

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“APLICAÇÃO DE ZnO NANOESTRUTURADO NA
AGRICULTURA”**

André Luiz Evangelista Fattobene

Orientador: Edson Roberto Leite

São Carlos - SP
2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“APLICAÇÃO DE ZnO NANOESTRUTURADO NA
AGRICULTURA”**

André Luiz Evangelista Fattobene

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE PROFISSIONAL EM QUÍMICA, área de concentração: QUÍMICA TECNOLÓGICA.

Orientador: Edson Roberto Leite

São Carlos - SP
2011

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

F254an

Fattobene, André Luiz Evangelista.

Aplicação de ZnO nanoestruturado na agricultura / André Luiz Evangelista Fattobene. -- São Carlos : UFSCar, 2011. 102 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Química. 2. ZnO. 3. Nanoestrutura. 4. Adubos e fertilizantes. I. Título.

CDD: 540 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Mestrado Profissional

Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado profissional do candidato André Luiz Evangelista Fattobene, realizada em 25 de março de 2011:



Prof. Dr. Edson Roberto Leite



Dr. Jony Eishi Yuri



Dr. Cauê Ribeiro de Oliveira

DEDICATÓRIA

Primeiramente dedico a Deus, razão de tudo existir.
Dedico também aos meus pais, razão pela qual estou aqui.
Finalmente dedico a Amira, Luna e Miguel, minha razão de existir.

“Se, a princípio, a ideia não é absurda, então não há esperança para ela.”

Albert Einstein

"Se não tivermos a chave não podemos abrir aquilo que não temos com que abrir, então do que adiantaria encontrar aquilo que precisa se aberto, e que não temos, sem primeiro encontrar a chave que o abra?"

Cap. Jack Sparrow

“Um cachorro não é um “quase humano”. E não conheço maior insulto para a raça canina do que descrevê-lo como tal.”

John Holmes

“A mente que se abre a uma nova ideia, jamais retornará a seu tamanho original.”

Albert Einstein

Mesmo que essa ideia tenha um tamanho nanométrico...

André Fattobene

AGRADECIMENTOS

A todos com quem convivo, convivi ou conviverei. Ao fim da vida serão essas experiências que me farão olhar para trás e ver que tudo faz sentido.

Agradecimentos especiais (sem ordem de importância):

- Ao comitê executivo da Agrichem por terem acreditado e apoiado esse trabalho, em especial a Gilberto Pozzan com quem discuti inúmeras vezes a produção de um nano fertilizante e a Luis Yabase, por ter realizado os primeiros testes com os fertilizantes nanométricos;
- Ao Prof. Edson Leite pela orientação, paciência e por comemorar cada resultado. À sua equipe e à equipe do LIEC, que me ajudaram nas análises e conhecimentos necessários para desenvolver esse trabalho, em especial Dn. Madalena e Rori;
- A todos os funcionários da Agrichem, em especial:
 - Ao pessoal da produção, envase, expedição e controle de estoque que ajudaram de uma forma ou de outra nas pesquisas no processo produtivo do fertilizante micronizado;
 - Ao CQ, em especial a Laiani pelas discussões, paciência, trocas de informações e pelas análises realizadas pela equipe;
 - Ao Reginaldo (Mineiro) e ao Washington, que deixaram o equipamento de produção do Zinco Nano pronto para ser utilizado e acompanharam o processo nos momentos em que não era possível a minha presença;
 - A Angelo e Riolando, pela amizade e por acompanharem todo o processo produtivo;
 - Ao Dep. de Manutenção, que mantiveram o equipamento em funcionamento, em especial ao Jeferson por ajudar ativamente nos tópicos sobre moagem de alta energia e histórico dos moinhos;
 - Ao Paulão (in memoriam).
- A Rafael Alves Ferreira, por ter informado tantas vezes a quantidade de esferas que cabiam dentro do moinho, e Gilmar (Gimi) por terem participado da primeira moagem nanométrica de Zinco Nano;
- Ao Prof. Jony Yuri e sua equipe que fizeram na UNINCOR os testes Agronômicos que foram vitais para a discussão dos resultados.
- A toda minha família e amigos pela paciência e companheirismo.

LISTA DE TABELAS

- TABELA 1.1 - Exportação de Zinco para diversas culturas [p. 17]
- TABELA 1.2 - Limites máximos de metais pesados tóxicos admitidos em fertilizantes minerais que contenham micronutrientes [p. 24]
- TABELA 1.3 – Limites de tolerância para excesso de nutrientes [p. 26]
- TABELA 2.1 - Amostras, volumes de aplicação e nº da análise para Zinco Super, Zinco Nano 4 e Testemunha [p. 47]
- TABELA 2.2 - Amostras, volumes de aplicação e nº da análise para Zinco Super, Zinco Nano 5 e Testemunha [p. 47]
- TABELA 2.3 - Análise do solo (P, K: Extrator de Mehlich 1; H+Al: Extrator SMP) [p. 48]
- TABELA 2.4 - Delineamento experimental dos campos e dosagens [p. 49]
- TABELA 3.1 - Número de medições e porcentagens relacionadas ao tamanho de partícula do produto Zinco Nano 4 [p. 53]
- TABELA 3.2 - Medições de densidade e pH ao longo dos meses do teste de envelhecimento precoce [p. 55]
- TABELA 3.3 - Número de medições e porcentagens relacionadas ao tamanho de partícula do produto Zinco Nano 5 [p. 60]
- TABELA 3.4 - Medições de densidade e pH ao longo dos meses do teste de envelhecimento precoce [p. 61]
- TABELA 3.5 - Número de medições e porcentagens relacionadas ao tamanho de partícula do produto Zinco Nano 5 após 1 ano e 3 meses [p. 64]
- TABELA 3.6 - Resultados das análises de folhas comparativos entre os fertilizantes e a testemunha para Zinco [p. 66]
- TABELA 3.7 - Desvio padrão, média + desvio padrão, média – desvio padrão e a média no intervalo válido para análise de zinco em folhas [p. 67]
- TABELA 3.8 - Desvio padrão, média + desvio padrão, média – desvio padrão e a média no intervalo válido para análise de zinco em grãos [p. 68]
- TABELA 4.1 - Comparativo de D50 e D90 entre Zinco Nano 4 e 5 [p. 72]
- TABELA 4.2 - Comparativo do D50 e D90 entre os fertilizantes [p. 73]
- TABELA 4.3 – Comparativo dos resultados dos tratamentos com Zinco Super, Zinco Nano 5 e testemunha [p. 77]

