrates*". (O grifo é nosso). No nosso caso vimos que nas plantas com falta de S houve um acúmulo relativo de certos hidratos de carbono : daí decorreria a formação dos pig-

mentos de antocianina cuja morfologia e aspecto histológico descrevemos anteriormente.

4. 11. A redução na altura dos tomateiros — de acôrdo com a análise estatística dos dados — foi devida à diminuição no número dos internódios e não à do comprimento dos mesmos.

4. 12. Finalmente, o fracasso na floração e a ausência completa de frutificação nos tomateiros sem S são, pensamos, os efeitos mais sérios do ponto de vista econômico porque afetam diretamente a produção.

A Utilização do Enxofre Orgânico pelo Tomateiro

(*Lycopersicum esculentum*)

1 — INTRODUÇÃO

1. 1. Revisão da literatura.

A literatura a respeito da utilização do enxofre pelas plantas superiores se refere em geral à absorção do SO₂ (gás) (ALWAY et al., 1937; FRIED, 1948, citado por BERTRAMSON et al., 1950; HARRISON et al., 1944; SETTERSTROM et al., 1938; SWAIN and JOHNSON, 1936; THOMAS and HILL, 1937; THOMAS et al., 1934,1944), do SO₄-- (BOTTINI, 1946, págs. 418-421; HART and TOTTINGHAM, 1915; MILLER, 1938, pág. 325; MOHR, 1948; WALLACE et al., 1949), de sulfitos e tiosulfatos (THALAU, 1913). "Em vista disso, planejamos estudar a absorção do enxofre orgânico na forma de cisteína. Só depois do ensaio concluído é que tomamos conhecimento do trabalho de WOOD (1939) através duma referência feita numa publicação posterior (WOOD, 1942) no qual foi verificada a utilização da cistina pelas plantas. Contudo sôbre a absorção da cisteína só se conhecem, presentemente, trabalhos realizados com fungos (STEINBERG, 1941; SUGATA and KOCH, 1926)". O que está entre parêntesis foi escrito por nós numa comunicação prévia (SACCÁ e MALAVOLTA, 1950) sôbre o presente assunto; temos, entretanto, que modificar nossa afirmação porque o número de setembro de 1950 de Soil Science que nos chegou às mãos depois do aparecimento da nota prévia mencionada, traz um artigo interessante de GHOSH e BURRIS de que trataremos em seguida. Êsses autores (GHOSH and BURRIS, 1950) estudaram a utilização duma longa série de aminoácidos pelo tomateiro; as plantinhas foram cultivadas em garrafas de leite

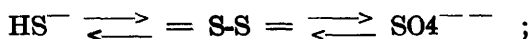
em condições asépticas; foi-lhes fornecido um substrato de areia pura e uma solução contendo K_2SO_4 , $MgSO_4$, $Ca(H_2PO_4)_2$, $CaSO_4$ e $FeSO_4$. Os seedlings foram transferidos para as garrafas quando tinham 10 mm. de comprimento e aí deixados durante 6 semanas. O pêso sêco por planta que recebeu cisteína foi de $11,7 \pm 0,83$ mg., enquanto o da testemunha que recebeu sulfato de amonio como fonte de nitrogênio, $10,1 \pm 1,19$; o teor de N total por planta no primeiro caso foi $0,343 \pm 0,010$ mg. e para o segundo caso, testemunha, $0,513 \pm 0,036$ mg..

Julgamos oportuno repetir aqui a referência feita por WOOD, bem como outra do mesmo autor, que se encontra no mesmo trabalho citado. São as seguintes: "Sulphur enters the plant as SO_4 ion" (obra mencionada, pág. 2) e pouco depois: "cystine supplied to freely manured plants, caused an increase in SO_4-S but no change in protein-S or in cystine" (pág. 3). — Surge então a pergunta: WOOD supõe que enxofre orgânico requer uma mineralização prévia antes de penetrar nos tecidos da planta? Os nossos resultados indicam o contrário, como se verá mais adiante.

1.2. O metabolismo do enxofre nas plantas.

Duma maneira muito esquemática, BOTTINI (1946, pág. 418) explica o comportamento do enxofre na planta: "o enxofre penetra no vegetal na forma altamente oxidada de iônio SO_4^- , sendo depois reduzido a S^- (como existe na cisteína, cistina e metionina)"; o HS^- se combina com NH_3 e uma fonte de carbono, provavelmente produtos do desdobramento de glúcídeos, para formar os aminoácidos que contêm S; êstes se condensam com outros aminoácidos para formar a molécula protéica (WOOD, 1942, pág. 3) o que ocorre principalmente nas fôlhas (BARTON-WRIGHT, 1933, pág. 114); a formação dos aminoácidos pode se dar, conforme a planta considerada, nas raízes menores (macieira, aspargo e certas relvas) ou nos órgãos aéreos (ervilha, soja, tomateiro) (NIGHTINGALE, 1937)

O grupo sulfidrílico, na planta, pode sofrer transformações deste tipo:



funciona portanto como doador de H ou receptor de O, ou seja, como um sistema de oxi-redução, devendo por causa disso desempenhar funções importantes para a vida nos processos res-

piratórios e na ativação dos fermentos (MOTHES und SPECHT, 1934).

O íon SO_4 é absorvido muito mais lentamente que outros íons. O sulfato diminui a intensidade de absorção dos cátions associados; assim, o potássio é absorvido muito mais rapidamente do nitrato ou do cloreto do que do sulfato (HOAGLAND, 1923). De fato, como se sabe, (RABER, 1920) os diferentes aniônios têm efeitos diversos sobre a permeabilidade da membrana celular. Quando presentes em concentrações equimoleculares a ordem crescente da ação dos diferentes aniônios sobre a permeabilidade é:

citrato $> PO_4 >$ tartrato $> SO_4$ e acetato $> Cl >$ $NO_3 >$ Br $>$ I $>$ CNS.

As duas séries seguem de perto a ordem liotrópica dada para os aniônios. A facilidade de penetração dos aniônios nas células vegetais obedece então a ordem inversa e, portanto, o íon SO_4 é na primeira série, o de penetração mais difícil. Concorrendo com as observações de HOAGLAND e a série de RABER estão os estudos quantitativos de LUNDEGARDH e BUSRSTROM (1933) segundo os quais a assimilação de um íon SO_4 através dos pêlos radiculares exige uma quantidade de energia correspondente à ativação de 24 átomos de O (ou seja, o dobro do número de moléculas de CO_2 que se desprendem); já para a entrada de um íon NO_3 — em idênticas condições basta uma quantidade de energia 6 vezes menor. M. VAN EIJK, citado por WEEVERS (1949, pág. 81) trabalhando com *Aster tripolium*, uma halófita, achou valores bem menores: 0,108 — 0,56 moléculas de CO_2 para um íon Cl e 0,32 — 1,0 para um de SO_4 —). Contudo, para a redução de um íon HSO_4 — se requer menos do tipo de energia necessária para a redução de um íon NO_3 — (COOPER, 1950).

Como vemos, a penetração do SO_4 nos tecidos vegetais e as quantidades de energia envolvidas no processo já estão bem estudadas. O mesmo não se dá, entretanto, para a absorção da cisteína, o que é geral, aliás, para os não eletrólitos; como os aminoácidos são compostos polares, sua penetração através das membranas citoplasmáticas se dá lentamente devendo ser necessária, portanto, uma quantidade de energia respiratória relativamente grande (MEYER and ANDERSON, 1944, pág. 122).

2 — MATERIAL E MÉTODOS

Cinco mudas uniformes de tomateiro da variedade Santa Cruz, depois de terem recebido durante um mês e meio (a contar da germinação) solução completa de HOAGLAND e ARNON (1939) no seu substrato de areia lavada, foram transplantadas para vasos de Erlenmeyer pintados de preto e depois de amarelo claro, de 1 litro de capacidade onde lhes foi fornecida a mesma solução à qual, entretanto, faltava SO_4^{--} . Outro grupo de cinco mudas foi tratado da mesma maneira recebendo a solução incompleta e mais 200 miligramas de cisteína (Paul Lewis Laboratories, Milwaukee, U.S.A.) por planta e por semana. A quantidade de cisteína foi calculada de modo a fornecer às plantas a mesma quantidade de S elementar garantida pela solução completa de HOAGLAND e ARNON. Uma série de cinco mudas obtidas nas mesmas condições passou a receber a solução completa mencionada enquanto um último grupo, além de tal solução, recebia 100 mg. de cisteína por planta por semana.

O ensaio foi conduzido na casa de vegetação ficando as plantas sôbre vagonetes onde tinham sua posição relativa mudada periódicamente.

Para a análise química utilizamo-nos dos mesmos métodos usados para as determinações nas culturas do Estado de São Paulo.

3 — RESULTADOS

3.1. Observações.

Duas semanas depois do transplante começaram a aparecer na série de plantas sem enxofre os sintomas característicos da carência desse elemento descritos em trabalho anterior (MALAVOLTA, 1950) : clorose nas fôlhas mais novas e a seguir em todas as fôlhas; desenvolvimento de antocianina abaixo da epiderme do caule e do pecíolo; necrose e enrolamento dos folíolos; alongamento das raízes secundárias. (Ver. figuras).

