

EXTRAÇÃO EDTA E FRACIONAMENTO SEQUENCIAL DE COBRE E DE ZINCO EM SOLOS ADUBADOS COM DEJETOS DE SUÍNOS E FERTILIZANTES MINERAIS

Gisele Mara HADLICH¹
José Martin UCHA²

¹ Eng. Agrônoma. Dr^a Geografia. Professora do Depto. de Geografia, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia – IGEO/UFBA. E-mail: gisele@ufba.br.

² Eng. Agrônomo. Dr. Geologia. Professor do Depto. de Ciências Aplicadas, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia – IFBA. E-mail: ucha@ifba.edu.br.

RESUMO. Fertilizantes orgânicos e minerais podem ser origem de metais traço em solos cultivados. Com o objetivo de avaliar a disponibilidade de Cu e de Zn em solos agrícolas que recebem anualmente dejetos de suínos e fertilizantes químicos, foram realizados o fracionamento químico desses metais (utilizando o método Tessier, adaptado) e a extração por EDTA em 22 amostras (superfície e profundidade) de solos cultivados na Bretanha, França. Determinou-se também granulometria, pH, matéria orgânica, fósforo, capacidade de troca catiônica e ferro. No horizonte superficial, o Cu e o Zn atingiram valores médios de 20,4 e 46,4 mg kg⁻¹, respectivamente. As frações foram assim distribuídas: Cu – matéria orgânica > residual > óxidos > trocável; Zn – residual > óxidos > matéria orgânica > trocável. A aplicação contínua de dejetos de suínos aumenta a concentração de Cu e de Zn no solo, sobretudo em superfície. O EDTA é indicado para avaliar a disponibilidade de Cu e de Zn no solo, e o fósforo apresenta relação com a concentração desses metais nas frações mais disponíveis (equações de regressão).

Palavras-chave: frações químicas; extração sequencial; poluição do solo; esterco de suínos; metais pesados

ABSTRACT. EDTA extraction and sequential fractionation of copper and zinc in soils fertilized with pig manure and mineral fertilizers. Organic fertilizers and minerals can be sources of trace metals in soils. Aiming to assess the availability of Cu and Zn in agricultural soils receiving swine manure annually and chemical fertilizers, the chemical fractionation were performed for these metals (using the Tessier method, adapted) and extraction by EDTA in 22 samples (surface and deep horizons) of cultivated soils in Brittany, France. It was also determined particle size, pH, organic matter, phosphorus, cation exchange capacity and iron. On the surface horizon, Cu and Zn reached average values of 20.4 and 46.4 mg kg⁻¹, respectively. The fractions were distributed as follows: Cu - organic matter > residual > oxides > exchangeable, Zn - residual > oxides > organic matter > exchangeable. The continuous application of swine manure increases the concentration of Cu and Zn in soil, especially at the surface. The EDTA is used to evaluate the availability of Cu and Zn in soil and phosphorus is correlated with the concentration of these metals in the fractions more available (regression equations).

Key words: chemical fractions; sequential extraction, soil pollution; swine manure; heavy metals

INTRODUÇÃO

A contaminação de solos por metais pesados depende não somente da concentração encontrada, mas, sobretudo, do seu comportamento geoquímico sob diferentes condições físicas, químicas e biológicas. A ocorrência dos metais traço sob formas diversas, associada a diferentes frações geoquímicas do solo (p. ex., trocável, carbonática, redutível, orgânica ou residual), define seu potencial poluidor e impacto ambiental, e pode ser avaliada por fracionamento químico (TESSIER et al., 1979; GLEYZES et al., 2002; RAO et al., 2008; TEDESCOLL, 2007). Na agricultura, metais traço acumulam-se nos solos devido à sua presença em agrotóxicos ou em fertilizantes minerais ou

orgânicos (BAIZE; TERCÉ, 2002; LEVASSEUR et al., 2002).

Dejetos de suínos são utilizados como fertilizantes orgânicos porque contêm elementos químicos que, ao serem adicionados ao solo e após mineralização do material orgânico, podem contribuir com o fornecimento de nutrientes para as plantas (LÉIS et al., 2009; MATTIAS, 2006). Nestes dejetos são encontrados, além de nutrientes (nitrogênio, fósforo e potássio - NPK), os metais traço cobre (Cu) e zinco (Zn) oriundos da sua adição em rações que utilizam esses elementos como co-fator de crescimento e anti-diarreico, respectivamente (BELLAYER et al., 1981; ARANTES et al., 2005).