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1.1 - Aumento nas colunas de espiga de milho devido a aplicação de ZnO [p. 20]
- FIGURA 1.2 - Diferenças entre tamanhos de espigas com tratamento padrão e ZnO [p. 21]
- FIGURA 1.3 - Plantações de milho sem e com aplicação de ZnO [p. 21]
- FIGURA 1.4 - Demonstrativo da diferença de massa entre grãos de milho produzidos em plantas com tratamento de ZnO e sem ZnO [p. 22]
- FIGURA 1.5 - Laudo de análise de tamanho de partículas do fertilizante Zinco Super. [p. 23]
- FIGURA 1.6 - Certificado de análise do ZnO com metais pesados [p. 25]
- FIGURA 1.7 - Certificado de análise do fertilizante Zinco Super com metais pesados [p. 27]
- FIGURA 1.8 - Imagem do fertilizante Zinco Super sem moagem nano denotando a estrutura hexagonal do ZnO utilizado [p. 28]
- FIGURA 1.9 - Estrutura hexagonal ou wurtzita. As esferas em amarelos representam os átomos de zinco e as cinzas os átomos de oxigênio [p.29]
- FIGURA 1.10 - Imagem do ZnO da mesma marca porém em outra unidade de fabricação [p. 29]
- FIGURA 1.11 - Moinho de bolas [p. 31]
- FIGURA 1.12 - Moinho Atritor [p. 31]
- FIGURA 1.13 - Moinho Atritor de produção contínua [p. 32]
- FIGURA 1.14 - Moinho atritor horizontal [p. 32]
- FIGURA 2.1 - Imagem do produto Zinco Nano 4 analisada com ImageJ [p. 44]
- FIGURA 2.2 - Imagem do produto Zinco Nano 5 analisada com ImageJ [p. 44]
- FIGURA 2.3 - Imagem do produto Zinco Nano 5 analisado após 1 ano e 3 meses [p. 46]
- FIGURA 3.1 - Certificado de análise do fertilizante Zinco Nano 4 [p. 52]
- FIGURA 3.2 - Distribuição dos tamanhos de partícula do produto Zinco Nano 4 [p. 54]
- FIGURA 3.3 - Certificado de análise do fertilizante Zinco Nano 4 [p. 56]
- FIGURA 3.4 - Certificado de análise do fertilizante Zinco Nano 5 [p. 58]

FIGURA 3.5 - Certificado de análise de metais pesados do fertilizante Zinco Nano 5 [p. 59]

FIGURA 3.6 - Distribuição dos tamanhos de partículas do produto Zinco Nano 5 [p. 61]

FIGURA 3.7 - Certificado de análise do fertilizante Zinco Nano 5 [p. 63]

FIGURA 3.8 - Distribuição dos tamanhos de partículas do produto Zinco Nano 5 [p. 65]

FIGURA 3.9 - Gráfico comparativo das análises de folhas entre os fertilizantes e a testemunha para zinco [p. 66]

FIGURA 3.10 - Resultados de zinco na folha por aplicação [p. 68]

FIGURA 3.11 - Resultados de zinco nos grãos por aplicação [p. 68]

FIGURA 4.1 - Gráfico de D50 e D90 em função do tempo de moagem [p. 74]

FIGURA 4.2 - Gráfico comparativo da distribuição dos tamanhos de partículas [p. 74]

FIGURA A.1 - Análise de folha de rabanete aplicado com Zinco Super (200 mL) [p. 84]

FIGURA A.2 - Análise de folha de rabanete aplicado com Zinco Super (200 mL) [p. 85]

FIGURA A.3 - Análise de folha de rabanete aplicado com Zinco Nano 4 (300 mL) [p. 86]

FIGURA A.4 - Análise de folha de rabanete aplicado com Zinco Nano 5 (300 mL) [p. 87]

FIGURA A.5 - Análise de folha de rabanete aplicado com Zinco Nano 4 (200 mL) [p. 88]

FIGURA A.6 - Análise de folha de rabanete aplicado com Zinco Nano 5 (200 mL) [p. 89]

FIGURA A.7 - Análise de folha de rabanete aplicado com Zinco Nano 4 (100 mL) [p. 90]

FIGURA A.8 - Análise de folha de rabanete aplicado com Zinco Nano 5 (100 mL) [p. 91]

FIGURA A.9 - Análise de folha de rabanete aplicado com Zinco Nano 4 (37,5 mL) [p. 92]

FIGURA A.10 - Análise de folha de rabanete aplicado com Zinco Nano 5 (37,5 mL) [p. 93]

FIGURA A.11 - Análise de folha de rabanete sem aplicação (Testemunha) [p. 94]

FIGURA A.12 - Análise de folha de rabanete sem aplicação (Testemunha) [p. 95]

FIGURA B.1 - Resultados de análise de zinco em folha de feijão [p. 97]

FIGURA B.2 - Resultado de análise de zinco nos grãos de feijão [p. 98]

FIGURA C.1 - Resultados Scott-Knott para número médio de grãos por vagem [p. 100]

FIGURA C.2 - Resultados Scott-Knott para massa média de grãos por planta [p. 101]

FIGURA C.3 - Resultados Scott-Knott para produtividade [p. 102]

