

## **DETERMINAÇÃO DE METAIS EM SOLOS TROPICAIS USANDO A SOLUÇÃO DE DTPA EM pH 7,3**

**Versão atualizada e corrigida do capítulo 16 do livro de métodos “Análise  
Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais” de Raij et al.  
(2001)<sup>1</sup>**

### **PRINCÍPIO**

O método do DTPA é eficiente para avaliar a disponibilidade de micronutrientes metálicos (Cu, Fe, Mn, Ni e Zn) em amostras de solo. Estudos realizados em solos do Estado de São Paulo mostraram valores de correlação entre o teor de Zn ou de Cu no solo extraídos pelo DTPA e os teores na planta foram iguais ou melhores que aqueles obtidos usando os métodos mais empregados no Brasil como Mehlich-1 e HCl (Abreu et al. 1997). O DTPA tende a ser mais eficiente que o Mehlich-1 e HCl quando a disponibilidade de Zn e de Cu é alterada pela calagem, prática comum na agricultura.

### **O caso da determinação de Mn em amostras de solo**

As soluções ácidas e quelantes, como a de DTPA, têm mostrado coeficientes de correlação semelhantes entre Mn-solo e Mn-planta. Entretanto, em solos adubados com óxidos de Mn, o DTPA tende a ter melhor comportamento (Abreu et al., 1996).

A determinação do Mn extraído por DTPA tem mostrado, nos últimos anos, variação muito maior do que para os demais metais entre os laboratórios no Ensaio de Proficiência IAC, o que não era esperado. Em função dessa variação, muitos laboratórios passaram a fazer alterações nos procedimentos analíticos para melhorar suas avaliações, gerando protocolos díspares, o que não é adequado para o Ensaio de Proficiência. Em razão disso, testes foram feitos para elucidar a razão da variabilidade de resultados de Mn. Os testes envolveram o método de secagem do solo antes da análise, as quantidades de

---

<sup>1</sup> Utilizando o Mn como exemplo para curvas de calibração e discussão dos procedimentos.

solo empregadas, o tempo e a velocidade de agitação da suspensão solo-extrator, o armazenamento do sobrenadante, e o pH da solução DTPA.

O procedimento para a quantificação da amostra de solo, por pesagem ou cachimbagem, teve pouco efeito nos resultados. O uso de cachimbos de 10 cm<sup>3</sup> resultou em teores ligeiramente superiores (ao redor de 6%) aos obtidos com a pesagem em balança (figura 1). Isso se deve, provavelmente, à maior precisão da balança e ao fato de o volume dos cachimbos poder variar com o desgaste das bordas. Todavia, cachimbos com volume conhecido de 10 cm<sup>3</sup> são mais práticos e rápidos de usar e apresentam resultados satisfatórios, podendo ser empregados em laboratórios de rotina (Abreu et al., 2008).

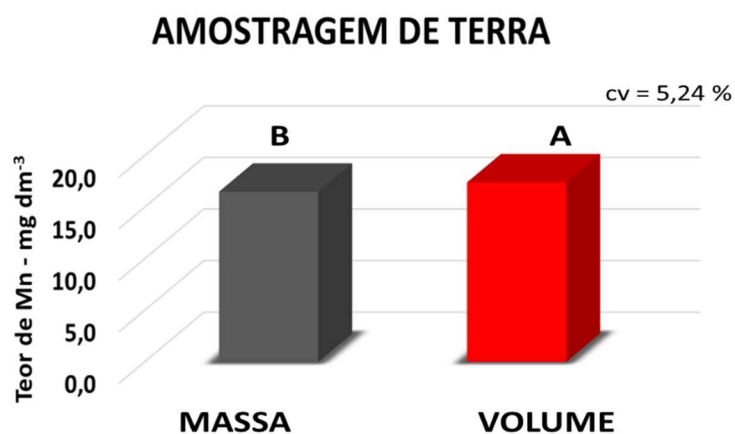


Figura 1- Teor de Mn disponível no solo em função da forma de amostragem de terra, pesagem (gramas) ou volume (cachimbo de 10 cm<sup>3</sup>).