E' interessante notar que uma leve clorose de ferro (combatida pincelando citrato férrico a 0,5% nos folíolos afetados) observada geralmente logo após o transplante, mesmo nas plantas cultivadas em solução completa, não foi registrada no tratamento com cisteína.

Fizemos a caracterização da côr dos folíolos e pecíolos das duas séries de plantas (MAERZ e PAUL, 1930) como se segue:

QUADRO XXI

Tratamento	Parte da planta	Plancha	Linha	Coluna	Nome	Página
sem S	folíolo	21	2	L	Moss Gr +	65
sem S	pectolo	45	1	J	Heather	133
sem S + Cisteína	folíolo	31	10	H	Marine green	85
sem S + Cisteína	folíolo	26	9	A	não det.	75

3. 2. Dados numéricos. 3. 2.1. Medições.

O quadro seguinte permite acompanhar o crescimento em altura das plantas nos diversos tratamentos. As medições feitas, semanalmente, foram iniciadas duas semanas após o transplante das mudas para os Erlenmeyers.

QUADRO XXII

Altura das plantas em centímetros
Plantas com

N. do Vaso	Tratamento	Altura das plantas em centímetros					
		8 semanas	9 semanas	10 semanas	11 semanas	12 semanas	13 semanas
1	Sol.	46,0	50,0	54,0	56,0	—	—
2	Sol.	57,0	60,0	64,0	66,0	—	—
3	Sol.	53,0	58,0	59,0	61,0	—	—
4	Sol.	45,0	46,0	53,0	52,0	—	—
5	Sol.	43,0	48,0	57,0	54,0	—	—
Média	Sol.	48,8	52,4	57,4	57,6	—	—
6	Sol. + Cist.	37,0	46,0	60,0	71,0	—	—
7	Sol. + Cist.	41,0	51,0	69,0	80,0	—	—
8	Sol. + Cist.	44,0	52,0	70,0	79,0	—	—
9	Sol. + Cist.	46,0	61,0	87,0	100,0	116,0	137,0
10	Sol. + Cist.	47,0	59,0	82,0	92,0	115,0	130,0
Média	Sol. + Cist.	43,0	53,8	73,6	84,4	115,5	133,5
12	Sol. + S	49,0	65,0	87,0	99,0	115,0	132,0
11	Sol. + S	56,0	76,0	85,0	94,0	113,0	131,0
13	Sol. + S	67,0	95,0	121,0	132,0	145,0	148,0
14	Sol. + S	52,0	73,0	92,0	106,0	118,0	136,0
15	Sol. + S	53,0	68,0	93,0	108,0	121,0	140,0
Média	Sol. + S	57,4	75,4	95,6	107,8	122,4	137,4
16	Sol. + S + Cist.	70,0	85,0	100,0	115,0	135,0	140,0
17	Sol. + S + Cist.	72,0	92,0	108,0	128,0	145,0	163,0
18	Sol. + S + Cist.	51,0	74,0	100,0	119,0	130,0	149,0
19	Sol. + S + Cist.	61,0	82,0	112,0	134,0	154,0	179,0
20	Sol. + S + Cist.	51,0	72,0	98,0	115,0	138,0	156,0
Média	Sol. + S + Cist.	61,0	81,0	103,6	122,2	140,4	157,4

Na 9a. e 10a. semanas deu-se o aparecimento das flores de maneira mais ou menos uniforme em todos os vasos. Duas semanas mais tarde, as plantas do tratamento — S perderam as suas flores razão por que foram retiradas do ensaio, pesadas e preparadas para análise. Para ter resultados analíticos comparáveis fizemos o mesmo com as três plantas mais homogêneas do tratamento — S + cisteína; continuamos o ensaio com duas plantas apenas — a fim de verificar si a frutificação se dava normalmente, uma vez que o desenvolvimento vegetativo havia sido normal.

Na 16a. semana consideramos o ensaio terminado. No quadro XXIII estão resumidas as últimas medições, inclusive o peso dos frutos. Os dados referentes à série — S bem como aqueles relativos aos três primeiros vasos do tratamento — S + cisteína foram obtidos, como já dissemos, na 11a. semana.

3. 2. 2. Análise química. Fizemos determinações de nitrogênio, fósforo e enxofre apenas nas plantas colhidas na 11a. semana. Os resultados foram os seguintes :

Tratamento	S total	N%	P%
— S	0,082	2,954	0,667
— S + cisteína	0,102	3,416	0,481

4 — RESUMO E DISCUSSÃO

Cinco mudas uniformes de tomateiro da variedade Santa Cruz foram cultivadas em vasos de Erlenmeyer de 1 litro recebendo a solução de HOAGLAND e ARNON (1939) sem enxofre e outro grupo foi cultivado do mesmo modo, recebendo, porém, 250 mg. de cisteína por planta e por semana. Fizeram ainda parte do experimento cinco mudas recebendo solução mineral completa e outras cinco alimentadas com solução completa mais 100 mg. de cisteína.

Ainda que a cisteína possa sofrer oxidação atmosférica dando cistina (KARRER, 1946, pág. 275) e ambos êsses aminoácidos sejam suscetíveis de, por agentes diversos, apresentar transformações cujos produtos finais são S elementar e SO₄ (STAR-

QUADRO XXIII

Vaso N. do	Tratamento	Altura das plantas cm.	Peso verde g.	Peso dos frutos g.	Número de fólias	Número de internódios	Comprimen- to médio dos internódios mm.	Diâmetro médio dos internódios mm.	Comprimento das raízes cm.	
									Primárias	Secundárias
1	Sol. —	56,0	31,10	—	10	9	53	5,3	12	16
2	Sol. —	66,0	44,40	—	12	12	55	5,7	10	15
3	Sol. —	61,0	38,10	—	11	11	53	5,4	13	16
4	Sol. —	52,0	38,15	—	12	11	47	5,3	10	13
5	Sol. —	54,0	29,60	—	11	12	43	4,9	10	15
Média	Sol. —	57,6	36,27	—	11	11	50	5,3	11	15
6	Sol. —	71,0	59,10	—	13	12	61	5,4	12	10
7	Sol. —	80,0	62,10	—	14	15	56	5,5	10	9
8	Sol. —	79,0	40,10	—	15	13	56	5,0	10	9
9	Sol. —	145,0	328,00	295,0	—	—	—	—	—	—
10	Sol. —	140,0	303,00	180,0	—	—	—	—	—	—
Média	Sol. —	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11	Sol. —	145,0	222,00	344,0	—	—	—	—	—	—
12	Sol. —	150,0	237,00	280,0	—	—	—	—	—	—
13	Sol. —	158,0	252,00	218,0	—	—	—	—	—	—
14	Sol. —	155,0	240,00	270,0	—	—	—	—	—	—
15	Sol. —	147,0	220,00	250,0	—	—	—	—	—	—
Média	Sol. —	151,0	234,20	272,4	—	—	—	—	—	—
16	Sol. —	155,0	329,00	270,0	—	—	—	—	—	—
17	Sol. —	170,0	270,00	370,0	—	—	—	—	—	—
18	Sol. —	157,0	310,00	250,0	—	—	—	—	—	—
19	Sol. —	202,0	320,00	369,0	—	—	—	—	—	—
20	Sol. —	157,0	240,00	230,0	—	—	—	—	—	—

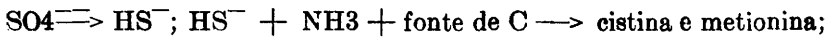
KEY, 1950), não foi constatada a presença de nenhum desses corpos nos vasos durante a experiência.

Os sintomas de carência que apareceram na primeira série de plantas — as que não receberam nenhum enxofre na solução depois do transplante — estiveram de acôrdo com os descritos num trabalho anterior (MALAVOLTA, 1950): severa clorose das fôlhas, pigmentação roxa de antocianina no caule e pecíolos (ver figura) e desenvolvimento exagerado das raízes secundárias. O segundo grupo de plantas — que recebeu apenas enxofre orgânico — teve aparência completamente normal. Floresceu e frutificou tão bem quanto as plantas das duas últimas séries ao passo que os tomateiros — S perderam todas as suas flores. Considerando-se somente as plantas sem S e aquelas — S + cisteína, podemos resumir as medições feitas da seguinte maneira: altura — a série menos S, relativamente às plantas menos S + cisteína mostraram uma redução de 20%; pêso verde-redução de 35%; comprimento médio dos internódios — redução de 18%; diâmetro médio dos internódios — redução de 2%; número de fôlhas — redução de 16%; comprimento das raízes secundárias — aumento de 43%. Ainda com relação à série — S e à série — S + cisteína, a análise química mostrou os seguintes resultados, respectivamente: enxofre — 0,082 e 0,102%; nitrogênio — 2,954 e 3,416%; fósforo — 0,667 e 0,481. Atribuimos a pequena diferença do teor em S às seguintes razões: a solução empregada inicialmente é muito rica em enxofre; como vimos, a penetração do enxofre é lenta; a coleta do material para análise foi feita num prazo relativamente curto. Embora as plantas com carência de enxofre possuam mais nitrogênio que as normais, (MALAVOLTA, 1950; THOMAS et al., 1950) no presente caso tal não se dá; achamos que isso é devido à quantidade suplementar de N representada pelo aminoácido o que é mais uma evidência mostrando a sua penetração nos tecidos. Convem notar que no ensaio de GHOSH e BURRIS as plantinhas que tiveram a cisteína como fonte de nitrogênio apresentaram menor quantidade desse elemento que as testemunhas. Os dados para o fósforo concordam com os encontrados em outro trabalho (MALAVOLTA, 1950) onde se verificou nas plantas com falta de S uma quantidade maior de P que nas testemunhas.