Em solos agrícolas na França, constatou-se um aumento de 4 a 7 mg kg⁻¹ de Cu em 15 anos, e 15-

20 mg kg⁻¹ de Zn, relacionado à prática de uso de dejetos. Especificamente na região da Bretanha houve, entre 1989 e 1997, um incremento médio anual de 0,43 mg kg⁻¹ de Cu e 1,28 mg kg⁻¹ de Zn, sendo que os níveis de Cu e de Zn extraídos por EDTA (ácido etileno-diamino-tetracético) aumentam mais rapidamente que os teores totais desses metais-traço (LEGROS et al., 2002; BAIZE, 2000). O EDTA é considerado um eficiente agente orgânico metal-complexante e é utilizado para avaliação de metais biodisponíveis em solos (MELO et al., 2006; WALNA; SIEPAK, 2012).

No Brasil também são registrados aumentos nos níveis desses metais devido à aplicação de dejetos de suínos nos solos (MATTIAS, 2006; COUTO et al., 2010).

Esta pesquisa teve por objetivo determinar quantidades de Cu e Zn mediante fracionamento químico e extração por EDTA, presentes em solos agrícolas que foram adubados com dejetos de suínos, principalmente, e com fertilizantes químicos, visando avaliar a disponibilidade desses metais no ambiente.

MATERIAIS E MÉTODOS

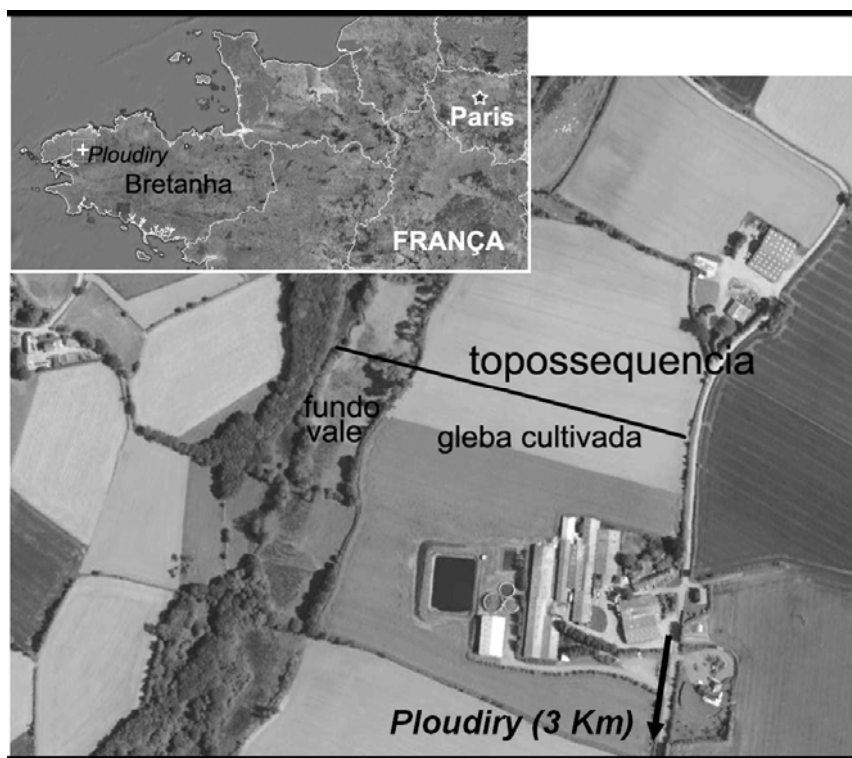
O estudo foi desenvolvido na Bretanha, França, região dominada pela agricultura intensiva e

importante produção de suínos e aplicação de seus dejetos nos solos como fonte de adubação orgânica.

Cobrindo uma vertente na localidade de Kergoff Vihan, município de Ploudiry (Figura 1), foram coletadas 22 amostras distribuídas em 11 pontos localizados ao longo de uma topossequência, com distância de 25-30 entre os pontos. A topossequência, com 270 m do topo da vertente (ponto inicial: 48°28'9,08"N, 4°6'34,64"W, WGS84) até a parte jusante junto ao vale, contempla uma gleba de oito hectares ligeiramente convexa, com declividade média de 6%, cultivada com milho no verão e outros cereais no inverno, recebendo, há mais de 30 anos, fertilizantes minerais e de 60 a 80 t de dejetos de suínos a cada dois anos. Esta gleba apresenta Argissolo distrófico com uma cobertura de silte e argila de origem eólica (CURMI; WIDIATMAKA, 1995; HADLICH; UCHA, 2010).

As amostras foram coletadas em duas profundidades: no horizonte superior, lavrado, denominado HS (0-35 cm) e no horizonte subjacente denominado HP (35-70 cm). As amostras foram coletadas com trado manual em alumínio e as partes laterais da amostra, em contato com o trado, foram descartadas. As amostras foram acondicionadas sob baixa temperatura ($\pm 4^{\circ}\text{C}$) em potes de vidro previamente descontaminados com HCl 10%.

Figura 1. Localização da topossequência estudada no município de Ploudiry, região da Bretanha, França.



Fonte: imagens obtidas no Google Earth™, modificadas (Acesso em: 26 fev. 2011).