Observou-se que ligeiras variações na velocidade de agitação, de 200 ou 220 rpm, não interfere nos resultados de Mn no solo. Assim, deve-se utilizar a velocidade recomendada no protocolo, que é de 220 rpm (Raij et al., 2001).

O tempo de agitação deve ser mantido em no mínimo 120 minutos. A agitação por tempo inferior pode diminuir a extração de Mn por DTPA. É importante também manter o pH da solução extratora de DTPA em 7,3. Alterações no pH da solução extratora, tanto para acima, quanto para abaixo, afetam a extração de Mn e, portanto os valores analíticos de Mn disponível. Portanto, antes da extração, o pH da solução de DTPA deve ser aferido e, se necessário, ajustado a pH 7,3.

O sobrenadante obtido após a filtração da suspensão solo-DTPA não deve ser armazenado para posterior leitura por período superior a 7 dias. Em alguns solos, tempos mais longos de armazenamento podem resultar em alterações na forma química do Mn e, conseqüentemente, em valores mais altos de leitura.

Dentre todos os fatores, o método de secagem das amostras de terra é o que mais interfere nos resultados de determinação de Mn por DTPA. Alguns laboratórios secam as amostras em estufas com circulação forçada de ar (ou não) a 40°C para ganhar tempo em relação à secagem ao ar. Porém, os resultados dos testes mostraram que a secagem das amostras de terra em estufa a 40°C aumenta o teor de Mn extraído em DTPA, em média, em 30%, em relação ao uso de Terra Fina Seca ao Ar (TFSA) (Figura 2). Isto se deve às reações de oxi-redução do Mn no solo, especialmente em solos argilosos. O aquecimento de solos úmidos estimula a redução de  $Mn^{3+}$  a  $Mn^{2+}$ , resultando no aumento artificial do teor de Mn disponível extraído por DTPA em pH 7,3.

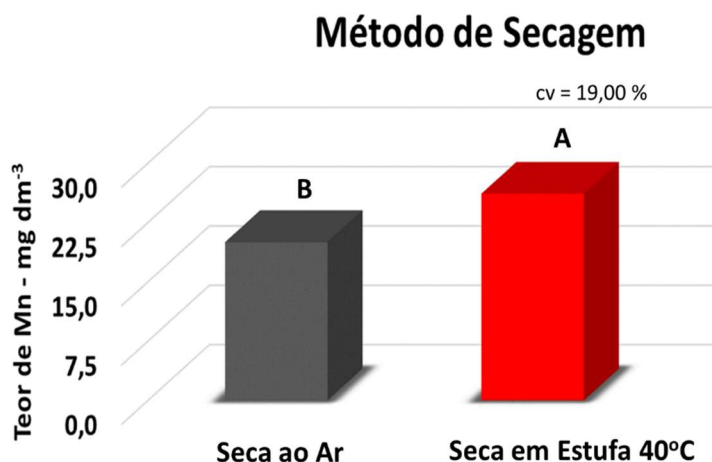


Figura 2- Teor de Mn disponível no solo em função do método de secagem das amostras de terra.

Resumindo, alterações do método original podem provocar desvios dos resultados analíticos. Isso tem consequência para os agricultores e, no caso de participação em Ensaio de Proficiência, afetar o desempenho dos laboratórios pois dados obtidos por métodos alterados não podem ser comparados. Portanto, para a determinação, com maior precisão e exatidão, de Mn no solo em extrator DTPA a pH 7,3 é preciso atentar aos detalhes do

método de extração, conforme descrito por Raji et al. (2001), **sem realizar alterações não validadas** anteriormente. Além disso, observar os seguintes pontos:

- a) Aferir o pH da solução extratora antes de iniciar a determinação, ajustando-a para pH 7,3;
- b) Após a extração, não armazenar o sobrenadante por tempo superior a uma semana para a realização da leitura;
- c) Usar a relação solo:solução extratora de 1:2;
- d) Não secar as amostras de solo em estufa a temperatura igual ou superior a 40° C.

Estes cuidados podem ser estendidos à análise de ferro (Fe) no solo, pois este micronutriente apresenta comportamento semelhante ao do Mn em solos tropicais brasileiros.