Nas duas últimas séries de plantas, isto é, as que receberam solução completa e solução completa + cisteína notou-se que as últimas mostraram maior desenvolvimento vegetativo

e maior produção. Contudo, como nos dois grupos, a variação individual é acentuada, não fizemos a análise estatística dos dados.

As observações aqui relatadas e os dados anexos, o comportamento e a aparência das plantas do ensaio sugerem, pensamos, a utilização direta do enxofre orgânico sem oxidação prévia. Assim, o esquema comumente aceito para a utilização do enxofre pelas plantas,



cistina + outros aminoácidos \longrightarrow proteína
 possivelmente não exprime uma condição obrigatória.

TERCEIRA PARTE

CONCLUSÕES GERAIS

1. Determinando-se sulfatos solúveis em cloreto de amônio 2N em 24 amostras de solos do Estado de São Paulo, as análises mostraram que o teor de sulfatos varia de 0,0013 g. de solo (camada *b* dum terra roxa legítima) até um máximo de 0,007 g. de S (camada *a* dum solo de baixadas).

As determinações do enxofre total em 56 amostras de solos do Estado de São Paulo pelo método de fusão oxidante com carbonato e nitrato de sódio revelaram um teor mínimo de 0,007 g. de S/100 g. de terra (camada *c* de solo do devoniano, camada *c* dum solo do tipo glacial arenoso, camada *b* de um solo do glacial argiloso) até 0,096 g. de S/100 g. (camada *b* de um solo do arqueano).

O número de análises feitas sendo pequeno não dá informações muito conclusivas sôbre a distribuição do S nos perfis considerados.

2. Em condições de laboratório, num composto de terra fresca, enxofre e apatita, constatou-se depois de 3 meses de incubação: abaixamento no pH de 6,30 a 3,23; aumento de 271,1% na solubilidade em ácido cítrico a 2% do P205 da apatita.

O tremoceiro cultivado em terra adubada com enxofre e apatita mostrou pêsos verde e sêco maiores que as testemunhas, sendo os resultados estatisticamente significantes no limite de 5% de probabilidades. Notou-se, porém, influência bem definida do composto S + apatita na formação dos nódulos, que nas plantas assim adubadas apresentavam um pêso 468,0 por cento mais que nas testemunhas.

3. Foram feitas aproximadamente 500 determinações de S, N e P em 35 espécies de plantas cultivadas no Estado de São Paulo. Verificou-se grande variação desses elementos nos vegetais analisados. Dum modo geral as folhas possuem mais enxofre que o caule e êste mais que as raízes. O teor mais baixo de S foi encontrado no conjunto raízes e caule do guar —

0,019% — e o mais alto, nas folhas de couve — 2,114%. Aparentemente não há correlação entre os teores de S, N e P. A relação S/N cresce 0,006 (raízes e caule do guar) até 0,485 (folhas de couve). As relações S/P, sempre maiores que as S/N correspondentes variaram de 0,082 (raízes e caule do guar) até 6,381 (folhas velhas do tomateiro).

Algumas das culturas mais importantes para o Estado como o algodão, o arroz, o café e a cana de açúcar possuem mais enxofre que fósforo.

4. O tomateiro cultivado em solução nutritiva sem enxofre mostrou os seguintes sintomas de carência: clorose a princípio nas folhas mais jovens e depois em todas as folhas; pigmentação de antocianina nos pecíolos e no caule; ausência de frutos; encurtamento das raízes primárias e alongamento das secundárias; caule duro, lenhoso e fino. A análise química revelou nas mesmas plantas: teor de S menor e maior proporção de P; as folhas mais velhas possuem mais S e menos P; maior proporção de N havendo acúmulo de nitratos; quantidade menor de cinzas e açúcares totais fermentescíveis e amido hidrolisado; maior proporção de fibra crua e material seco. Nas plantas com carência de S houve acentuada redução na fotossíntese.

5. Cultivou-se o tomateiro em solução nutritiva na ausência de enxofre mineral, porém em presença de enxofre orgânico (cisteína). As plantas absorveram o enxofre nessa forma, desenvolvendo-se e frutificando normalmente. Ficou assim demonstrada a possibilidade de absorção e aproveitamento do enxofre orgânico sem mineralização prévia, bem como a utilização daquela forma reduzida do S para a síntese das proteínas.

QUARTA PARTE

SUMMARY

1. Analyses of soluble sulphates in 2 N ammonium chloride extracts of 24 samples of soils of the state of São Paulo, Brazil, S. A., showed a sulphur content varying from 0,0013 g per 100 g (found in the b layer of a genuine "terra roxa") to 0,007 g per 100 g of soil (b layer of a soil of depression without definite characteristics). (The results are expressed as elemental sulphur).

Determinations of total sulphur in 56 samples of soils of the same state using the method of fusion with sodium carbonate and sodium nitrate revealed 0.007 g of elemental S per 100 g of soil as the lowest value (found in several soil types) and 0.096 g as the highest one (found in the b layer of an arquean soil).

Apparently soluble sulphates accumulate in the upper layers and total sulphur does the opposite.

It was found a strong correlation between total S and carbon content.

2. Under laboratory conditions, in a compost of fresh soil, powdered sulphur and apatite, it was verified after a three months period of incubation that the pH value lowered from 6.30 to 3.23; the citric acid solubility of apatite increased to 271.1 per cent of the original one.

Lupinus sp. grown in soil manured with sulphur and apatite has showed fresh and dry weights higher than the plants in control pots; the results are significant at 5% level of probability; phosphorus content is also higher in the manured plants. It was observed a net influence of the apatite plus sulphur treatment on the weight of root nodosities that was four times greater than in the control plants.

3. Nearly five hundred determinations of S, N and P were carried out in 35 species of plants cultivated in the state of São Paulo. A great variation in the amounts of these elements

was observed. As a general rule, the leaves contain more sulphur than the stems and roots show the lowest percentages. The conjunct roots and stem of guar (*Cyamopsis psoraloides*) revealed only 0.019 per cent sulphur; the leaves of kale showed the highest sulphur content, i. e., 2.114%. Apparently there is no correlation between the amounts of S, N and P. The ratio S/N increases from 0.006 (guar) to 0.485 (kale). The ratio S/P, always higher than the corresponding S/N, increases from 0.082 (guar) to 6.381 (older leaves of tomato plants).

It is interesting to mention that several among the most important crops in the state of São Paulo namely, cotton, rice, coffee and sugar cane contain more sulphur than phosphorus.

4. Tomato plants cultivated in nutrient solution lacking sulphur showed the following visual symptoms of deficiency: chlorosis first in the younger leaves and afterwards in all the leaves; anthocyanin pigments in the petioles and stems; absence of fruits; primary roots stunted and secondary ones longer than in the control plants; stems slender, hard, woody. The histological study of petioles suffering from sulphur deficiency revealed anthocyanin in the parenchyme layer instead of chlorophyll pigments observed in normal petioles; in the chlorotic leaves the large chloroplasts present only the stroma but the small ones have a little amount of green pigments. Chemical analysis revealed in the abnormal plants: less sulphur and an increased proportion of phosphorus; older leaves contain more sulphur and less phosphorus than the younger ones probably due to physiological difficulties in translocation of sulphur bearing material; increased amount of total N attributed to accumulation of nitrates; marked decrease in ash, sugars and starch; increased proportion of crude fiber and dry material. In the plants suffering from sulphur deficiency photosynthetic rate decreased 34 per cent.

5. Tomato plants were successfully cultivated in nutrient solution in absence of mineral sulphur but in presence of cysteine. The plants absorbed sulphur, under that form and were able to grow up quite well; the fruiting was normal. In this way rested clearly demonstrated the possibility of absorption of organic sulphur without previous mineralization and its utilization in the building up of protein molecules.