RESUMO

APLICAÇÃO DE ZnO NANOESTRUTURADO NA AGRICULTURA. Nesse trabalho buscou-se produzir dois fertilizantes com nanopartículas de ZnO, caracterizá-los e aplicá-los de maneira a se estabelecer um comparativo entre a distribuição dos tamanhos de partículas e as dosagens de aplicação, utilizando-se como base um fertilizante comercial micronizado e mantendo-se a concentração. Para se produzir esses fertilizantes usou-se a abordagem Top-Down através da técnica de moagem de alta energia unida a técnicas de caracterização como microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (MEV-FEG), análise das micrografias com o software ImageJ obtendo-se a distribuição do tamanho de partículas, análise de teor e metais pesados através de um ICP-OES, pH, densidade, viscosidade e teste de envelhecimento precoce. Percebeu-se que durante os testes de envelhecimento houve precipitação indicando que o agente de suspensão não era eficiente. Após 1 ano e três meses analisou-se a distribuição do tamanho de partículas e constatou-se que não houve alteração significativa, demonstrando que o aumento da quantidade de dispersante foi adequado. Os testes agrônômicos se dividiram em duas etapas, sendo a primeira para se coletar os dados de qual dos dois fertilizantes teria o melhor desempenho e a segunda para entender qual seria a melhor dosagem e qual a melhor forma de aplicação. No primeiro teste, somente foi possível perceber a diferença entre os dois na dosagem de 37,5 ml/ha, a menor de todas sendo que o fertilizante Zinco Nano 5 apresentou melhor resultado. No segundo teste, onde foi testado o fertilizante Zinco Nano 5 em várias dosagens e aplicações via semente e via foliar, o resultado de 50 mL teve o melhor resultado em mg/kg de zinco na folha e no grão. As aplicações que trouxeram maior número médio de grãos por vagem foram as de 100 mL/ha via semente, 50 mL/ha via semente e 100 mL/ha via foliar. As aplicações que trouxeram maior massa média de grão por planta foram, 200 mL/ha via foliar, 100 mL/ha via foliar, 50 ml/ha via semente, 200 mL/ha via semente e 100 mL/ha via semente. Em relação às aplicações com maior produtividade estão na mesma sequência das de massa média por grãos. Esses resultados demonstram a eficiência e a viabilidade de se produzir um fertilizante em escala nanométrica.

ABSTRACT

APPLICATION OF NANOSTRUCTURED ZnO ON AGRICULTURE. In this study we attempted to produce two fertilizers with ZnO nanoparticles and also attempted to characterize and apply them in order to establish a comparison between the distribution of particle sizes and levels of implementation, using as basis a micronized commercial fertilizer keeping the concentration. To produce these fertilizers it was used the technologie called Top-Down using the technique of high energy milling among with characterization techniques such as scanning electron microscopy with field emission gun (SEM-FEG), analysis of micrographs using the software ImageJ obtaining the distribution of particle size, analysis of content and heavy metals by an ICP-OES, pH, specific gravity, viscosity and premature aging test. It was noticed that during the aging tests there was a precipitation, what indicated that the suspending agent was not effective. After a year and three months the distributions of particle size was analyzed and there was no significant change, demonstrating that the increased amount of dispersant was appropriate. The agronomic tests were divided into two phases, the first one was used to collect data about which of the two fertilizers would have the best performance and the second one was used to understand what the correct dosage and the best way of application. At the first test it was only possible to notice the difference between the two at a dosage of 37.5 ml/ha, the smallest of all. The fertilizer Nano Zinc 5 produced the better results. At the second test, when the fertilizer Nano Zinc 5 was tested in various dosages and applications at seeds and leaves, the best result in mg/kg at the leaf and grain was the 50 mL. The applications that have brought higher average number of seeds per pod were the one with 100 mL/ha by seed, 50 mL/ha via seed and 100 mL/ha on the leaves. The applications that have brought greater average weight of grain per plant were 200 mL/ha by leaves, 100 mL/ha by leaves, 50 ml/ha by seeds, 200 mL/ha by seeds and 100 mL/ha by seeds. Regarding productivity, applications with higher productivity are in the same sequence of average mass per grain. These results demonstrate the efficiency and feasibility of producing a fertilizer on the nanometer scale.

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO.....	14
1.1 - ZINCO.....	15
1.2 - DISPONIBILIDADE NO SOLO.....	16
1.3 - FUNÇÃO.....	18
1.4 - ESTRUTURA CRISTALINA.....	28
1.5 - TIPOS DE MOINHO.....	30
1.6 - MOAGEM DE ALTA ENERGIA.....	33
1.7 - ESTABILIDADE DE SUSPENSÕES.....	35
1.8 - OBJETIVO.....	37
2 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
2.1 - TOP-DOWN.....	38
2.2 - FORMULAÇÃO.....	39
2.3 - CARACTERIZAÇÃO.....	40
2.3.1 - ANÁLISE DE VISCOSIDADE.....	40
2.3.2 - ANÁLISE DE PH.....	40
2.3.3 - ANÁLISE DA DENSIDADE.....	40
2.3.4 - ANÁLISE DE TEOR.....	41
2.3.4.1 - REAGENTES E SOLUÇÕES.....	41
2.3.4.2 - PROCEDIMENTO.....	41
2.3.4.3 - DETERMINAÇÃO.....	42
2.3.5 - MEV-FEG.....	43
2.3.6 - TESTE DE ENVELHECIMENTO PRECOCE.....	45
2.4 - TESTES AGRONÔMICOS.....	46
2.4.1 - RABANETE.....	46
2.4.2 - FEIJÃO.....	47
3 - RESULTADOS.....	51
3.1 - ANÁLISES QUÍMICAS.....	51

3.1.1 - ZINCO NANO 4.....	51
3.1.1.1 - ANÁLISE DE VISCOSIDADE.....	51
3.1.1.2 - ANÁLISE DE PH.....	51
3.1.1.3 - ANÁLISE DA DENSIDADE.....	51
3.1.1.4 - ANÁLISE DE TEOR.....	51
3.1.1.5 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA.....	52
3.1.1.6 - TESTE DE ENVELHECIMENTO.....	54
3.1.2 - ZINCO NANO 5.....	57
3.1.2.1 - ANÁLISE DE VISCOSIDADE.....	57
3.1.2.2 - ANÁLISE DE PH.....	57
3.1.2.3 - ANÁLISE DA DENSIDADE.....	57
3.1.2.4 - ANÁLISE DE TEOR.....	57
3.1.2.5 - MEV-FEG.....	59
3.1.2.6 - TESTE DE ENVELHECIMENTO.....	61
3.2 - TESTES AGRONÔMICOS.....	65
3.2.1 - RABANETE.....	65
3.2.2 - FEIJÃO.....	67
4 - DISCUSSÃO.....	69
4.1 - ZINCO NANO 4.....	69
4.2 - ZINCO NANO 5.....	71
4.3 - COMPARATIVO ENTRE ZINCO NANO 4 E 5.....	72
4.4 - TESTES AGRONÔMICOS.....	75
5 - CONCLUSÕES.....	78
6 - SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	80
7 - BIBLIOGRAFIA.....	81
ANEXO A.....	83
ANEXO B.....	96
ANEXO C.....	99

1 - Introdução

“There's Plenty of Room at the Bottom”

Com o título da palestra dada por Richard Phillips Feynman (FEYNMAN, citado por DREXLER e PETERSON, 1989) na reunião da American Physical Society em Caltech em 29 de Dezembro de 1959, onde pela primeira vez foram usados os conceitos de nanotecnologia, este estudo descreve uma parte da história da Nanotecnologia.