As determinações dos elementos podem ser feitas por espectrofotometria de absorção atômica em chama (AAS) ou por espectrometria de emissão em plasma (ICP-OES). É importante também prestar atenção na curva de calibração dos equipamentos. Geralmente, os equipamentos de AAS têm faixa linear mais estreita do que os ICP-OES. Se as amostras lidas no equipamento excederem a faixa linear e o analista utilizar o fator para estimar a concentração de Mn baseado no coeficiente angular da reta, o valor calculado para a amostra pode ser superestimado (veja discussão das Fig. 3 e 4). No caso de valores de leitura acima da faixa linear, o analista deve proceder à necessária diluição do extrato.

A seguir estão descritos os métodos de extração e os métodos para determinação por absorção atômica em chama e por ICP-OES. As quantidades utilizadas para a extração são de 20 cm<sup>3</sup> de solo e 40 mL de solução extratora de DTPA, pois para a determinação por espectrofotometria de absorção atômica quantidades maiores do extrato são necessárias para medir todos os elementos. Por sua vez, para a determinação por ICP-OES, técnica multielementar, pequenas porções do extrato, cerca de 5 mL, são suficientes. Portanto, pode-se utilizar quantidades menores de solo e da solução de DTPA para o ICP-OES, sem alterar a proporção solo-extrator de 1:2.

## PREPARO DAS AMOSTRAS

### EQUIPAMENTOS E MATERIAL

- 1) Cachimbos de PVC com 10 cm<sup>3</sup> de capacidade
- 2) Conjunto de frascos de polietileno com capacidade de aproximadamente 115 mL (tamanho aproximado de altura de 8 cm e diâmetro de 4,5 cm), com tampa plástica, colocados em bandeja de isopor encaixadas em suporte de alumínio
- 3) Dispensador com capacidade de 10 mL ou 20 mL
- 4) Mesa agitadora com movimento circular-horizontal, com rotação mínima de 220 rpm e suportes de alumínio para bandeja de isopor, com total de 30 frascos por suporte

*Outros tipos de agitadores também podem ser usados desde que haja revolvimento contínuo da suspensão de terra durante a agitação.*

*Mudanças no tipo de frasco e agitador devem ser evitadas. Se necessário fazê-lo, os equipamentos deverão ser testados previamente*

- 5) Papel de filtro, faixa azul, filtragem lenta
- 6) Medidor de pH de preferência com duas casas decimais
- 7) Pipetas volumétricas, balões volumétricos, béqueres e provetas, para preparo das soluções

*A vidraria deverá ser lavada com detergente e em seguida com uma solução diluída de HCl ou mesmo ser deixada em solução de HNO<sub>3</sub> ou HCl 10% v/v de um dia para outro*

### REAGENTES

*DTPA: ácido dietilenotriaminopentaacético, C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, massa molar 393,3 g mol<sup>-1</sup>, densidade 1,56 kg/L. Número CAS 67-43-6. A Merck comercializa o reagente com o nome Titriplex V*

*Ácido clorídrico (HCl) concentrado p.a. 37% (v/v). massa molar 36,46 g/mol, densidade 1,19 kg/L<sup>-1</sup>, Número CAS: 7647-01-0*

*Trietanolamina. N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>. Massa molar 149,19 g/mol. Densidade 1,124 kg/L. Número CAS 102-71-6*

*Cloreto de cálcio diidratado (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) p.a. Massa molar 147,01 g/mol, Número CAS 10035-024-8*

## SOLUÇÕES

- 1) **Solução Extratora DTPA** - ácido dietilenotriaminopentaacético (DTPA  $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ ) + trietanolamina (TEA  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) + cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ), a pH 7,30: adicionar em um béquer 1,96 g de DTPA, 14,9 mL de trietanolamina e aproximadamente 200 mL de água deionizada. Agitar bem para dissolução. Em seguida, adicionar 1,47 g de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Transferir para balão volumétrico de 1 L, completar o volume com água deionizada. Antes de usar a solução, corrigir o pH para  $7,30 \pm 0,05$  com ácido clorídrico  $4 \text{ mol L}^{-1}$ .
- 2) **Solução de ácido clorídrico  $4 \text{ mol L}^{-1}$** : adicionar vagarosamente e cuidadosamente 33 mL de HCl concentrado ( $d=1,19 \text{ g L}^{-1}$ ) em aproximadamente 50 mL de água deionizada. Completar o volume para 100 mL.