Análises em laboratório

As amostras foram secas a 105°C e peneiradas a 2 mm. As amostras sofreram extração sequencial conforme protocolo apresentado no Quadro 1, que corresponde a uma adaptação do método Tessier (TESSIER et al., 1979) que é comumente utilizado para fracionamento de

metais em solos (RAO et al., 2008; AMARAL-SOBRINHO et al., 1997; FRENTIU et al., 2008). Devido ao caráter ácido dos solos, não foi realizada a extração de carbonatos que, caso ocorram, agregam-se à fração de metais ligados a óxidos de Fe e Mn (GLEYZES et al., 2002).

Quadro 1. Protocolo do fracionamento adotado, adaptado de Tessier et al. (1979).

FRAÇÃO	(1) troçável (TROC)	(2) óxidos Fe Mn (OXID)	(3) matéria orgânica (MO)	(4) residual (RES)
amostra inicial	6,5g solo seco	resíduo de (1)	resíduo de (2)	resíduo de (3)
reagentes e condições de extração	50mL MgCl ₂ 1M (ph 7) 1 h., temp. amb. agitação contínua	125mL 0,04M NH ₂ OH.HCl em solução 25% (v/v) CH ₃ COOH 6 h, 96±3°C, agitação periódica	6mL 0,02M HNO ₃ + 31,25mL H ₂ O ₂ 30% ajustado para pH 2,0 com HNO ₃ 2 h, 85±3°C, agit. periód. / 18 mL H ₂ O ₂ 30%, 3 h, 85±3°C, agit. periód. / Após atingir temp. ambiente: 31mL CH ₃ COONH ₄ em solução 20% (v/v) HNO ₃ - diluição da amostra a 100mL com água ultra-pura, 30min., temp. amb., agit. contín.	mineralização via seca após calcinação a 450°C; cinzas dissolvidas em HCl

As soluções de cada fração foram obtidas a partir de centrifugação (3000 rpm, 30 minutos), retirando-se o sobrenadante com auxílio de seringa (PP) e filtro Millipore 0,22 µm estéril.

A fração residual foi obtida segundo método para abertura total das amostras utilizado pelo Laboratório de Análises de Solos da Coopagri em Landerneau, França, onde foram também realizadas todas as determinações dos metais para todas as frações através de Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (AAGF) com correção de Zeeman. A sensibilidade para os metais foi 0,01 mg L⁻¹ e a exatidão foi de 7% para o Cu e 5% para o Zn.

Na extração sequencial, análises complementares de fósforo foram realizadas em cinco amostras, antes e após a extração de metais ligados aos óxidos de Fe e Mn (fração 2), e mostraram que os fosfatos são atacados nessa etapa.

Foram realizadas as seguintes análises pelo Laboratório de Análises de Solos do INRA, segundo métodos utilizados na França (INRA, 2010; acreditação do laboratório: COFRAC, 2010): Cu EDTA e Zn EDTA (contato da amostra na relação 1/10 m/v em EDTA a 0,05 mol/L, pH 7,0); granulometria (método da pipeta: peneiramento e sedimentometria, segundo lei de Stokes); pH (água e KCl; medido com eletrodo – pHmetro – imerso em suspensão solo:líquido 1:2,5 após contato de 30 minutos); matéria orgânica – M.O. (oxidação da matéria orgânica

por uma solução de K₂Cr₂O₇ e H₂SO₄; dosagem do carbono orgânico por titulação com sal de Mohr); capacidade de troca catiônica – CTC (método Metson, com agitação da amostra com CH₃CO₂NH₄ 1 mol L⁻¹); fósforo assimilável - P (método Dyer, indicado para solos ácidos; determinação do P solúvel por ácido cítrico 20 g L⁻¹, relação amostra/solução de 1/5 m/v; dosagem do P por espectrofotometria de absorção molecular); ferro livre – Fe (Méhra e Jackson; extração a quente de óxidos de Fe livre com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio - DCB).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores obtidos para os dois grupos de amostras analisadas (Tabela 1) mostram diferenças entre os horizontes superficial (HS) e o de profundidade (HP).

Os valores de M.O. e de CTC são significativamente maiores no horizonte superficial lavrado (HS) quando comparados ao horizonte mais profundo (HP), assim como o P cuja concentração chega a ser dez vezes maior em HS do que em HP, o que se explica pela baixa mobilidade dos fosfatos. Esta acumulação é relatada por outros autores em condições de fertilização mineral ou orgânica, inclusive no caso de adição de dejetos de suínos nos solos (AJMONE-MARSAN et al., 2006; CERETTA et al., 2010; BERWANGER et al., 2008).

Tabela 1. Características granulométrica, químicas e fracionamento e extração EDTA de Cu e Zn das amostras de horizontes de solo de uma gleba cultivada. Médias com letras diferentes na mesma linha diferem significativamente ($p < 0,01$, teste-T).