Apesar dos conceitos sobre a manipulação de átomos somente terem sido discutidos pela primeira vez em 1959, o homem já sonhava com o “mundo nanométrico” há muitos séculos. Leucipo e Demócrito (450 - 400 a.C.), John Dalton (1808), Joseph John Thomson (1897), Ernest Rutherford (1911) e Niels Bohr (1920), com seus modelos atômicos, já pensavam e fizeram grandes descobertas nessa escala.

Feynman, em sua palestra, descreveu um processo que deveria ser desenvolvido, pelo qual seria possível a manipulação de átomos, usando uma série de ferramentas precisas para construir e operar em um conjunto menor e então, “descer” até a escala desejada.

O termo Nanotecnologia foi definido em um artigo de 1974 do professor Norio Tanigushi da Universidade de Ciências de Tóquio. Ele define: “Nanotecnologia consiste principalmente do tratamento de separação, consolidação, e deformação de materiais por um átomo ou por uma molécula” (TANIGUSHI, 1974).

Já nos anos 80, a ideia básica dessa definição foi explorada e ganhou profundidade com o Dr. K. Eric Drexler, que promoveu um significado tecnológico de fenômenos e dispositivos da nano escala.

A Nanotecnologia e a Nanociência começaram no início dos anos 80 com dois desenvolvimentos: o nascimento da ciência dos clusters e a invenção do microscópio de varredura por tunelamento. Esses desenvolvimentos levaram às descobertas dos fulerenos em 1986 e dos nanotubos de carbono poucos anos depois. Logo após, o desenvolvimento de nanocristais semicondutores foram estudados.

Desse ponto até hoje, várias pesquisas estão sendo desenvolvidas nas áreas farmacêuticas, de engenharia de materiais, químicas, bioquímicas, robóticas, eletrônicas, dentre outras.

É importante salientar que não foram encontrados materiais publicados diretamente relacionados ao processo de produção de fertilizantes nanométricos, nem dados sobre sua utilização.

O projeto foi desenvolvido com o apoio da empresa Agrichem do Brasil devido ao interesse da mesma pelo desenvolvimento de um fertilizante de alta tecnologia que seja aplicado em menor concentração e tenha alta absorção. Com essas características seria possível obter uma alta eficiência agrônômica devido a seu tamanho de partículas e tecnologia de suspensão, mesmo com reduções da na dosagem comercial e sem causar fitotoxicidade, mesmo aumentando-se a dosagem de aplicação desse novo fertilizante em relação à dosagem comercial.

Existem algumas suposições que são possíveis de serem levantadas em relação ao projeto.

Hoje o produto comercial da Agrichem tem suas partículas em suspensões de alta concentração e seus tamanhos são da escala de micrômetros. São compostos de uma alta tecnologia para garantir uma alta absorção e eficiência agrônômica, com liberação do nutriente de forma lenta.

1.1 - Zinco

A essencialidade do zinco para as plantas foi estabelecida cientificamente por CHANDLER et al. (1931). Em certas partes do mundo, a existência da deficiência do zinco foi reconhecida há apenas 30 anos. As razões para o reconhecimento do zinco como um elemento essencial estão relacionadas às funções vitais que esse micronutriente desempenha no metabolismo das plantas, relacionadas ao crescimento e maturação.

A Lei do Mínimo ou Lei de Liebig estabelece que a produtividade de uma cultura seja limitada pelo elemento que está presente em menor quantidade. Nesse caso, mesmo se aumentarmos a concentração dos demais nutrientes, não haverá um aumento da produtividade.

O zinco é um micronutriente encontrado em todos os tipos de solo, plantas e animais, porém não é tão abundante em solos arenosos e é pouco disponível em solos com grande quantidade de matéria orgânica.

No Brasil, é comum a deficiência de zinco em todas as regiões, principalmente em solos menos férteis que recentemente foram introduzidos como,

por exemplo, as áreas de desmatamento e também em solos que recebem calcário incorporado ou na superfície, no caso da técnica de plantio direto.

1.2 – Disponibilidade no solo

Estima-se que 30 a 60% do zinco esteja ligado ao Fe_2O_3 hidratado (goetita) e 20 a 45% à argila propriamente dita (MALAVOLTA, 1980). Esta retenção aumenta com a elevação do pH, reduzindo sua disponibilidade às plantas. Nos solos das regiões tropicais, uma alta proporção de zinco se encontra em formas adsorvidas na argila e na matéria orgânica (FAQUIN, 2005).

Como a variação de pH influencia diretamente a quantidade de zinco que pode ser disponibilizada para a planta (CONSOLINI e COUTINHO, 2004) em todos os estágios de desenvolvimento, a planta pode sofrer de deficiência de zinco nesses solos onde há aplicação de CaCO_3 e de MgCO_3 para corrigir a acidez do solo, elevando o pH.

Produções de grãos em áreas com deficiência de zinco podem ser reduzidas em até 30% a sua produtividade, causando elevados prejuízos aos produtores (ALLOWAY, 2008).

Abaixo segue a exportação de zinco em gramas para produção de 1 tonelada de diversas culturas, TABELA 1.1, retirado do material de marketing da Agrichem.