## PREPARO DOS EXTRATOS

- 1) Cachimbar  $20 \text{ cm}^3$  de solo em frascos de polietileno
- 2) Adicionar 40 mL da solução extratora de DTPA
- 3) Tampar os frascos e agitar por 2 horas a 220 rpm
- 4) Filtrar a suspensão imediatamente.

*A suspensão pode ser deixada filtrando durante a noite porque o processo é lento. Recomenda-se que qualquer modificação introduzida no método seja previamente comparada com os resultados obtidos usando o método aqui descrito*

**ATENÇÃO:** Para a determinação por ICP-OES, as quantidades de solo e solução extratora de DTPA podem ser reduzidas à metade. Portanto pode-se utilizar  $10 \text{ cm}^3$  de solo e 20 mL de solução de DTPA.

## DETERMINAÇÃO POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM CHAMA (AAS)

### SOLUÇÕES

- 1) **Soluções-padrão estoque** de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  para cada elemento: esta pode ser preparada a partir de padrão do elemento dissolvido (Titrisol-Merck, Diluit-JT Baker ou similar) ou adquirir soluções prontas específicas para uso em espectroscopia com ou sem acreditação pela norma ISO 17034.
- 2) **Solução Intermediária (I)**: transferir 2,0 mL da solução estoque de Cu ( $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ), 4,0 mL da solução estoque de Fe ( $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ), 1,0 mL da solução estoque Mn ( $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ), 1,0 mL da solução estoque de Zn ( $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ), para um balão de 100 mL e completar o volume com a solução extratora de DTPA. Esta solução conterà 20, 40, 10 e  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de Cu, Fe, Mn e Zn, respectivamente.

Se desejar determinar os elementos Cd, Cr, Ni e Pb, antes de completar o volume da solução Intermediária (I), acrescentar as seguintes quantidades: 0,5 mL da solução estoque de Cd ( $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ), 1,0 mL da solução estoque de Cr ( $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ), 1,0 mL da solução estoque de Ni ( $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 2,0 mL da solução estoque de Pb ( $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ) e então completar o volume para 100mL. Esta solução conterà: 5, 10, 10 e  $20 \text{ mg L}^{-1}$  de Cd, Cr, Ni e Pb, respectivamente.

- 3) **Solução-padrão de trabalho**: transferir os volumes da solução intermediária (I) indicados na Tabela 1 em anexo, para balões de 100 mL e completar o volume com a solução extratora de DTPA. As concentrações das soluções de trabalho sugeridas deverão ser ajustadas para cada elemento de acordo com o manual de instruções do espectrofotômetro de absorção atômica utilizado.

Tabela 1- Volumes da solução intermediária (I) usados para a preparação de 100 mL das soluções de trabalho e os valores de concentração das soluções-padrão no extrato e no solo para a proporção 1:2 (solo:solução), utilizadas para a calibração do espectrofotômetro de absorção atômica (AAS).

Solução Trabalho	Volume Sol I mL	Concentração do metal no extrato ----- mg L <sup>-1</sup> -----								Concentração do metal no solo ----- mg dm <sup>-3</sup> -----							
		Cu	Fe	Mn	Zn	Cd	Cr	Ni	Pb	Cu	Fe	Mn	Zn	Cd	Cr	Ni	Pb
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	5,00	1,00	2,00	0,50	0,50	0,25	0,50	0,50	1,00	2,00	4,00	1,00	1,00	0,50	1,00	1,00	2,00
3	10,00	2,00	4,00	1,00	1,00	0,50	1,00	1,00	2,00	4,00	8,00	2,00	2,00	1,00	2,00	2,00	4,00
4	20,00	4,00	8,00	2,00	2,00	1,00	2,00	2,00	4,00	8,00	16,0	4,00	4,00	2,00	4,00	4,00	8,00
5	25,00	5,00	10,00	2,50	2,50	1,75	2,50	2,50	5,00	10,00	20,0	5,00	5,00	2,50	5,00	5,00	10,00