QUINTA PARTE

LITERATURA CITADA

- ALBERT, W. B. and W. M. LUNN. 1935 — Sulfur content of tobacco leaves. S. Carolina Agr. Expt. Sta. 48th Ann. Rept.: 107-8. (C. A. 31,8793).
- ALWAY, FREDERICK J. and CLAYTON O. ROST. 1916 — The loess soils of the Nebraska portion of the transition region: IV Mechanical composition and inorganic constituents. Soil Sci. 1 (5): 405-436.
- ALWAY, F. J., A. W. MARSH and W. J. METHELEY. 1937 — Sufficiency of atmospheric sulfur for maximum crop yields. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 2: 229-38.
- AMES, J. W. and G. E. BOLTZ. 1913 — Sulphur in relation to soils and crops. Ohio Sta. Bul. 292: 221-256. (E. S. R. 35, p. 220).
- AMES, J. W. and T. E. RICHMOND. 1918 — Sulfonation in relation to nitrogen transformation. Soil Sci. 5 (4): 311-321.
- AMES, J. W. and G. E. BOLTZ. 1919 — Effect of sulfonation and nitrification on potassium and other soil constituents. Soil Sci. 7 (3): 183-195.
- AMES, J. W. 1912 — Solvent action of nitrification and sulfonation. Ohio Sta. Bul. 351: 223-257. (E.S.R. 46, p. 428).
- ANÔNIMO. 1921-22 — Soil biological studies at the Oregon Station. Oregon Sta. Bien. Rpt., pp. 59-61.
- ASSOCIATION of OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS. 1948 — Official and Tentative Methods of Analysis, sixth edition (1945), Washington, D. C.
- BAAS-BECKING, L. G. M. 1925 — Studies on the sulphur bacteria. Ann. of Bot. 39 (155): 613-650.
- BARTON-WRIGHT, E. C. 1933 — Recents advances in plant physiology, Second Edition, J. and A. Churchill, London.
- BEAR, FIRMAN E. 1942 — Soils and Fertilizers. Third Edition, John Wiley and Sons, Inc., New York.
- BERTHELOT and ANDRE'. 1892 — Some observations on the determination of sulphur in humus and on the nature of the compounds which it forms. Compot. rend. 114: 43-46. (E.S.R. Vol. 3, p. 637).
- BERTRAMSON, B. R., MAURICE FRIED and SAMUEL L. TISDALE. 1950 — Sulfur studies of Indiana Soils and Crops. Soil Sci. 70 (1): 27-41.

- BERTRAND, G. and L. SILBERSTEIN. 1927 — Investigation of the total sulphur content of some cultivated soils. *Bul. Chim. France*, 4 ser., 41 (10): 1380-1383. (E.S.R. 59, p. 312).
- BERTRAND, GABRIEL and VIRGIL GHITESCU. 1934 — Elementary composition of some extensively cultivated plants. *Compt. rend. Acad. Agr. France* 20: 1052-6. (C. A. 29, 3092).
- BERTRAND, GABRIEL. 1935 — Observations a propos des apports atmospheriques de soufre combiné aux terres arables. *Ann Agron.* 5.o Année, n. 5 (Nlle-série): 605-609.
- BERTRAND, G. and L. SILBERSTEIN. 1935 — Comparative sulfur and phosphorus content of plants grown in the same soil. *Compt., rend. Acad. Sci. (Paris)* n. 1 (1935). N. 27: 1449-1453. (E.S.R. 76, p. 161).
- BERTRAND, GABRIEL and VIRGIL GHITESCU. 1934 — Elementary composition of some extensively cultivated plants. *Compt. rend. Acad. Agr. France* 20: 1052-6. (C.A. 29, 3092).
- BERTRAND, GABRIEL et L. SILBERSTEIN. 1936 — Teneurs comparatives en soufre et en azote de plantes cultivées, sur le même sol. *Ann. Agron. (Nlle. série)*, 6.o année, n. 3: 365-367.
- BERTRAND, GABRIEL et L. SILBERSTEIN. 1937 — Nouvelles recherches sur les teneurs comparatives en soufre, en phosphore et en azote de plantes cultivées sur le même sol. *Ann. Agron. (Nlle. série)*, 7e Année, n. 7: 333-335.
- BLANK, F. 1947 — The anthocyanin pigments of plants. *The Bot. Rev.* 13 (5): 241-317.
- BOGDANOV, S. 1899 — On the sulphur in plants. *Zhur. Russ. Fiz. Khim. Obshch.*, 31 (4): 471. (E.S.R. 11, p. 723, 724).
- BOTTINI, ETTORE. 1946 — *Chimica Agraria — I Chimica Vegetale*, Editore Ing. V. Giorgio, Torino.
- BRIEGER, F. G. 1937 — *Tábuas e Fórmulas para Estatística, Comp. Melhoramentos de São Paulo, São Paulo.*
- BROWN, P. E. and E. F. KELLOG. 1915— Sulphur and permanent soil fertility in Iowa. *Journ. Amer. Soc. Agron.* 7: 97-108.
- BROWN, P. E. and H. V. JOHNSON. 1916 — Studies in sulfonation. *Iowa Sta. Research Bul.* 34: 3-24. (E.S.R. 37, p. 119).
- BROWN, H. D. 1923 — Sulfonation in pure and mixed cultures, with special reference to sulphate production, H-ion concentration, and nitrification. *Jour Amer. Soc. Agron.* 15 (9): 350-382.
- CAMPBELL, E. G. 1924 — Nitrogen content of weeds. *Bot. Gaz.* 78: 103-115.

- CARVALHO, M. J. RODRIGUES DE. 1946 — A estatística na experimentação agrícola, Livraria Sá da Costa, Lisboa.
- CHAPMAN, H. D. and S. M. BROWN. 1941a — The effects of sulfur deficiency on citrus. *Hilgardia* 14 (4): 185-196.
- CHAPMAN, H. D. and S. M. BROWN. 1941b — The effects of phosphorus deficiency on citrus. *Hilgardia* 14: 161.
- CLARKE, F. W. (?) — U.S.G.S., Bul. 695.
- CLARKE, F. W. 1924 — The data of geochemistry. U. S. Geol. Survey Bul. 770.
- COLLINGS, GILBEART H. 1947 — Commercial Fertilizers Their Sources and Use. Fourth Edition, The Blakiston Company, Philodelphia — Toronto.
- COLLISON, R. C. and J. E. MENSCHING. 1932 — Lysimeter investigations. — II. Composition of rain water at Geneva. N. Y., for a 10 — year Period. New York State Sta. Tech. Bul. 193.
- COOPER, H. P. 1950 — Effects of energy properties of some plant nutrients on availability on rate of absorption, and on intensity of certain oxidation — reduction reactions. *Soil Sci.* 69 (1): 7-39.
- CROKER, WILLIAM. 1923 — The necessity of sulfur carriers in artificial fertilizers. *Jour. Amer. Soc. Agro.* 15 (4): 129-141.
- CROCKER, WILLIAM. 1945 — Sulfur deficiency in soils. *Soil.* 60 (2): 149-155.
- CROWTHER, CHARLES and A. G. RUSTON. 1911 — The nature, distribution and effects upon vegetation of atmospheric impurities in and near an industrial town. *Jour. Agr. Sci.* 4: 25-55.
- CULTRERA, R. and A. CURINI GALLETTI. 1928 — Application of sulphur in Agriculture. II. Action of sulphur on the colloidal portions of agrarian soils. *Ann Chim. applicata* 28: 244-252. (C. A. 32, 9368).
- CULTRERA, R. and A. CURINI GALLETTI. 1939 — Use of sulfur in Agriculture. III. Effect of sulfur on the physical propertie of soil. *Ann chim. applicata* 29: 198-205. (C. A. 34, 212).
- CULTRERA, R. and C. VICINI. 1939-40 — The importance of S, P and N in plant nutrition. *Ann. staz. sper. agrar. Modena* 7: 103 — 8 (C. A. 38, 1767).
- DITTRICH, W. 1930 — Zur Physiologie des Nitratomsatzes in höheren Pflanzen (unter besonderer Berücksichtigung der Nitratspeicherung *Planta* 12: 69-119.

- DULEY, F. L. 1916 — Relation of sulphur to soil productivity. J. Am. Soc. Agron. 8: 154-160.
- DYMOND, T. S., F. HUGHES and C. W. C. JUPE. 1905 — The influence of sulphates as manure upon the yield and feeding value of crops. Jour. Agric. Sci. 1: 217-229.
- EATON, S. V. 1922 — Sulphur content of soils and its relation to plant nutrition. Bot. Gaz. 74: 32-58.
- EATON, S. V. 1935 — Influence of Sulfur deficiency on the metabolism of the soybean. Bot. Gaz. 97: 68-100.
- EDDINS, A. H. 1939 — Adjusting pH reaction of soils with sulfur and limestone to control brown rot of potatoes. Amer. Potato Jour. 16 (1): 6-16. (E.S.R. 80, p. 784).
- EDDINS, A. H. 1941 — Effect of sulfur and limestone soil treatments on potato scab (*Actinomyces scabies* thax.) Gussow) in a sandy soil. Am. Potato Jour. 18: 312-16. (C.A. 36-863).
- EIJK, M. VAN. Rec. trav. bot. néerl. 36.
- ELLIS, CARLETON and MILLER W. SWANEY. 1938 — Soil-less growth of plants, Reinhold Publishing Corporation, New York, N. Y.
- EMOTO, Y. 1933 — Studien uber die Physiologie der schwefeloxydierenden Bakterien. Bot. Mag. (Tokyo) 47: 405-422, 495-531, 567-588.
- EVANS, ROBERT J. and J. E. GREAVES. 1937 — Factors influencing the sulfur content of alfalfa. Proc. Utah Acad. Sci. 14: 17-33. (C.A. 32, 2668).
- ERDMAN, L. W. 1922 — The sulphur content of rain water. Soil Sci. 14 (5): 363-367.
- ERDMAN, L. W. Unpublished work done at Iowa Agricultural Experimental Station.
- ERDMAN, L. W. 1925 — The effect of sulphur and gypsum on the fertility elements of Palouse silt loam. Jour Agr. Res. Res. 30 (5): 451-462.
- FAGUNDES, A. BARCELLOS. 1934 — Oxidação biológica do enxofre, Arq. Inst. Biol. Veget. (Rio de Janeiro) 1 (2): 87-89.
- FAGUNDES, A. BARCELLOS. 1935 — On the autotrophic nature of a sulphur bacterium. Arq. Inst. Biol. Veget. (Rio de Janeiro) 2 (1): 75-79.
- FEILITZEN, H. von. 1913 — On the use of sulphur for the prevention of potato scab as an indirect fertilizer. K. Landtbr. Akad. Handl. och. Tidskr., 52 n. (2): 120-130.
- FIFE, J. M. 1926 — The effect of sulfur on the microflora of the soil. Soil Sci. 21 (4): 245-252.