Cultura	g/t produzida (Zn)
Abacateiro (fruto)	5,10
Algodão (caroço)	13,00
Arroz (casca)	44,00
Batata (tubérculo)	3,75
Berinjela (fruto)	4,65
Café (coco)	6,00
Cana (colmo)	4,00
Citrus (fruto)	0,90
Feijão (grãos)	7,00
Fumo (folhas)	28,00
Girassol (grãos)	23,30
Maçã (fruto)	0,20
Milho (espiga)	34,00
Milho (grão)	28,00
Pêssego (fruto)	1,00
Pimentão (fruto)	0,75
Soja (grãos)	43,00
Trigo (grão)	40,00
Videira (fruto)	0,60

TABELA 1.1 - Exportação de Zinco para diversas culturas

Existe a dificuldade de obtenção de zinco através do solo devido ao mau uso, tanto em relação a replantios sem reposição de nutriente quanto pela própria característica do solo que é deficiente em zinco ou tem pH elevado. Existe também a interação com matéria orgânica e as adubações pesadas com fósforo que reduzem a disponibilidade de zinco no solo. O processo de lixiviação e o encharcamento do solo também representam perdas de zinco, já que o nutriente acaba sendo arrastado para as camadas mais profundas do solo. Observa-se também que com os melhoramentos genéticos, algumas espécies demonstram maior suscetibilidade à deficiência de zinco.

Também é considerado que o aumento de produtividade das culturas retira cada vez mais os nutrientes do solo e, o uso inadequado de corretores de pH como o calcário, que, apesar de indispensável para corrigir essa acidez, quando empregado de maneira inadequada pode induzir a deficiência de micronutrientes nas culturas. E, dentre os micronutrientes, o boro e o zinco são os que têm apresentado os maiores problemas de deficiência (FAQUIN, 2005).

A absorção de zinco pelo sistema radicular é dificultada pela inibição competitiva com outros nutrientes (DECHEN et al. 1991).

Segundo OLIVEIRA et al. (1999), a forma mais importante de movimentação do zinco no solo, devido a sua baixa concentração, parece ser por difusão que é o processo caracterizado pelo movimento do nutriente (através de água), de um ponto mais concentrado para um ponto de baixa concentração, próximo as raízes. Recomenda-se, portanto, que o zinco via solo seja preferencialmente aplicado próximo às raízes. E a forma em que o zinco é absorvido pelas raízes das plantas, de acordo com DECHEN et al. (1991), é como Zn^{2+} , podendo também ser na forma de Zn-quelato. É transportado pelo xilema para a parte aérea apenas na forma de Zn^{2+} , pois os quelatos que forma com os ácidos orgânicos são pouco estáveis (MALAVOLTA, 1979).

Nos laboratórios de desenvolvimento da Agrichem foram feitos ao longo dos anos vários testes que comprovaram a eficiência do produto comercial micronizado quando aplicado via semente e via foliar, tanto quando se tratava de análise de matéria-seca quando se tratava de análise de produtividade. Devido a esses resultados, as aplicações de zinco nesse trabalho seguiram essas duas modalidades de aplicações, e não a aplicação via solo convencional, inclusive pelos problemas de absorção já descritos.

1.3 – Função

O zinco é um componente essencial de vários sistemas de enzimas para a produção de energia, síntese proteica e regulação de crescimento. A deficiência de zinco em plantas apresenta também atraso na maturidade. O zinco não é tão móvel em plantas, então os sintomas de deficiência de zinco ocorrem principalmente no crescimento inicial. A pouca mobilidade de zinco nas plantas sugere a necessidade de uma constante oferta de zinco disponível para otimizar o crescimento.

Com deficiência de zinco as alterações morfológicas (visuais) ficam evidentes, principalmente nas partes mais jovens da planta. Dentre essas alterações podemos citar clorose internerval de folhas novas, folhas cor de bronze, pontos necróticos, folhas menores e lanceoladas, internódios curtos e atraso no crescimento.

A deficiência de zinco causa, portanto, redução do crescimento vegetal, o que impede a expansão das folhas e o alongamento do caule (internódios curtos).

Teores não adequados de zinco nas plantas provocam, conseqüentemente, grãos também deficientes, o que reflete negativamente na qualidade dos mesmos, como alimento para os animais e os seres humanos. Nas plantas, a moderada deficiência de zinco já pode causar decréscimo na produtividade.

O zinco participa do metabolismo do nitrogênio na planta e está também envolvido no metabolismo de auxinas, em particular no AIA (ácido indol acético). Trata-se de um micronutriente requerido na síntese do aminoácido triptofano, um precursor da biossíntese do AIA. As plantas com deficiência de Zinco apresentam grande diminuição do nível de RNA do que resulta a diminuição da síntese de proteína e daí a dificuldade para a divisão celular (MARCHNER, 1995).

Liga-se a grupos fosfolipídios e sulfídricos constituintes da membrana ou forma complexos tetraédricos com resíduos de sisteína da cadeia polipeptídica, bem como protege os lipídios e as proteínas da membrana contra danos oxidativos (MARCHNER, 1995). Por isso tem grande importância, pois impede a peroxidação da camada lipídica, mantendo a integridade da membrana plasmática.

O fornecimento de complementação de zinco torna-se necessário através de fontes inorgânicas como o $ZnSO_4$, o $ZnCl_2$ e o ZnO , sendo que é possível encontrar também na forma de quelatos (LOPES, 1999), sendo todos permitidos pela legislação vigente, IN nº 16 (MAPA, 2008).

Diante desse contexto, é muito clara a necessidade de obter uma fonte de zinco que facilite a penetração na planta, seja por via radicular, semente e/ou por via foliar.

Porém, apesar de os fertilizantes produzidos com as linhas comerciais de sais como o $ZnSO_4$ e o $ZnCl_2$ serem solúveis em água, só é possível produzir fertilizantes com baixa concentração de zinco devido aos baixos teores de zinco nessas matérias-primas já que o sulfato de zinco heptahidratado, que é o mais utilizado na fabricação, tem o teor de zinco próximo a 20% e o cloreto de zinco em solução tem aproximadamente 22%. Outro problema relatado a essas matérias-primas é a queima causada por dosagem mais elevada desses fertilizantes via foliar e redução de germinação quando aplicado via semente. No caso do sulfato de zinco, ao entrar em contato com o pH ácido encontrado dentro das plantas forma ácido sulfúrico e causa a queima. Do mesmo modo, o cloreto de zinco forma o ácido clorídrico e também promove a queima.