## PROCEDIMENTO PARA A DETERMINAÇÃO POR AAS

- 1) Fazer a calibração do espectrômetro de absorção atômica utilizando as soluções-padrão de trabalho. Correlacionar os valores de absorvância com as concentrações de cada elemento equivalentes no solo (tabela 1). Caso o equipamento não seja computadorizado é conveniente colocar a curva em um gráfico para avaliar se o ajuste dos pontos está satisfatório (figura 3).
- 2) Ler a concentração dos elementos diretamente no filtrado, em, no máximo, 24 horas após a filtragem.  
*Caso haja necessidade de guardar o filtrado, armazená-lo em frascos tampados e em geladeira por no máximo 7 dias.*
- 3) Com os valores de absorvância, das amostras, calcular a concentração de cada elemento no solo.

As concentrações de Mn em solos agrícolas têm uma grande amplitude. Assim, às vezes é preciso fazer a curva de calibração com valores bastante variados. Ao contrário dos ICP-OES, curvas-padrão em equipamentos de AAS geralmente apresentam faixa linear apenas em baixas concentrações. Para curvas-padrão com amplas faixas de concentrações de Mn, a relação nem sempre é linear, como indica o exemplo da Figura 3.

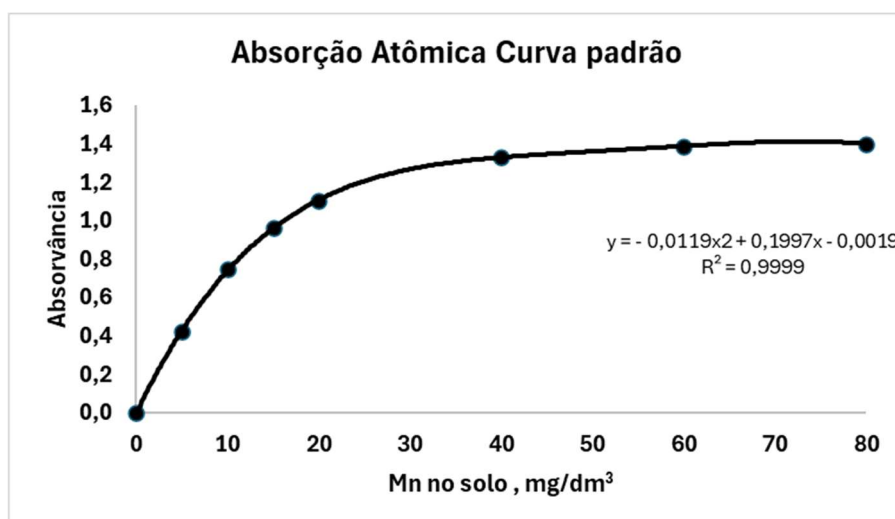


Fig. 3. Curva de calibração para Mn, feita em equipamento de Absorção Atômica com chama de ar-acetileno, modelo Perkin-Elmer A400, com leitura de Mn em

279,48 nm. Para demonstração, a curva foi feita com um número de pontos maior do que os da tabela 1.

Calcular os valores de concentração de Mn no solo a partir de uma curva-padrão como a da Fig.3 pode ser desafiador e gerar resultados errôneos.

A resolução de equação de segundo grau para obter a concentração de Mn no solo a partir da leitura de absorvância é complexa. Linearizar uma curva-padrão como a da Fig. 3 gera resultados muito discrepantes. É a pior alternativa (Fig. 4a). É provável que muitos laboratórios estejam fazendo isso sem saber, ao utilizar planilhas para ajustar regressões lineares com os dados da curva, sem plotá-la para checagem. Outra opção é utilizar apenas a parte próxima da linearidade com os pontos iniciais da curva (Fig. 4b). Neste caso, a linearização é aceitável e gera resultados de Mn no solo muito próximos dos valores da curva de calibração. Outra alternativa é plotar os eixos x e y invertidos. A equação do segundo grau pode ser ajustada com um modelo exponencial, permitindo calcular a concentração de Mn a partir das leituras de absorvância. Para faixas estreitas de valores, o ajuste da equação geralmente é muito bom (Fig. 4c).