Parâmetro		HS ¹ (n=11)	HP ² (n=11)
Granulometria e parâmetros químicos	Areia (g kg ⁻¹)	227	271
	Silte (g kg ⁻¹)	612	621
	Argila (g kg ⁻¹)	161 ^a	108 ^b
	pH água	6,24	6,06
	pH KCl	5,47	5,10
	M.O. (%)	3,36 ^a	1,41 ^b
	P (mg kg ⁻¹)	815,3 ^a	83,3 ^b
	CTC (meq kg ⁻¹)	112,9 ^a	63,1 ^b
	Fe (%)	1,435	1,316
Metais-traço: Cu e Zn (µg g ⁻¹)	Cu troc	0,089	0,059
	Cu oxid	1,178	0,832
	Cu MO	14,705	5,742
	Cu res	4,412	5,454
	Cu total	20,383	12,084
	Cu EDTA	4,236 ^a	1,225 ^b
	Zn troc	1,180	0,859
	Zn oxid	12,320	8,368
	Zn MO	6,349 ^a	3,218 ^b
	Zn res	27,665	28,595
	Zn total	46,603	41,037
	Zn EDTA	5,173 ^a	0,805 ^b

¹Horizonte superficial; ²Horizonte de profundidade; N = Número de amostras analisadas. Metais-traço: ...troc = fração trocável; ...oxid = metal ligado a óxidos de Fe e Mn; ...MO = metal ligado à matéria orgânica; ...res = fração residual; ...total = concentração total do metal-traço; ... EDTA: extraído por EDTA.

O pH, que influencia fortemente o comportamento dos metais nos solos (MATTIAS, 2006; MELO et al., 2008; NACHTIGALL et al., 2007), encontra-se abaixo da constante de acidez dos metais (M⁺²) estudados (pK_A da reação M⁺² + H₂O → MOH⁺ + H⁺; valores de pK_A: 7,3 para Cu⁺² e 7,6 para Zn⁺²; PEDRO; DELMAS, 1970); portanto, os metais não-residuais predominam sob a forma de cátions livres, sem formação de seus correspondentes óxidos ou hidróxidos, estando sujeitos a serem adsorvidos, co-precipitados ou complexados por diferentes compostos minerais e orgânicos do solo.

O Cu e o Zn extraídos por EDTA aparecem em maior quantidade em HS; o mesmo aparentemente acontece para os valores totais destes metais-traço, entretanto sem diferença estatística significativa (exceto para Zn-M.O.; Tabela 1). Paralelamente, análises de correlação ($p < 0,05$, correlação de Pearson) mostram, significativamente, o pH KCl, a M.O., o P, a CTC, o Cu (EDTA, trocável) e o Zn (EDTA, óxidos, total) inversamente correlacionados com a profundidade. O acúmulo dos metais traço no horizonte superficial de solos agrícolas é comprovado em estudos dessa natureza (LEGROS et al., 2002; GIROUX et al., 2005; COUTO et al., 2010).

Em HS, 70% do total do Cu encontram-se ligados à M.O. A afinidade do Cu pela M.O. é reconhecida na literatura, formando complexo organo-metálicos, sendo maior que do Zn (NACHTIGALL et al., 2007; COVELO et al., 2007). Cerca de 6% do Cu total, em HS, encontram-se associados à fração "óxidos". Segundo Pierangeli et al. (2004), a elevação dos teores de óxidos de Fe, de Al e de Mn e a presença de fosfatos nos solos, inclusos na fração óxidos nos dados ora apresentados, contribuem para reduzir a disponibilidade de Cu no ambiente.

A fração trocável é efetivamente muito baixa, inferior a 0,5%. A proporção de Cu na fração residual também é importante, com valores de 21% (HS) a 45% (HS) do total.

O Cu EDTA corresponde a 21% em HS e a 10% do total em HP, indicando importante biodisponibilidade desse metal, sobretudo nos horizontes superficiais das parcelas cultivadas. Para pouco tempo de contato entre metal e matriz sólida do solo, o EDTA remove não apenas as frações mais disponíveis de metais (trocável, M.O. e associadas a carbonatos), mas também as frações mais estáveis (óxidos Fe/Mn e residual); entretanto, para períodos mais longos, a estabilidade das frações menos lábeis tornar-se

maior, diminuindo a proporção extraída por EDTA (MELO et al., 2006). O tempo, portanto, é importante fator a ser considerado na distribuição dos metais traço e sua biodisponibilidade (CASAGRANDE et al., 2004; GIROUX et al., 2005; MELO et al., 2008). Assim, o fato de haver contínua aplicação de dejetos no solo indica que, ao mesmo tempo em que alguns compostos estão se tornando mais estáveis, mais Cu está sendo adicionado, havendo sempre uma proporção com elevada biodisponibilidade desse metal, aqui indicada pelo EDTA.