O ZnO, por outro lado, tem teor de zinco de aproximadamente 80%, sendo possível produzir fertilizantes com altos teores de zinco com densidades acima de 1,75 g/cm³, reduzindo-se assim a quantidade de água utilizada na fabricação e também as dosagens de aplicação. Segundo YURI et al. (2004), pode-se observar que doses de 500 mL/ha e 670 mL/ha de um produto formulado com ZnO trouxeram bons resultados de produtividade de milho, concluindo-se que não houve queima.

Outros resultados do uso do ZnO em fertilizantes comerciais da Agrichem são demonstrados nas FIGURAS 1.1, 1.2, 1.3 e 1.4.

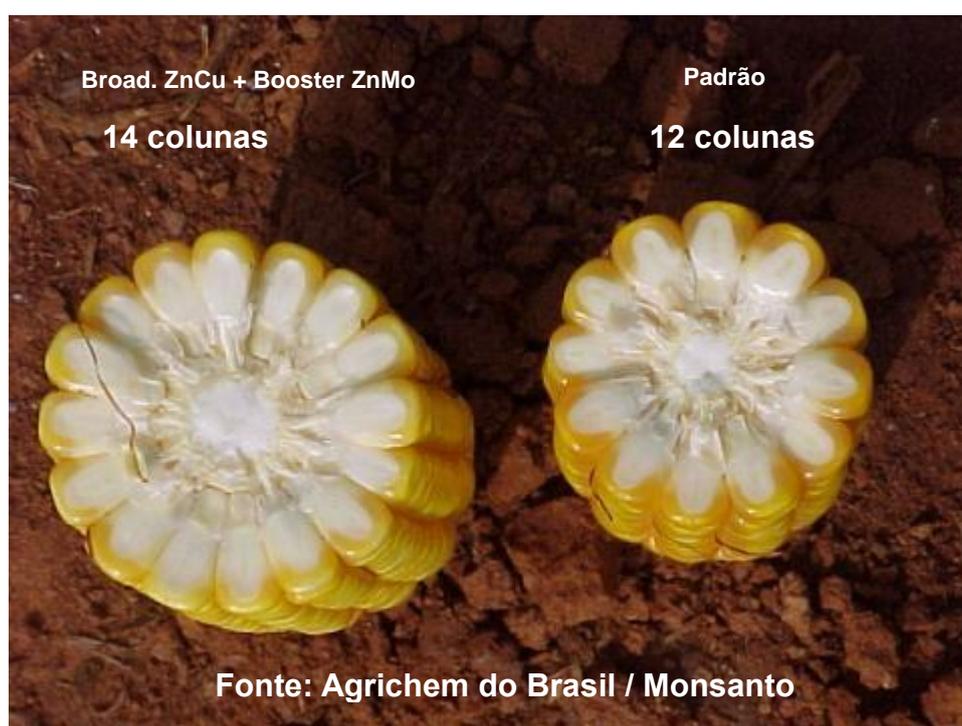


FIGURA 1.1 – Aumento nas colunas de espiga de milho devido a aplicação de ZnO

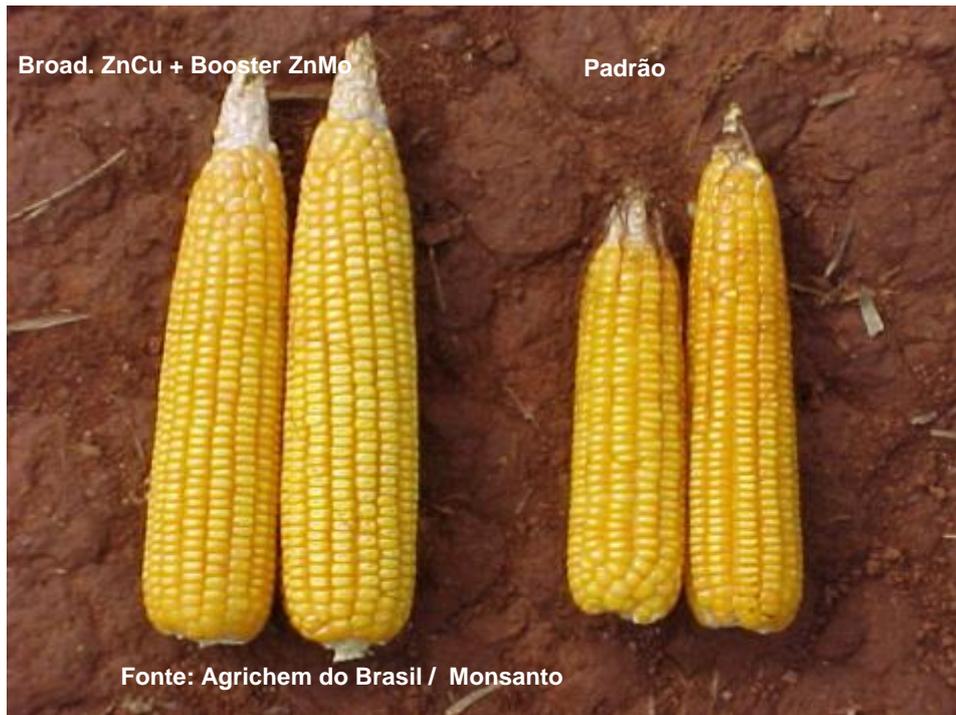


FIGURA 1.2 - Diferenças entre tamanhos de espigas com tratamento padrão e ZnO



FIGURA 1.3 - Plantações de milho sem e com aplicação de ZnO



FIGURA 1.4 – Demonstrativo da diferença de massa entre grãos de milho produzidos em plantas com tratamento de ZnO e sem ZnO.

Outra característica importante sobre o ZnO é relacionado à contaminantes, também conhecidos como metais pesados tóxicos. Existem várias classificações de ZnO com inúmeras graduações de impurezas logo, é imprescindível utilizar as classificações com pureza mais elevadas, como a alimentícia e farmacêutica.

Existem três processos principais de fabricação das linhas comerciais de ZnO, o processo direto ou processo americano, o processo indireto ou processo francês e o processo aquoso ou precipitação (IZA, 2009).

Aqui será tratado apenas do processo em que o ZnO utilizado é fabricado, que é o processo francês.