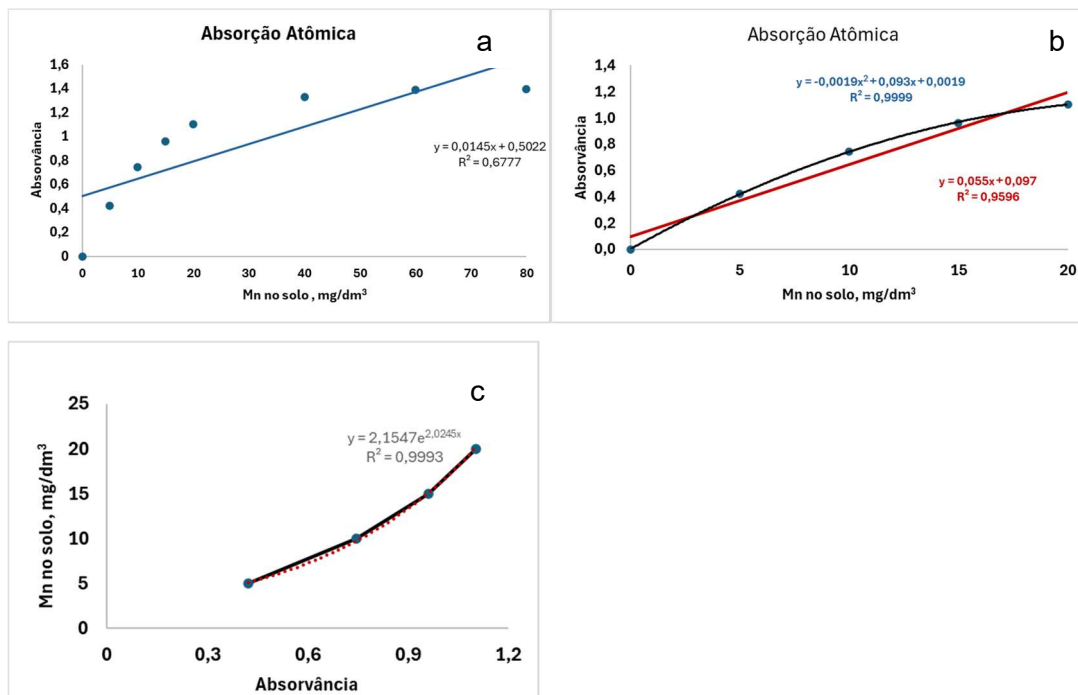


Fig. 4. Curvas de calibração para Mn, feita em equipamento de Absorção Atômica com chama de ar-acetileno, modelo Perkin-Elmer A400, com leitura de Mn em 279,48 nm. A) curva-padrão linearizada com todos os pontos; b) curva linearizada tomando apenas a faixa próxima da linearidade da curva, até 20

mg/dm<sup>3</sup> de Mn no solo; c) inversão dos eixos x e y com dados até 20 mg/dm<sup>3</sup> de Mn no solo.

As soluções apresentadas nas Fig. 4b e 4c não resolvem o problema de solos com altos teores de Mn. Neste caso, será preciso fazer diluição do extrato para que a leitura de absorvância fique na faixa linear da curva de calibração ou próximo dela.

## DETERMINAÇÃO POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA POR PLASMA (ICP-OES)

### SOLUÇÕES

Como as linhas espectrais no ICP-OES têm características diferentes das linhas de absorção do AAS, as concentrações das soluções de trabalho também devem ser ajustadas para o ICP. Este, geralmente, permite relações lineares entre as concentrações dos metais e intensidade de luz medida no equipamento em uma ampla faixa de concentrações de Mn. Portanto, as soluções intermediárias e de trabalho são diferentes entre o ICP e o AAS.

- 1) **Soluções-padrão estoque** de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  para cada elemento: preparar as soluções estoque do mesmo modo que para o AAS.
- 2) **Solução Intermediária (I)**: transferir 10,0 mL da solução estoque de Fe ( $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ), 5,0 mL da solução estoque Mn ( $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ), 1,0 mL da solução estoque de Cu ( $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 1,0 mL da solução estoque de Zn ( $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ) para um balão de 100 mL e completar o volume com a solução extratora de DTPA. Esta solução contém: 100, 50, 10 e 10  $\text{mg L}^{-1}$  de Fe, Mn, Cu e Zn, respectivamente.