O Zn predomina na fração residual (50-70%). Deve-se considerar que o extrator cloridrato de hidroxilamina 0,04M é incapaz de reduzir óxidos-Fe nas formas paracristalinas (AMARAL-SOBRINHO et al., 1997), o que pode contribuir para a obtenção de elevadas proporções da fração residual.

O Zn associado aos óxidos de Fe e Mn representa de 20% (HP) a 26% (HS) do total e inclui, em função do fracionamento adotado, a porção adsorvida ou co-precipitada a óxidos, fosfatos e carbonatos. Os óxidos de Fe e Al retêm metais por meio de mecanismos de adsorção específica ou co-precipitação, sendo que o Zn liga-se preferencialmente com formas amorfas de óxidos, o que está relacionado ao aumento de pH (ZHANG et al., 1997) mais elevado em HS. Os óxidos de Fe adsorvem maiores quantidades de Zn do que de Cu (COVELO et al., 2007) que possui uma proporção bem inferior nessa fração.

Apenas 7-13% do Zn está ligado à M.O., contatando que o Zn possui maior afinidade com a fase mineral do que com a matéria orgânica do solo (MATTIAS, 2006; COVELO et al., 2007).

A fração trocável, assim como para o Cu, também é a menor (2-5%).

O Zn EDTA representa 11% do total em HS, proporção semelhante à encontrada em outros locais da França (LEGROS et al., 2002), e apenas 2% em HP, confirmando sua maior biodisponibilidade associada ao incremento ocorrido em superfície.

Análises de regressão

Análises de regressão simples foram realizadas (Figura 2).

Percebe-se que a CTC pode ser quantificada a partir do teor de M.O. através de uma equação linear (Figura 2a).

É evidente a relação direta do aumento da concentração de Cu e Zn extraídos por EDTA com o aumento da concentração de P (Figura 2b,c), aumento este relacionado à fertilização sobretudo orgânica, haja vista que a concentração de Cu e Zn em dejetos de suínos tende a ser elevada, maior que nos fertilizantes minerais (MATTIAS, 2006; POPOVA, 1991). O acúmulo de P e de Zn em áreas adubadas com

dejetos de suínos é comprovada em pesquisas no Brasil (NUNES et al., 2009).

Verifica-se elevados coeficientes de regressão entre os valores de Cu e Zn extraídos por EDTA e os valores das frações trocável + associada a óxidos (para o Cu e Zn, Figura 1d,e) + associada à M.O. (para o Zn, Figura 1f). A adição de quelantes sintéticos provoca aumento nos teores trocáveis de Cu e redução nos teores de Cu e Zn nas frações óxidos de Fe amorfo e cristalino (MELO et al., 2006); para o caso do Zn, que é menos retido pela M.O. que o Cu, o EDTA extrai também parte deste metal associado à fração MO, apresentando um regressão por equação polinomial de segunda ordem. Portanto, constata-se que o EDTA é adequado para extrair as frações de maior disponibilidade de metais no solo cultivado.