- FISHER, R. A. 1948 — Statistical methods for research workers. Tenth Edition, Oliver and Boyd, Edinburgh-London.
- FRANCO, C. M. e H. C. MENDES. 1949 — Sintomas de deficiências minerais no cafeeiro. *Bragantia* (Campinas) 9: 165-173.
- FRIED, M. I. — The absorption of sulfur dioxide by plants as shown by the use of radioactive sulfur. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* (1948) 13. (Em impressão).
- GHOSH, B. P. and R. H. BURRIS. 1950 — Utilization of nitrogenous compounds by plants. *Soil Sci.* 70 (3): 187-203.
- GIESEKING, J. E., H. J. SNIDER and C. A. GETZ. 1935 — Destruction of organic matter in plant material by the use of nitric and perchloric acids. *Ind. Eng. Chem., Anal. Edit.* 7 (3): 185-186.
- GINSBURG, J. M. 1925 — Composition and appearance of soybean plants grown in culture solutions each lacking a different essential element. *Soil Sci.* 20: 1-13.
- GODFREY, G. H. and HERBERT RICH. 1940 — Acid production in composts of sulfur and organic matter. *Am. Fertilizer* 92 (11): 8-9.
- GOMES, FREDERICO PIMENTEL e EURÍPEDES MALAVOLTA. 1949 — Considerações matemáticas sobre a lei de Mitscherlich. *Boletim n. 3 da Esc. Sup. Agric. "Luiz de Queiroz"* (Piracicaba).
- GREAVES, J. E. and W. GARDNER. 1929 — Is sulfur a limiting factor of crop production in some Utah soils? *Soil Sci.* 27: 445-457.
- GREAVES, J. E. and A. F. BRACKEN. 1937 — The sulfur content of wheat. *Cereal Chem.* 14: 578-81. (C. A. 31, 7466).
- HALL, A. D. 1915 — The soil an introduction to the scientific study of the growth of crops. New York.
- HALVERSEN, W. V. and W. B. BOLLEN. 1923 — Studies on sulphur oxidation in Oregon soils. *Soil Sci.* 16 (6): 179-490.
- HARPER, H. J. 1943 — Sulphur content of Oklahoma rainfall. *Proc. Oklahoma rainfall. Proc. Oklahoma Acad. Sci.* 23: 73.
- HARRISON, BERTRANS F., MOYER D. THOMAS and GEO R. HILL. 1944 — Radioautographs showing the distribution of S in wheat. *Plant Physiology* 19: 245-257.
- HART, E. B. and W. H. PETERSON. 1911 — Sulphur requirements of farm crops in relation to the Soil and air supply. *J. Am. Chem. Soc.* 33: 549-64 (E.S.R. 25, p. 519, 26, p. 726).
- HART, E. B. and W. E. TOTTINGHAM. 1915 — Relation of sulphur compounds to plant nutrition. *J. Agr. Res.* 5 (6): 223-249.

- HIBBARD, P. L. 1921 — Sulphur for neutralizing alkali soil. *Soil Sci.* 11 (5): 383-387.
- HILLEBRAND, W. F. and G. E. F. LUNDELL. 1929 — Applied inorganic analysis. John Wiley and Sons Inc., New York.
- HOAGLAND, D. R. 1923 — The absorption of ions by plants. *Soil Sci.* 16: 225-246.
- HOAGLAND, D. R. and D. I. ARNON. 1939 — The water-culture method for growing plants without soil. Berkeley, California Agricultural Experiment Station Circular 347.
- JOFFE, J. S. and H. C. MCLEAN. 1922 — A note on oxidation of sulphur in Oregon soils. *Soil Sci.* 14 (3): 217-221.
- JOFFE, J. S. and H. C. MCLEAN. 1923 — The biochemical sulphur oxidation as a mean of improving alkali soils. *Science* 58 (1490): 53-54.
- JOFFE, J. S. 1940 — Lysimeter studies: IV. Movement of anions through the profile of a gray-brown podzolic soil. *Sci.* 50: 57-63.
- JOHNSTON, WILLIAM W. 1926 — The production and use of sulfate in humid and arid soils as affected by cropping and sulfur treatments. *Soil Sci.* 21: 233-244.
- KALUZHSKII, A. A. 1923 — Sulphur oxidation in the soil. *Izv. Saratovsk. Selsk. Khoz. Inst. (Ann. Inst. Agron. Saratov)*, 1 (1): 88-98. (E.S.R. 51, pp. 22-23).
- KARRER, PAUL. 1946 — Organic Chemistry, Translated by A. J. Mee, Second English Edition, Elsevier Publishing Co., Inc., New York.
- KIEHL, E. J. 1949 — Adubação verde com tremoço (*Lupinus* sp.) O Solo (Piracicaba), Ano 41, págs. 51-63.
- KNOWLES, F. and J. E. WATKIN. — The amounts and distribution of some phosphorus and nitrogen compounds during growth. *J. Agr. Sci.* 22: 755-766.
- KRAUS, E. J. and H. R. KRAYBILL. 1918 — Vegetation and reproduction with special reference to the tomato. *Oregon Agric. Expt. Sta. Bul.* 149.
- LEASE, E. J. and W. E. TOTTINGHAM. 1935 — Photochemical responses of the wheat plant to spectral regions. *J. Am. Chem. Soc.* 57: 2613-2616.
- LEMMERMANN, OTTO. Sem data *Dungerlehre*, Moritz — Schafer, Leipzig.
- LINT, H. C. 1914 — The influence of sulphur on soil acidity. *Jour. Indus. and Eng. Chem.* 6 (9): 747-748.
- LIPMAN, C. B. and E. MC LEES. 1940 — A new species of sulfur-oxidizing bacteria from a coprolite. *Soil Sci.* 50: 429-435.

- LIPMAN, JACOB G. 1916 — Sulfur on alkali soils. *Soil Sci.* 2 (3): 205.
- LIPMAN, J. G., MC LEAN and H. C. LINT. 1916a. — The oxidation of sulphur in soils as a means of increasing the availability of mineral phosphates. *Soil Sci.* 1 (6): 533-539.
- LIPMAN, J. G., H. C. MC LEAN and H. C. LINT. 1916b — Sulphur oxidation in soils and its effects in the availability of mineral phosphates. *Soil Sci.* 2 (6) : 499-538.
- LIPMAN, JACOB G. and HARRY C. MC LEAN. 1917 — Vegetation experiments on the availability of treated phosphates. *Soil Sci.* 4 (4): 337-342.
- LIPMAN, J. G. and H. C. MC LEAN. 1918 — Experiments with sulfur-phosphate composts conducted under field conditions. *Soil Sci.* 5 (3): 243-250.
- LIPMAN, J. G., A. W. BLAIR, W. H. MARTIN and C. S. BECKWITH. 1921 — Inoculated sulphur as a plant-food solvent. *Soil Sci.* 11 (2): 87-92.
- LIPMAN, J. G. 1924 — The value of sulfur in soil improvement and crops production. *Indus. and Engin. Chem.* 16 (3): 250-252.
- LIPMAN, J. G. and H. C. MC LEAN. 1924 — Influence of sulfur alone and in combination with rock phosphate on plant growth. *New Jersey Sta. Rpt.* 1924: 263-274. (E.S.R. 55, p. 21).
- LIPMAN, J. G. and A. B. CONYBEARE. 1936 — Preliminary note on the inventory and balance sheet of plant nutrients in the United States. *N. Y. Agr. Exp. Sta. Bul.* 607.
- LOOMIS, W. E. and A. SHULL. 1939 — Experiments in Plant Physiology, First Edition, Mc Graw-Hill Book Co., Inc., N. York.
- LUNDEGARDH, H. und H. BURSTROM. 1933 — Untersuchungen über die Selzanfnahme der Pflanzen. *Biochem. Zeitschr.* 261: 235-251.
- LYON, T. L. and J. A. BIZZEL. 1916 — The loss of sulfur in drainage water. *Jour. Amer. Soc. Agron.* 8 (2): 88-91.
- MAC INTIRE, W. H., W. M. SHAW, B. ROBINSON and K. B. SANDERS. 1933 — The effects of additions on certain Colorado soils upon the outgo of bases, chlorides, and sulfates from a Tennessee soil. *Soil Sci.* 36: 435-446.
- MAC INTIRE, W. H., W. M. SHAW and BROOKS ROBINSON. 1941 — Influence of limestone and dolomite upon sulfate retention from annual additions of potassium sulfate. *Soil Sci.* 51: 73-84.
- MAERZ, A. and M. REA PAUL. 1930 — A dictionary of color, First Edition, MC Graw-Hill Book Company, Inc., N. Y.