*Se desejar determinar os elementos Cd, Cr, Ni e Pb, antes de completar o volume da Solução Intermediária, acrescentar os seguintes volumes: 0,5 mL da solução estoque de Cd ( $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ), 0,5 mL da solução estoque de Cr ( $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ), 0,5 mL da solução estoque de Ni ( $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 1,0 mL da solução estoque de Pb ( $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ) e então completar o volume para 100mL. Esta solução contém: 5, 5, 5 e 10  $\text{mg L}^{-1}$  de Cd, Cr, Ni e Pb, respectivamente.*

- 3) **Solução-padrão de trabalho**: transferir os volumes da solução intermediária (I), indicados na Tabela 2, para balões de 100 mL e completar o volume com a solução extratora de DTPA.

Tabela 2- Volumes da solução intermediária (I) usados para a preparação de 100 mL das soluções de trabalho e os valores de concentração das soluções-padrão no extrato e no solo para a proporção 1:2 (solo:solução) utilizadas para a calibração do espectrofotômetro de emissão óptica (ICP-OES).

Solução Trabalho	Volume Sol I	Concentração do metal no extrato								Concentração do metal no solo							
		Cu	Fe	Mn	Zn	Cd	Cr	Ni	Pb	Cu	Fe	Mn	Zn	Cd	Cr	Ni	Pb
	mL	----- mg L <sup>-1</sup> -----								----- mg dm <sup>-3</sup> -----							
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	5,00	0,50	5,00	2,50	0,50	0,25	0,25	0,25	0,50	1,00	10,00	5,00	1,00	0,50	0,50	0,50	1,00
3	10,00	1,00	10,00	5,00	1,00	0,50	0,50	0,50	1,00	2,00	20,00	10,00	2,00	1,00	1,00	1,00	2,00
4	25,00	2,50	25,00	12,5	2,50	1,25	1,25	1,25	2,50	5,00	50,0	25,00	5,00	2,50	2,50	2,50	5,00
5	50,00	5,00	50,00	25,00	5,00	2,50	2,50	2,50	5,00	10,00	100,0	50,00	10,00	5,00	5,00	5,00	10,00

## PROCEDIMENTO PARA A DETERMINAÇÃO POR ICP-OES

- 1) Ajustar o espectrômetro de ICP utilizando as linhas espectrais dos elementos a serem analisados, Cu: 324,754 nm, Fe: 259,940 nm, Mn: 257,610 nm, Zn: 213,856 nm, Cd: 226,502 nm, Cr: 267,716 nm, Ni: 231,604 nm e Pb: 220,353 nm. Alternativamente outras linhas espectrais disponíveis podem ser utilizadas, desde que não haja problemas de interferência. As demais condições de operação devem ser otimizadas dependendo do tipo e marca do equipamento. Consulte o manual de operação do seu equipamento para maior detalhamento.

*A parte óptica do espectrofotômetro de emissão óptica por plasma deve ser mantida sob vácuo ou estar sob fluxo de gás inerte (geralmente nitrogênio ou argônio). Dar preferência para nebulizadores que suportem alto teor salino e soluções viscosas, para evitar problemas de entupimentos*

- 2) Usar corretor de fundo, de acordo com as instruções operacionais do equipamento.
- 3) Fazer a curva de calibração utilizando as soluções-padrão de trabalho e as concentrações equivalentes no solo. Normalmente os espectrômetros de emissão em plasma calculam a regressão da curva de calibração. A figura 5 apresenta um exemplo da curva de calibração para a determinação de Mn por ICP-OES.
- 4) Determinar a concentração de cada elemento diretamente no filtrado, dentro de 24 horas no máximo.

*Caso haja necessidade de guardar o filtrado, armazená-lo em frascos tampados e em geladeira por no máximo 7 dias. Recomenda-se testar previamente qualquer modificação eventualmente introduzida no método, comparando os resultados com o método aqui descrito*

Notar, na Figura. 5, que a curva de calibração feita no ICP-OES é linear até altas concentrações de Mn no solo. O cálculo a partir da equação de regressão é muito mais simples do que no caso de AA, especialmente para altas concentrações de Mn. Geralmente, não é necessário fazer diluições de extrato quando a leitura é feita em ICP.