CONCLUSÃO

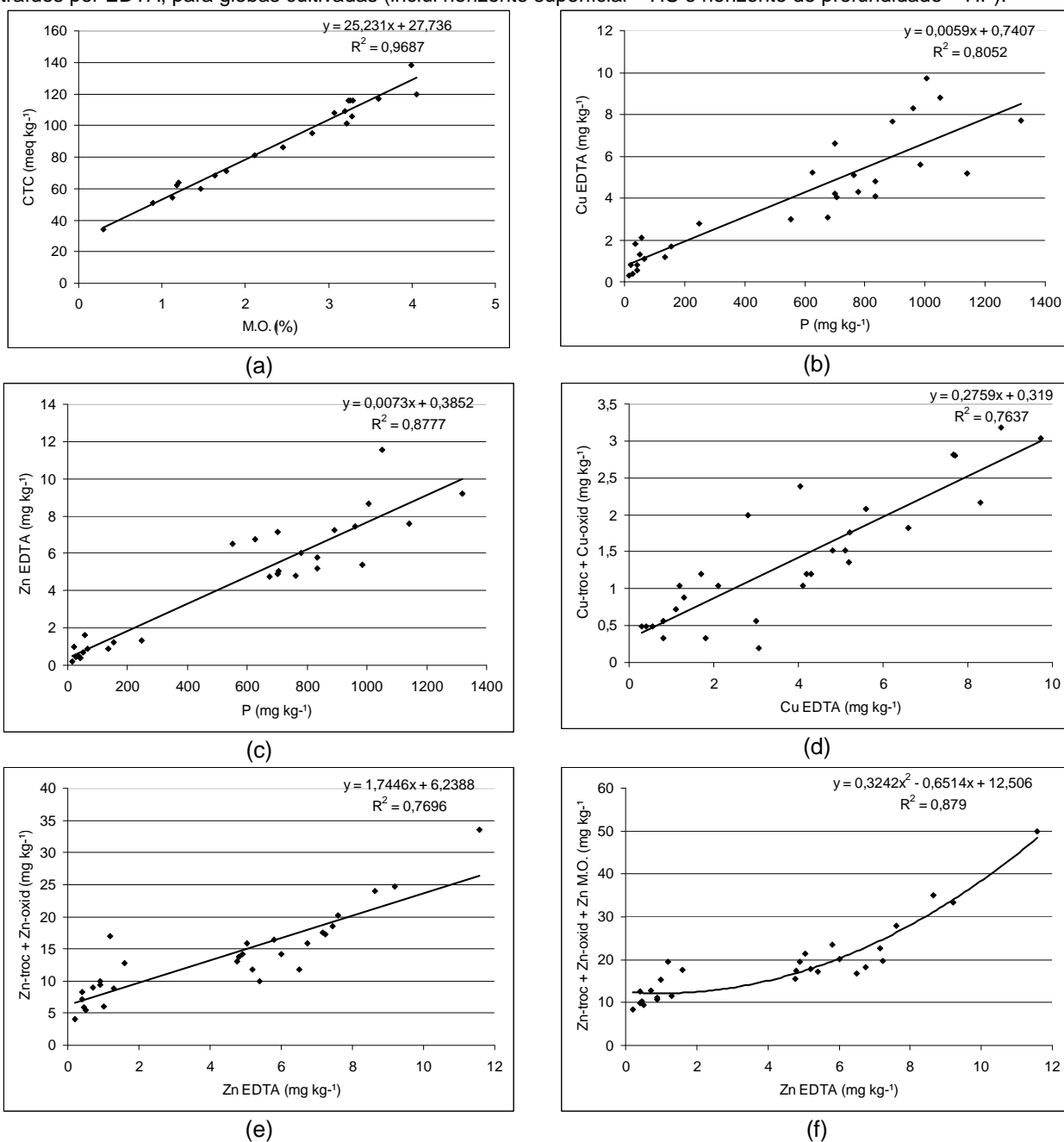
A aplicação de dejetos de suínos nos solos favorece o acúmulo de Cu e de Zn em superfície, sob formas com disponibilidade variável (trocável, ligada a óxidos-fosfatos-carbonatos ou ligada à matéria orgânica). Os principais fatores que afetam a quantidade e a forma sob a qual os metais se encontram nos solos são o pH, a concentração de fósforo e a de matéria orgânica, sendo que há boa regressão entre a concentração de fósforo e as frações de maior disponibilidade de Cu e Zn.

Os metais-traço apresentam-se distribuídos de forma semelhante nos horizontes superficial e subsuperficial dos solos cultivados: Cu: ligado à matéria orgânica > residual > ligado a óxidos > trocável; Zn: residual > ligado a óxidos > ligado à matéria orgânica > trocável.

A extração com o complexante EDTA é adequada para avaliação da disponibilidade de Cu e Zn no solo, podendo servir de base para a estimativa de Cu e de Zn retidos sob a forma trocável e/ou associados a óxidos de Fe e Mn (incluindo também fosfatos e carbonatos) e/ou à matéria orgânica.

No Brasil tem sido recomendada a prática de adubação orgânica com dejetos como forma de minimizar custos com fertilização química e forma de dar destino à grande quantidade de dejetos produzidos pelo sistema intensivo de criação de suínos (EPAGRI, 1995; MIRANDA et al., 2000; PERDOMO, 2000; OLIVEIRA, 1993). Esta recomendação, entretanto, deve considerar as quantidades de metais traço presentes nos dejetos, evitando-se o elevado enriquecimento do ambiente por estes elementos. Destaca-se que valores mais elevados do que os encontrados neste trabalho já foram registrados no Brasil, em regiões de elevada produção suinícola (MATTIAS, 2006; POCOJESKI et al., 2004).

Figura 2. Regressões simples e equações obtidas para diferentes parâmetros químicos, frações de metais e Cu e Zn extraídos por EDTA, para glebas cultivadas (inclui horizonte superficial – HS e horizonte de profundidade – HP).



REFERÊNCIAS

AJMONE-MARSAN, F.; CÔTÉ, D.; SIMARD, R.R. Phosphorus transformation under reduction in long-term manured soils. **Plant and Soil**, v. 282, p. 239-250, 2006.

AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; GOMES, M. F.; VELLOSO, A.C.X.; OLIVEIRA, C. Fracionamento de zinco e chumbo em solos tratados com fertilizantes e corretivos. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 21, p. 17-21, 1997.

ARANTES, V.M.; THOMAZ, M.C.; KRONKA, R.N.; MALHEIROS, E. B.; BARROS, V. M.; PINTO, E. S.; BUDIÑO, F. E. L.; FRAGA, A. L.; RUIZ, U. dos S.; HUAYATE, R. A. R. Níveis de zinco na dieta de leitões recém-desmamados: desempenho, incidência de diarreia, isolamento de *E. coli* e análise econômica. **B. Indústr. anim.**, v. 62, n. 3, p. 189-201, 2005.