- MALAVOLTA, EURÍPEDES. 1949 — Sulfatos e sulfatação em terra roxa. (Nota preliminar). Revista de Agricultura (Piracicaba) 24 (9)-10): 261-273.
- MALAVOLTA, EURÍPEDES. 1950 — Sintomas de desnutrição na cana de açúcar. São Paulo Açucareiro (Piracicaba) 1 (5): 51-52.
- MALAVOLTA, EURÍPEDES. 1950 — Effets du manque de soufre dans le tommatier (*Lycopersicon esculentum* L.). Tese ao VIII Congrès International des Industries Agricoles (Bruxelles du 9 au 15 juillet 1950). Belgique.
- MAXIMOV, N. 1930 — A textbook of plant physiology, Translated from the russian, Edited by A. E. Murneek and R. B. Harvey, First Edition, Mac Graw-Hill Book Company, Inc., New York.
- MC CANCE, R. A. and E. M. WIDDOWSON. 1935 — Phytin in human nutrition. Biochem. J. 29: 2694-2699.
- MC COOL, M. M. and A. N. JOHNSON. 1938 — Nitrogen and sulphur content of leaves of plants within and at different distances from industrial centers. Contrib. Boyce Thompson Inst., 2 (4): 371-380.
- MC GEORGE, W. T. and R. A. GREENE. 1935 — Oxidation of sulfur in Arizona soils and its effects on soil properties. Ariz. Agr. Expt. Sta. Tech. Bul. 59: 297-325. (C.A. 30, 3562).
- MC KIBBEN, R. B. and W. H. MOORE. 1928 — Elemental sulfur and phosphate salt mixtures as fertilizer. Sci. Agr. 8 (1928) (9): 579-581. (E.S.R. 59, p. 817).
- MC LEAN, HARRY C. 1918 — The oxidation of sulfur by microorganisms in its relation to the availability of phosphates Soil Sci. 5 (4): 251-290.
- MC MURTREY, J. E., Jr. 1948 — Diagnostic Techniques for Soils and Crops. Publ. by the American Potash Institute, Washington, D. C.
- MEYER, BERNARD S. and DONALD B. ANDERSON. 1941 — Laboratory Plant Physiology, Second Edition, D. Van Nostrand Co., Inc., New York.
- MEYER, BERNARD S. and DONALD B. ANDERSON. 1944 — Plant physiology, Fourth printing, D. Van Nostrand Company, Inc., New York.
- MILLAR, C. E. and L. M. TURK. 1943 — Fundamentals of soil science. John Wiley and Sons, Inc., New York.
- MILLER, EDWIN C. 1938 — Plant physiology with reference to the green plant, Second Printing, Mc Graw-Hill Book Company, Inc., New York and London.
- MILLER, H. G. 1919 — Relation of sulphates to plant growth and composition. Jour. Agr. Res. 17 (3): 87-102.

- MILLER, HARRY G. 1921 — Further studies on relation of sulphates to plant growth and composition. *Jour. of Agric. Res.* 22 (2): 101-110.
- MOHR, W. 1948 — O enxofre nas plantas e no solo. Datilografado.
- MOSIER, J. G., E. HOLT, VAN ALSTYNE et al. and F. W. GARRETT. 1921 — Univ. of Ill. Agr. Exp. Sta. Soil Reports 19, 20 and 21. Peoria, Mc Henry and Bureau Countries.
- MOTHES, K. und W. SPECHT. 1934 — Uber den Schwefelstoffwechsel der Pflanzen. *Planta.* 22 800-803.
- NIGHTINGALE, G. T., L. G. SCHERMERHORN and W. R. ROBBINS. 1932 — Effects of sulphur deficiency on metabolism in tomato. *Plant Physiol.* 7: 565-596.
- NIGHTINGALE, G. T. 1937 — The nitrogen nutrition of green plants. *Bol. Rev.* 85-174.
- PIPER, C. S. 1944 — Soil and plant analysis. The University of Adelaide, Adelaide.
- PITZ, W. 1916 — Effect of elemental sulfur and of calcium sulfate on certain of the higher and lower forms of plant life. *J. Agr. Res.* 5: 771-781.
- POLYNOV, B. B. 1937 — The cycle of weathering, Translated from the russian by Alexander Muir, Thomas Murby and Co., London.
- POSTERNAK, S. 1903 — Sur la matière phospho-organique de reserve des plantes a chlorophylle. *C. R. Acad. Sci. Paris* 137: 202-206.
- POWERS, W. L. 1923 — Progress of sulfur investigations with Oregon Soils. *J. Am. Soc. Agron.* 15: 158-160.
- POWERS, W. L. 1930 — The role of sulphur in plant nutrition. *J. Am. Soc. Agron.* 22: 371-374.
- RABER, O. L. 1920 — A quantitative study of the effects of anions on the permeability of plant cells. *Jour. Gen. Physiol.* 2: 535-539.
- REIMER, F. C. and H. V. TARTAR. 1919 — Sulphur as a fertilizer for alfalfa in Southern Oregon. *Ore. Agr. Exp. Sta. Bul.* 163.
- RENNIE, REV. R. 1810 — Essays on the natural history and Origin of peat moss. Edinburgh.
- RIBBLE, H. and P. BOWMAN. 1926 — Substances in rains and snows. *U. S. Mo. Weather Re.*, 54 (10): 424. (E.S.R. 56. p. 321).
- RIPPEL, AUGUST. 1928 — Zur Kenntnis des Schwefelkreislaufes im Erdboden. *Jour. f. Landw.* 76 (1): 1-10.
- ROBINSON, W. O. 1914 — The inorganic composition of some important American soils. *U.S.D.A. Bul.* 122.