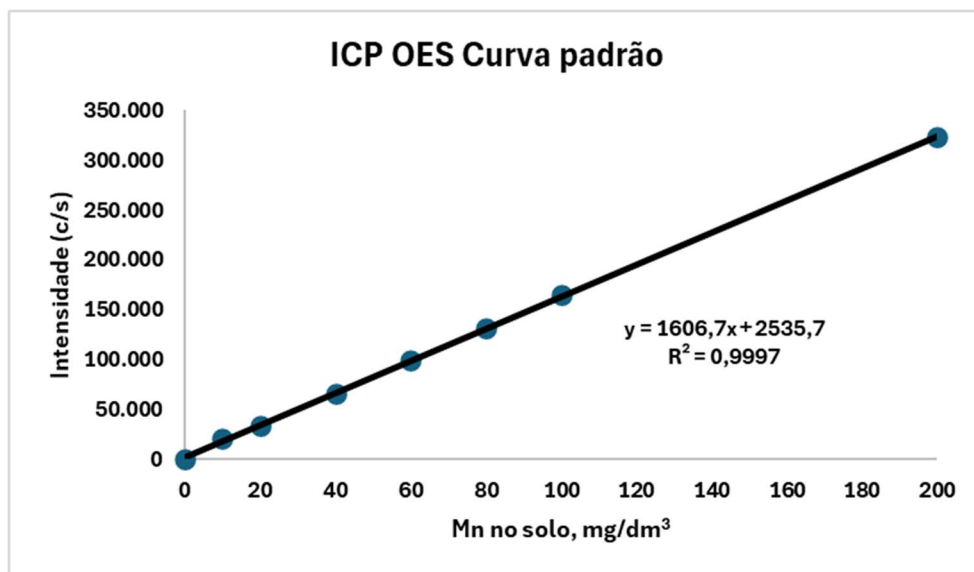


Figura 5- Curva de calibração para a determinação de Mn (260,568 nm) por um espectrômetro de emissão óptica por plasma (ICP-OES) em extrato de DTPA.

Estas medidas foram realizadas em um espectrômetro marca Varian (Varian Vista MPX). Notar que a concentração está calculada para o teor no solo, portanto os resultados das amostras não precisam ser multiplicados por dois.

## REFERÊNCIAS

- ABREU, C. A. de; ABREU, M. F. de; HARADA, L.S. & ANDRADE, J.C. de. The effects of the DTPA extraction conditions on the determination of micronutrients in Brazilian soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 28(1&2), 1-11, 1997.
- ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; BATAGLIA, O. C.; FURLANI, A. C ; FURLANI, P. R.; GONZALEZ, A. P. Micronutrient determination in water extracts of peat incubated with mineral fertilizers. *Acta Horticulturae*, v. 1, p. 1-2, 2007.
- ABREU, C.A de; LOPES, A.S.; RAIJ, B. van. Análise de micronutrientes em solos brasileiros: situação atual e perspectiva. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 26, 1997, Rio de Janeiro. Resumos. Rio de Janeiro: SBCS, 1997. 20p. (CD-ROM).
- ABREU, C.A. de; RAIJ, B. van; TANAKA, R.T. Fontes de manganês para soja e seus efeitos na análise do solo. *R. bras. Ci. Solo*, 20(1):91-97, 1996.
- LINDSAY, W. L.; NORVELL, W. A. Development of DTPA soil for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42:421-428, 1978.

MELLIS, E.V., ABREU, M.F., PRESTA, R. PARTICULARIDADES NA DETERMINAÇÃO DE Mn DISPONÍVEL EM SOLOS. PALESTRA MINISTRADA na 39ª Reunião Anual do Sistema do Programa de Qualidade do Sistema IAC de Análises de Solos (2022) <https://www.youtube.com/watch?v=gX6ROGuVshk>

RAIJ, B. VAN.; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. (2001). Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais. Campinas: Instituto Agrônômico. p. 285.