BAIZE, D. Teneurs totales en "métaux lourds" dans les sols français: résultats généraux du programme ASPITET. **Courrier de l'Environnement**, v. 39, p. 39-54, 2000.

Disponível em: <http://www.inra.fr/dpenv/baizec39.htm>. Acesso em: 14 abr. 2007.

BAIZE, D.; TERCÉ, M. (Coord.). **Les éléments traces métalliques dans les sols**: approches fonctionnelles et spatiales. Paris: INRA, 2002. 565 p.

BELLAVER, C.; GOMES, P. C.; SOBESTIANSKY, J.; FIALHO, E. T.; BRITO, M. A. V. P.; FREITAS, A. R.; PROTAS, J. F. O cobre como promotor do crescimento em suínos. Embrapa Suínos e Aves, Concórdia, 1981. (Comunicado Técnico, 31).

BERWANGER, A.L.; CERETTA, C.A.; SANTOS, D.R. Alterações no teor de fósforo no solo com aplicação de dejetos líquidos de suínos. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 32, p. 2525-2532, 2008. Acesso em: 19 nov. 2011.

CASAGRANDE, J.C.; JORDÃO, C. B.; ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, O. A. D. Copper desorption in a soil with variable charge. **Sci. Agric.**, v. 61, n. 2, p. 196-202, 2004.

CERETTA, C.A.; LORENSINI, F.; BRUNETTO, G.; GIROTTO, E.; GATIBONI, L.C.; LOURENZI, C.R.; TIECHER, T.L.; DE CONTI, L.; TRENTIN, G.; MIOTTO, A. Frações de fósforo no solo após sucessivas aplicações de dejetos de suínos em plantio direto. **Pesq. Agropec. Bras.**, v. 45, n. 6, p. 593-602, 2010.

COFRAC. Le portail d'accréditation en France. Accréditation n° 1-1380. Disponível em <<http://www.cofrac.fr/annexes/sect1/1-1380.doc>>. Acesso em: 08 ago. 2010.

COUTO, R.R.; COMIN, J.J.; BEBER, C.L.; URIARTE, J.F.; BRUNETTO, G.; BELLI FILHO, P. Atributos químicos em solos de propriedades suíniolas submetidos a aplicações sucessivas de dejetos de suínos no município de Braço do Norte, Santa Catarina. **Scientia Agraria**, v. 11, n. 6, p. 493-497, 2010.

COVELO, E.F.; VEGA, F.A.; ANDRADE, M.L. Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components. **Journal of Hazardous Materials**, v. 140, p. 308-315, 2007.

CURMI, P.; WIDIATMAKA, S. Soil distribution model in the loamy cover of the Armorican Massif (France): role and origin of hydromorphy. (Enregistrement scientifique n. 404). Disponível em: natres.psu.ac.th/Link/SoilCongress/bdd/symp30/404-t.pdf. Acesso em: 21 mar. 2010.

EPAGRI - EMPRESA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA E DE EXTENSÃO RURAL DO ESTADO DE SANTA CATARINA. **Aspectos práticos do manejo de dejetos suínos**. Florianópolis: EPAGRI/EMBRAPA-CNPSA, 1995. 106 p.

FRENTIU, T.; PONTA, M.; LEVEL, E.;

GHEORGHIU, E.; KASLER, I.; CORDOS, E. A. Validation of the Tessier scheme for speciation of metals in soil using the Bland and Altman test. **Chemical Papers**, v. 62, n. 1, p. 114-122, 2008.

GIROUX, M.; CHASSÉ, R.; DESCHÊNES, L.; CÔTÉ, D. Étude sur les teneurs, la distribution et la mobilité du cuivre et du zinc dans un sol fertilisé à long terme avec des lisiers de porcs. **Agrosol**, v. 16, n. 1, p. 23-32, 2005.

GLEYZES, C.; TELLIER, S.; ASTRUC, M. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. **Trends in analytical chemistry**, v. 21, n. 6+7, p. 451-467, 2002.

HADLICH, G. M.; UCHA, J. M. Distribution of cadmium in a cultivated soil in Brittany, France. **Scientia Agrícola (USP. Impresso)**, v. 67, p. 731-736, 2010.

INRA. Laboratoire d'Analyses des Sols d'Arras. **Méthodes d'analyse**: sols. Disponível em: <http://www.lille.inra.fr/las/methodes_d_analyse/sols/>. Acesso em: 10 jan. 2010.

LEGROS, J-P.; MARTIN, S.; BAIZE, D.; RIVIÈRE, J-M.; LEPRÊTRE, A. Accumulation de cuivre et de zinc dans une parcelle de l'observatoire de la qualité des sols (OQS). In: BAIZE, D.; TERCÉ, M. (Coord.). **Les éléments traces métalliques dans les sols**: approches fonctionnelles et spatiales. Paris: INRA, 2002. 565 p.