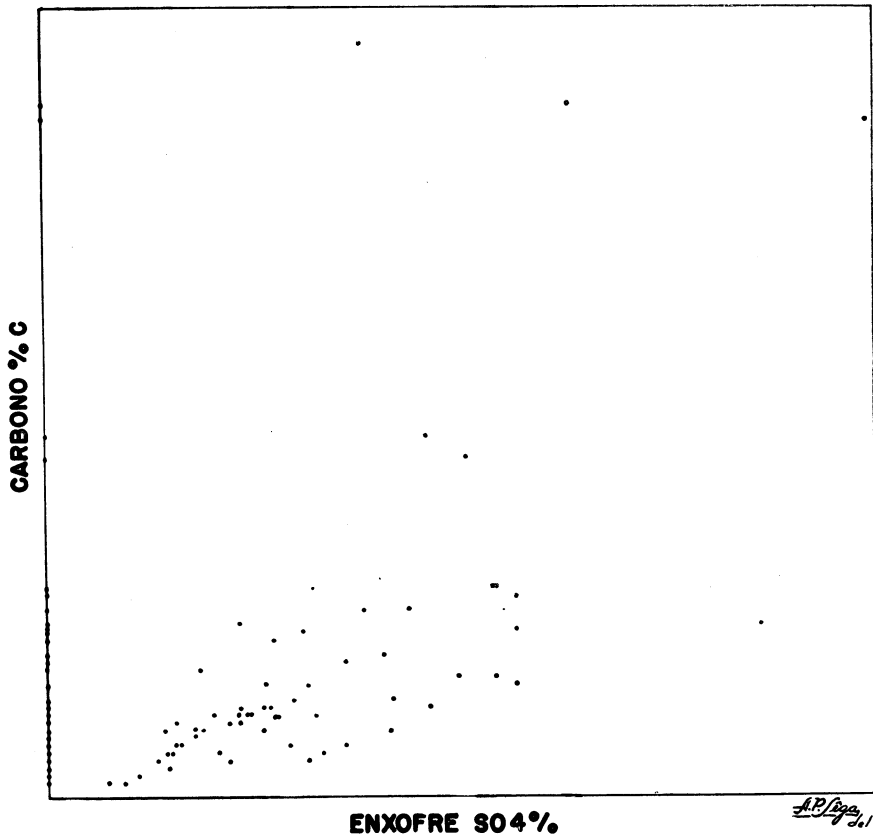
- ROBINSON, W. O. and associates. 1917 — Variation in the chemical composition of soils. U.S.D.A. Bul. 551.
- ROBINSON, W. O. 1939 — Method and procedure of soils analysis used in the Division of soil Chemistry and Physics. U.S.D.A. Circ. n. 139.
- ROST, CLAYTON O. 1922 — Occurrence of sulfides in Minnesota peat soils. Soil Sci. 14 (2): 167-174.
- RUDOLPHS, W. 1922-a — Composting rock phosphate with sulfur in slightly alkaline calcareous soils. Soil Sci. 14 (1): 37-59.
- RUDOLPHS, W. 1922-b — Influence of sulphur oxidation upon growth of soybeans and its effect on bacterial flora of soil. Soil Sci. 14 (4): 247-263.
- RUDOLPHS, W. 1922-c — Sulphur oxidation in inoculated and uninoculated greensand mixtures and its relation to the availability of potassium. Soil Sci. 14 (5): 307-319.
- SACCA, ROSÁRIO AVERNA e E. MALAVOLTA. 1950 — Absorção de enxofre orgânico pelo tomateiro (*Lycopersicon esculentum*). Esc. Sup. Agr. "Luiz de Queiroz" Bol. n. 6.
- SCHUCHT, F. 1930 — Grundsveege der Bodenkunde. Berlin.
- SETTERSTROM, CARL and P. W. ZIMMERMAN. 1938 — Sulfur dioxide content of air at Boyce Thompson Institute — Contrib. Boyce Thompson, Ins. 2: 171.
- SETTERSTROM, P. W., P. W. ZIMMERMAN and W. CROCKER. 1938 — Effect of low concentrations of sulfur dioxide on yield of alfalfa and cruciferae. Boyce Thompson Inst. Contrib. 9: 179-198.
- SHEDD, O. M. 1914 — The relations of sulphur to soil fertility. Kentucky. Sta. Bul 188: 595-630. (E.S.R. 32, p. 724).
- SHEDD, O. M. 1928 — Oxidation of sulfur in limed and unlimed soils. Soil Sci. 26: 93-105.
- SMITH, E. L. 1940 — Chlorophyll as the prosthetic group of a protein in the green leaf. Science 91: 199-200.
- SNYDER, ROBERT S., MARK R. KULP, G. ORIEN BAKER and JAMES C. MARR. 1940 — Alkali reclamation investigations. Idaho Agr. Expt. Sta. Bull. 223: 3-34. (C. A. 36, 4252).
- STARKEY, ROBERT L. 1950 — Relations of microorganisms to transformations of sulfur in soils. Soils Sci. 70 (1): 55-65.
- STEINBERG, ROBERT A. 1941 — Sulfur and trace-element nutrition of *Aspergillus niger*. J. Agr. Res. 63: 109-127.
- STEPHENSON, R. R. and W. L. POWERS. 1924 — Influence of sulfur oxidation on solubility of soil minerals. Soil Sci. 18: (4): 317-321.
- STEWART, R. 1920 — Sulphur in relation to soil fertility. III. Agr. Exp. Sta. Bul. 227.

- SUGATA, H. and F. C. KOCH. 1926 — Sulphur metabolism of yeast. *Plant Physiol.* 1 (4): 337-347.
- SWAIN, ROBERT E. and ARTHUR B. JOHNSON. 1936 — Effect of sulfur dioxide on wheat development. Action of low concentrations. *Ind. Eng. Chem.* 28: 42-47.
- SWANSON, C. O. and R. W. MILLER. 1917 — The sulfur content of some typical Kansas soils and the loss of sulfur due to cultivation. *Soil Sci.* 3 (2): 139-148.
- SWANSON, C. O. and W. L. LATSHAW. 1922 — Sulfur as an important fertility element. *Soil Sci.* 14: 421-430.
- THALAU, WALTER, 1913 — Die Einwirkung von im Boden befindlichen Sulfiten, von Thiosulphat und Schwefel auf das Wachstum der Pflanzen. *Landw. Stat.* 82 (3-4): 161-209.
- THOMAS, E. E. 1936 — Reclamation of black-alkali soils with various kinds of sulfur. *Hilgardia* 10 (5): 127-142.
- THOMAS, MEIRION. 1940 — *Plant Physiology*, Second Edition, J. and A. Churchill Ltd., London.
- THOMAS, M. D. and G. R. HILL. 1935 — The absorption of sulfur dioxide by alfalfa and its relation to leaf injury. *Plant Physiol.* 10: 291-307.
- THOMAS, MOYER and GEO R. HILL. 1937 — Relation of sulfur dioxide in the atmosphere to photosynthesis and respiration of alfalfa. *Plant Physiol.* 12: 309-383.
- THOMAS, MOYER D., RUSSEL H. HENDRICKS, T. R. COLLIER and GEO R. HILL. 1943 — The utilization of sulfate and SO₂ for the S nutrition of alfalfa. *Plant Physiol.* 18: 345-371.
- THOMAS, M. D., R. H. HENDRICKS and G. R. HILL. 1944 — Some Chemical reactions of sulfur dioxide after absorption by alfalfa and sugar beets. *Plant Physiol.* 19: 212-226.
- THOMAS, MOYER D., RUSSEL H. HENDRICKS and GEO R. HILL. 1950 — Sulfur metabolism in alfalfa. *Soil Sci.* 70 (1): 19-26.
- TOTH, S. J., A. L. PRINCE, A. WALLACE and D. S. MIK-KELSEN. 1948 — Rapid quantitative determination of eight mineral elements in plant tissue by a systematic procedure involving use of a flame photometer. *Soil Sci.* 66 (6): 459-466.
- UPSON, FRED W., J. W. CALVIN and G. H. BROTHER. 1916 — The loess soils of the Nebraska portion of the transition region: V The water salubre constituents. *Soil Sci.* 2 (4): 377-386.
- VERONA, ONORATO. Sem data — *Elementi di microbiologia pedologica*. Casa Editrice Dott. Luigi Macri, Firenze, Bari.
- VOGEL, J. 1914 — The action of sulphur on the bacterial activities of the soil. *Centbl. Bakt. (etc.)* 2 abt., 40 (1-8): 60-83;

- abst. in Chem. Zentbl., 1914 I, n. 12, p. 1212. (E.S.R. 31, p. 125).
- VOGLER, K. G. and W. W. UMBREIT. 1941 — The necessity for direct contact in sulfur oxidation by *Thiobacillus Thiooxidans*. Soil Sci. 51: 331-339.
- WALLACE, ARTHUR, STEPHEN J. TOTH and FIRMAN E. BEAR. 1949 — Cation and anion relationships in plants with special reference to the seasonal variation in the mineral content of alfalfa. Agron. Jour. 41 (2): 66-71.
- WALLACE, T. 1944 — The diagnosis of mineral deficiencies in plants by visual symptoms, His Majesty's Stationery Office, London.
- WAKSMAN, S. A., C. H. WARK, J. JOFFE and R. L. STARKEY. 1923 — Oxidation of sulfur by microorganisms in black alkali soils. Jour. Agr. Res. 24 (4): 297-305.
- WAKSMAN, SELMAN A. 1927 — Principles of Soil Microbiology, The Williams and Wilkins Co., Baltimore.
- WANG, TIAO-HSIN. 1941 — The effect of S applied as a fertilizer on the pH value of Shaowu soil. J. Chinese Chem. Soc. 8 (2): 152-59. (C. A. 38, 1600).
- WEEVERS, T. H. 1949 — Fifty years of plant physiology, Scheltema & Holkma's Boekhandel en uitgeversmaatschappij N. V. Amsterdam.
- WARBURG, O. and E. NEGELEIN. 1920 — Uber die Reduktion der Selpetersaure in grunen Zellen. Biochem. Z. 110: 66-115.
- WILLSTATTER, RICHARD und ARTHUR STOLL. 1918 — Untersuchungen uber die Assimilation der Kohlensature, Julius Springer. Berlin.
- WILSON, BENJAMIN D. 1923 — The quantity of S in rain water. Jour. Amer. Soc. Agron. 15 (11): 453-456.
- WITHERS, W. A. and G. S. FRAPS. 1902 — The sulphate content of some vegetable materials. North Carolina Sta. Rpt. 1902: 53-58. (E.S.R. 14, p. 1043).
- WOLLNY, EWALD. 1897 — Die Zersetzung der organischen stoff und die Humusbildungen. Carl Winter. Heidelberg.
- WOODARD, HOHN. 1922 — Sulphur as a factor in soil fertility. Bot. Gaz. 73: 81-109.
- WOOD, J. G. and B. S. BARRIEN. 1939 — New Phyt. 38, 125, 257, 265.
- WOOD, J. G. 1942 — Metabolism of sulfur in plants. Chron. Bot. 7 (1): 1-4.
- WOO, M. L. 1919 — Chemical constituents of *Amaranthus retroflexus*. Bot. Gaz. 68: 313-344.