Várias rotas do processo francês foram desenvolvidas ao longo dos anos, mas todas elas utilizam-se da geometria da zona de combustão e do fluxo de ar para controlar o tamanho de partículas do ZnO produzido (IZA, 2009). Na fabricação podem ser usados como matéria-prima o zinco shg (special high grade)

com 99,995%, zinco hg (high grade), matérias-primas secundárias de zinco ou mesmo uma mistura dos três.

Essas matérias-primas são fundidas a 1100°C onde são volatilizados. Mesmo utilizando-se dessas matérias-primas de alta pureza, as fundições pirometalúrgicas podem formar uma mistura de zinco, cádmio (Cd) e chumbo (Pb), sendo o teor de chumbo no processo francês relativamente alto (IZA, 2009).

Para resolver esse problema, foi desenvolvido nos Estados Unidos duas colunas de destilação sendo uma pra Cd e uma para Pb, estando as duas em série (IZA, 2009).

Após o zinco volatilizado passar por essas colunas de destilação, entra em contato com o oxigênio formam o óxido de zinco que após resfriado é testado e ensacado (IZA, 2009).

A empresa Agrichem têm em sua linha comercial dois produtos com partículas micronizadas desse ZnO que são aplicados tanto no solo quanto via semente e está em processo de aprovação via foliar (já enviado trabalho ao MAPA), que são o Maxi Zinc (nº registro 09865 10049-1), com teor de zinco de 50% em massa e 100% em volume (% de zinco em massa vezes a densidade, unidade muito utilizada no campo) e o Zinco Super (nº de registro 09865 10054-7) com teor de zinco de 42,6% em massa e 75% em volume.

Nos fertilizantes acima citados, as partículas de ZnO estão da ordem de 0,30 a 3,0 µm como mostra o gráfico abaixo FIGURA 1.5, analisado nos laboratórios da Agrichem, no aparelho Mastersizer 2000 da empresa Malvern.

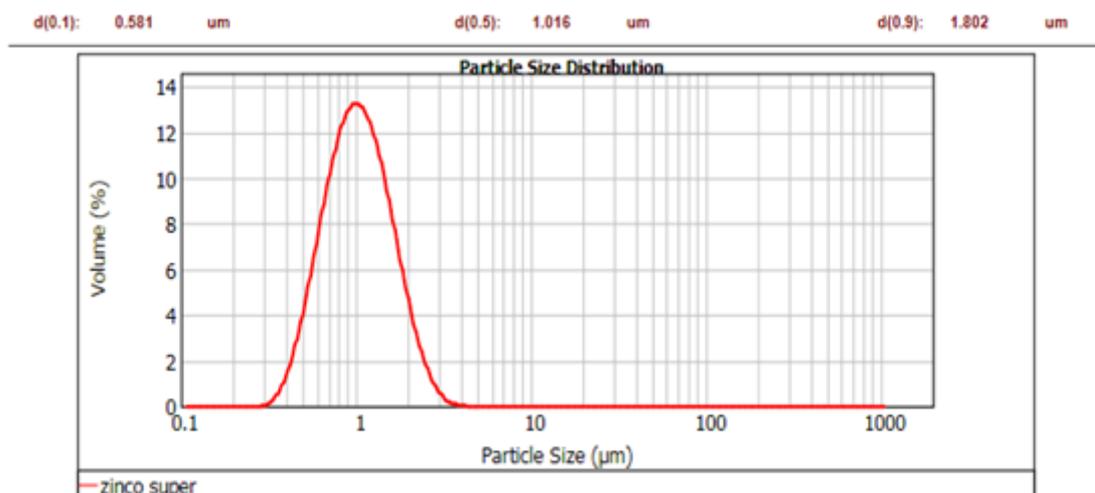


FIGURA 1.5 - Laudo de análise de tamanho de partículas do fertilizante Zinco Super

Em se tratar de contaminantes para fertilizantes com macronutrientes primários, macronutrientes secundários e micronutrientes, a legislação brasileira é abrangente quanto aos teores de metais pesados tóxicos permitidos em fertilizantes minerais, como mostra a TABELA 1.2 (MAPA, 2006). Existem limites máximos especificados para Cádmio, Chumbo, Mercúrio, Arsênio e Cromo. Porém, pelos fertilizantes Zinco Super e Maxi Zinc se tratarem de fertilizantes fornecedores exclusivamente de micronutriente, coluna D da TABELA 1.2 (MAPA, 2006), os limites máximos permitidos para Cr e Hg não são especificados.

Metal Pesado	Valor admitido em miligrama por quilograma (mg/kg) por ponto percentual (%) de P ₂ O ₅ e por ponto percentual da somatória de micronutrientes (%)		Valor máximo admitido em miligrama por quilograma (mg/kg) na massa total do fertilizante	
	Coluna A	Coluna B	Coluna C	Coluna D
				Aplicável aos fertilizantes fornecedores exclusivamente de micronutrientes e aos fertilizantes com macronutrientes secundários e micronutrientes
	P ₂ O ₅	Somatório da Garantia de micronutrientes	Aplicável aos fertilizantes minerais mistos e complexos com garantia de macronutrientes primários e micronutrientes	
Arsênio (As)	2,00	500,00	250,00	4000,00
Cádmio (Cd)	4,00	15,00	57,00	450,00
Chumbo (Pb)	20,00	750,00	1000,00	10000,00
Cromo (Cr)	40,00	500,00	--	--
Mercúrio (Hg)	0,05	10,00	--	--

TABELA 1.2 - Limites máximos de metais pesados tóxicos admitidos em fertilizantes minerais que contenham micronutrientes (MAPA, 2006)

No entanto, o ZnO utilizado para a fabricação dos fertilizantes Zinco Super e Maxi Zinc tem teor de metais pesados da ordem de 30 ppm de Pb e 5 ppm de Cd como mostra a FIGURA 1.6. O metal pesado As está abaixo do limite de quantificação do aparelho ICP-OES, do mesmo modo que os metais pesados Hg e Cr, que não têm limites máximos previstos na legislação, como denota a TABELA 1.2. A FIGURA 1.6 traz ainda o resultado da análise do teor de zinco nesse lote de