LÉIS, C.M.; DOTZBACH, D.; COUTO, R.R.; BEBER, C.L.; COMIN, J.J. Teores de NPK na fitomassa da aveia preta (*Avena stringosa*) em um Argissolo Vermelho Amarelo típico adubado com dejetos de suínos. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS DE ANIMAIS, 1. Florianópolis, 2009. **Anais...**, Concórdia: Embrapa Suínos e Aves, v. 2, p. 373-377, 2009.

LEVASSEUR, P. Composition chimique détaillée des aliments et des lisiers de porc. **TechniPorc**, v. 25, n. 1, p. 19-25, 2002.

MATTIAS, J.L. Metais pesados em solos sob aplicação de dejetos líquidos de suínos em duas microbacias hidrográficas de Santa Catarina. 2006. 164 p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2006.

MELO, E.E.C. de; NASCIMENTO, C.W.A. do; SANTOS, A.C.Q. Solubilidade, fracionamento e fitoextração de metais pesados após aplicação de agentes quelantes. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 30, p. 1051-1060, 2006.

MELO, E.E.C. de; NASCIMENTO, C.W.A. do; SANTOS, A.C.Q.; SILVA, A.S. da. Disponibilidade

e fracionamento de Cd, Pb, Cu e Zn em função do pH e tempo de incubação com o solo. **Ciênc. agrotec.** [online], v. 32, n. 3, p. 776-784, 2008.

MIRANDA, C. R. de; ZARDO, A. O.; GOSMANN, H. A. Uso de dejetos de suínos na agricultura. Concórdia: EMBRAPA-CNPQA, 2000. (Instrução técnica para suinocultor, 11).

NACHTIGALL, G.R.; NOGUEIRO, R.C.; ALLEONI, L.R.F. Formas de cobre em solos de vinhedos em função do pH e da adição de cama-de-frango. *Pesq. Agropec. Bras.*, v. 42, n. 3, p. 427-434, 2007.

NUNES, W.A.G.A.; SILVA, C.P.; SILVA, A.G. Efeito de diferentes doses de esterco suíno sobre os teores de fósforo e zinco de um Latossolo Vermelho distrófico cultivado com trigo, em Mato Grosso do Sul. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS DE ANIMAIS, 1. Florianópolis, 2009. **Anais...**, Concórdia: Embrapa Suínos e Aves, v. 2, p. 383-388, 2009.

OLIVEIRA, P. A. V. de. (coord.). **Manual de manejo e utilização dos dejetos de suínos.** Concórdia: EMBRAPA-CNPQA, 1993. 188 p. (Documentos, 27).

PEDRO, G.; DELMAS, A.B. Les principes géochimiques de la distribution des éléments traces dans les sols. **Annales Agronomiques**, v. 21, p. 483-519, 1970.

PERDOMO, C. C. **Sugestões para o manejo, tratamento e utilização de dejetos suínos.** Concórdia: EMBRAPA-CNPQA, 2000. (EMBRAPA-CNPQA. Instrução técnica para suinocultor, 12).

PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURTI, N.; ANDERSON, S.J.; LIMA, J.M. Adsorção e dessorção de cádmio, cobre e chumbo por amostras de Latossolos pré-tratadas com fósforo. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 28, n. 2, p. 377-384, 2004.

POCOJESKI, E.; MATTIAS, J. L.; MOREIRA, I. C.; CERETTA, C. A.; TRENTIN, E. E.; GIROTTO, E.; LORENZI, C. (2004). Cobre, zinco e manganês em solos sob aplicação de dejetos líquidos de suínos na microbacia hidrográfica do rio Coruja/Bonito, Braço do Norte – Santa Catarina. In: FERTBIO2004, Resumos expandidos. Disponível em: <http://w3.ufsm.br/ppgcs/congressos/Fertbio2004/Fertbio_2004.htm>

POPOVA A. A. Effect of mineral and organic fertilizers on the status of heavy metals in soils. **Soviet S. Sci.**, v. 23, n. 6, p. 38-44, 1991.

RAO, C.M.R.; SAHUQUILLO, A.; LOPEZ SANCHEZ, J.F. A review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in

soils and related materials. **Water Air Soil Pollut.**, v. 189, p. 291-333, 2008.

TEDESCOLL, M.J. Fracionamento sequencial de cádmio e chumbo em solos. **Ciência Rural**, v. 37, n. 5, 2007.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, v. 51, n. 7, p. 844-851, 1979.

WALNA, B.; SIEPAK, M. Heavy metals: their pathway from the ground, groundwater and springs to Lake Góreckie (Poland). **Environ. Monit. Assess.**, v. 184, p. 3315-3340, 2012.

ZHANG, M.; ALVA, A. K.; LI, Y. C.; CALVERT, D. V. Chemical association of Cu, Zn, Mn, and Pb in selected sandy citrus soils. **Soil Sci.**, v. 162, p. 181-188, 1997.