CORRELAÇÃO ENTRE S, E MATÉRIA ORGÂNICA NOS SOLOS

— 212 —



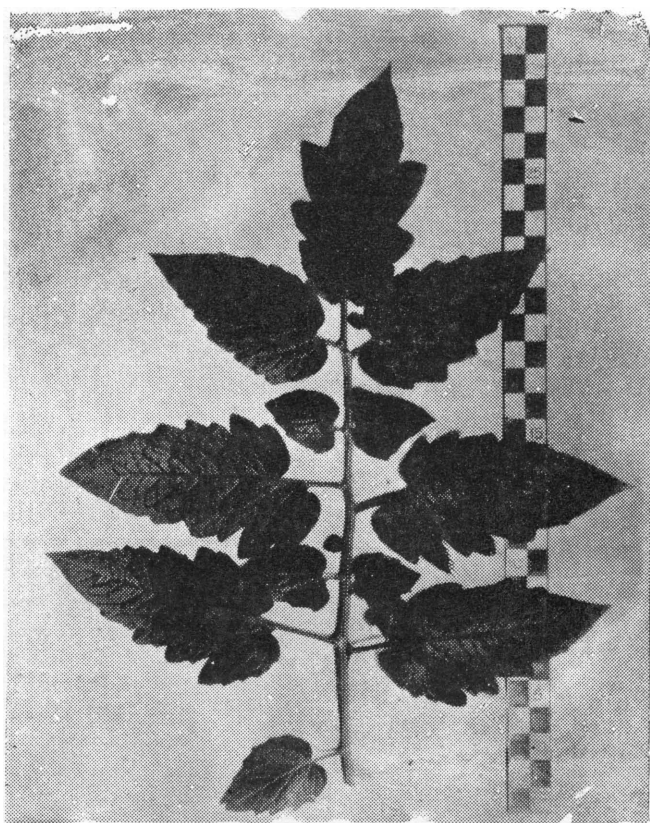


Fig. 1 — Folha normal

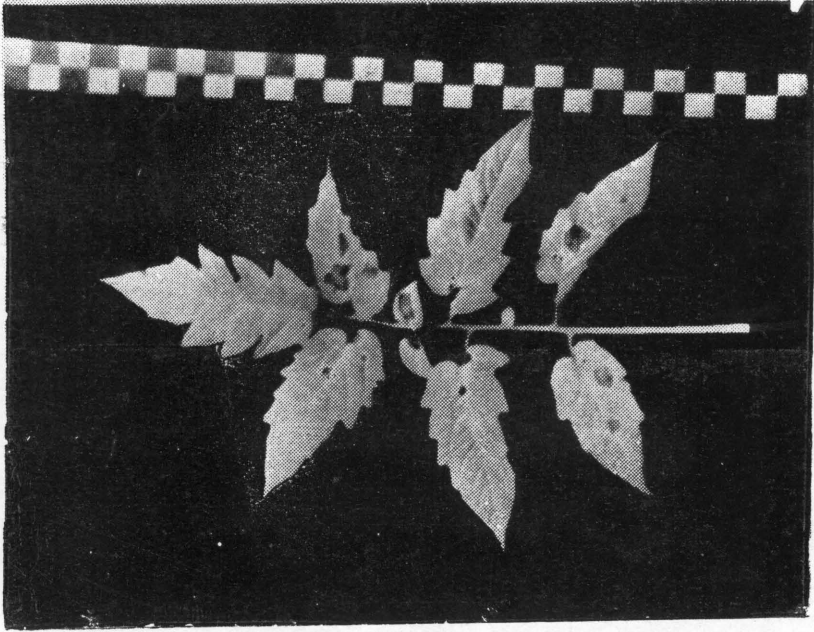
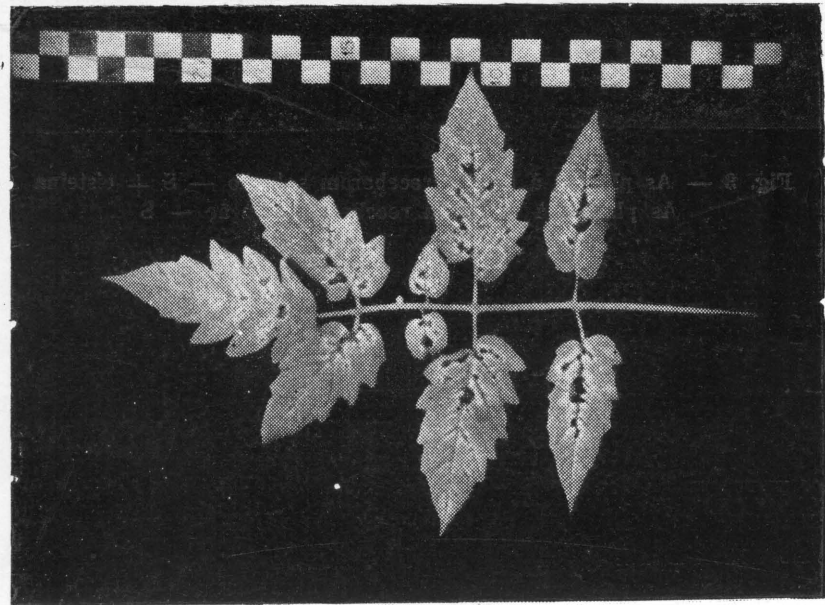


Fig. 2 — Folhas cloróticas mostrando áreas em necrose perto das nervuras

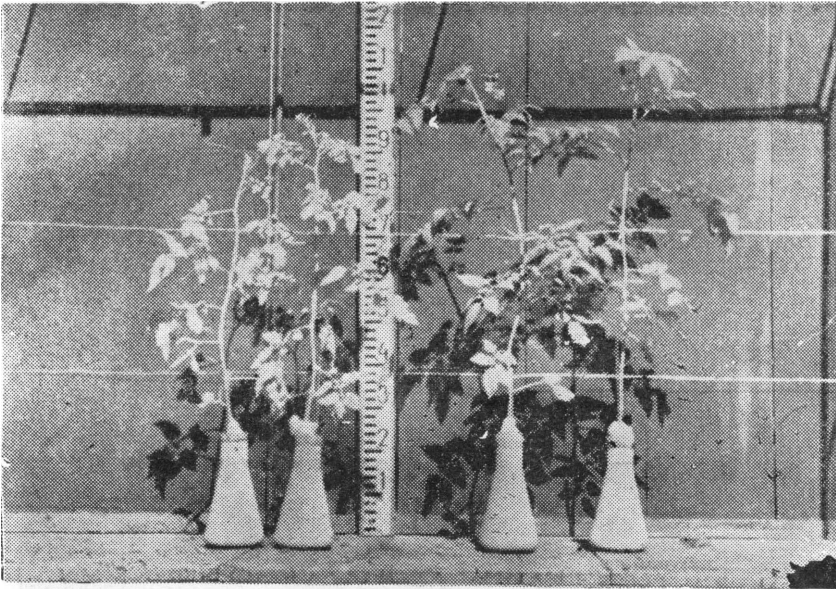


Fig. 3 — As plantas à direita receberam solução — S + cisteína
As plantas à esquerda receberam solução — S

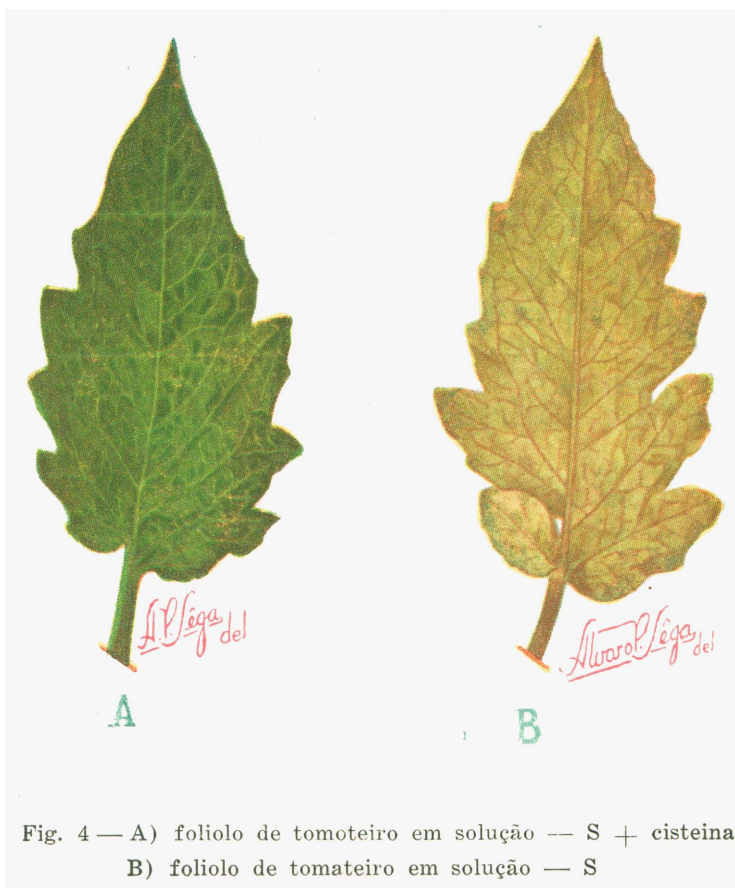


Fig. 4 — A) foliolo de tomateiro em solução — S + cisteína
B) foliolo de tomateiro em solução — S