ZnO, também analisado no aparelho ICP-OES da Agrichem, sendo o resultado 79,0%.

 agrichem	Laboratório de Controle de Qualidade
	Certificado de Análise

Identificação da Amostra		
Amostra nº:	Produto: Óxido de Zinco	
Entrada: 16 / 05 / 2008	Análise: 16 / 05 / 2008	Saída: 16 / 05 / 2008
Lote: 0805001740	Obs.:	

Elementos	Garantias	Elementos	Garantias	Teores
Zn	---			() Solúvel em água
Cd	---			
Pb	---			(x) Teor Total
Cr	---			
As	---			(x) Metal pesado
Hg	---			

Resultados Analíticos da Amostra		
Elemento	Unidade	Resultado
Zn	%	78,92
Cd	mg / Kg	2,36
Pb	mg / Kg	30,18
Cr	mg / Kg	< L.Q
As	mg / Kg	< L.Q
Hg	mg / Kg	< L.Q

L.Q_{Cd} = 0,001 mg / Kg

L.Q_{Cr} = 0,002 mg / Kg

L.Q_{Pb} = 0,029 mg / Kg

L.Q_{As} = 0,01 mg / Kg

L.Q_{Hg} = 0,01 mg / Kg

Nota: A amostra foi analisada de acordo com métodos descritos na Instrução Normativa nº 28, publicada em 31/07/2007 pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. As análises de metais pesado foram realizadas de acordo com os métodos EPA 3120, 3030F, 3112B e 3114C.



Laiani Fischer Di Donato

Coord. Controle Qualidade

CRQ IV 04161171

Rua Uruguai, 1876 - Pq. Ind. Quito Junqueira - CEP: 14075-330 - Ribeirão Preto - SP - Brasil - PABX: (0xx16) 3969-9122
 CNPJ: 03.860.998/0001-92 I.E.: 582.504.378.115 www.agrichem.com.br

FIGURA 1.6 - Certificado de análise do ZnO com metais pesados

A FIGURA 1.6 mostrou então que esse lote de ZnO está em perfeitas condições de ser utilizado na fabricação de fertilizantes.

Consequentemente, determina que os lotes de fertilizantes fabricados com esse lote de matéria-prima, atendam a legislação em relação aos teores de metais pesados.

Mas, por padrões de qualidade dos fertilizantes e de preocupação com o meio ambiente, a produção e o controle de qualidade da empresa Agrichem, adotaram como padrão aceitável, limites de metais pesados da ordem de, no máximo, 10 ppm para Cd, Pb, e Cr, e de 5 ppm para Hg e As nos fertilizantes produzidos.

Os metais pesados Hg e As, em todos os lotes já produzidos encontravam-se sempre abaixo dos limites de quantificação do ICP-OES.

A FIGURA 1.7 apresenta os resultados das análises dos metais pesados no produto Zinco Super produzido com esse lote de ZnO, onde podemos notar que Pb está na ordem de 2,5 ppm, Cd da ordem de 1,5 ppm e Cr, que estava abaixo do limite de quantificação no ZnO aparece na ordem de 9,0 ppm, provindo possivelmente dos dispersantes utilizados e/ou do desgaste da câmara de moagem que recebe uma camada de Cromo para aumentar a durabilidade. Os metais As e Hg continuam abaixo do limite de quantificação do aparelho ICP-OES, assim como na matéria-prima.

Na FIGURA 1.7 é possível notar também o resultado da análise do teor de zinco do fertilizante Zinco Super, que é da ordem de 43,3%.

Para os micronutrientes, quando produzidos ou comercializados isoladamente, a legislação brasileira estabelece como limite de tolerância em relação a deficiência, até 10% (dez por cento) dos teores garantidos desses nutrientes, sem exceder a 1,0 (uma) unidade, e, para excesso em aplicação foliar, via semente, fertirrigação e hidroponia, conforme a TABELA 1.2 (MAPA, 2007a).

TEOR GARANTIDO / DECLARADO (%)	TOLERÂNCIA
até 0,5	0,1 + 150% do teor garantido/declarado
acima de 0,5 até 1	0,35 + 100% do teor garantido/declarado
acima de 1 até 10	1 + 25% do teor garantido/declarado
acima de 10	2 + 15% do teor garantido/declarado

TABELA 1.3 - Limites de tolerância para excesso de nutrientes

Sendo assim, com o resultado de 43,3 % o lote está dentro dos limites máximos de tolerância permitidos pela Legislação.

 agrichem	Laboratório de Controle de Qualidade
	Certificado de Análise

Identificação da Amostra		
Amostra nº:	Produto: Zinco Super	
Entrada: 11 / 06 / 2008	Análise: 11 / 06 / 2008	Saída: 11 / 06 / 2008
Lote: Fabr. Nano	Obs.:	

Elementos	Garantias	Elementos	Garantias	Teores
Zn	42,60%			() Solúvel em água
Cd	---			
Cr	---			
Pb	---			(x) Teor Total
As	---			
Hg	---			

Resultados Analíticos da Amostra		
Elemento	Unidade	Resultado
Zn	%	43,28
Cd	mg/Kg	1,50
Cr	mg/Kg	8,74
Pb	mg/Kg	2,38
As	mg/Kg	< L.Q
Hg	mg/Kg	< L.Q

L.Q_{Cd} = 0,001 mg / Kg
 L.Q_{Cr} = 0,002 mg / Kg
 L.Q_{Pb} = 0,029 mg / Kg

L.Q_{As} = 0,01 mg / Kg
 L.Q_{Hg} = 0,01 mg / Kg

Nota: A amostra foi analisada de acordo com métodos descritos na Instrução Normativa nº 28, publicada em 31/07/2007 pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. As análises de metais pesado foram realizadas de acordo com os métodos EPA 3120, 3030F, 3112B e 3114C.



Laiani Fischer Di Donato
 Coord. Controle Qualidade
 CRQ IV 04161171

FIGURA 1.7 - Certificado de análise do fertilizante Zinco Super com metais pesados

O mesmo ZnO citado acima também é utilizado na indústria automobilística na fabricação de pneus de alta performance (Fórmula 1), na indústria farmacêutica é utilizado na fabricação de pomadas para assaduras e na indústria alimentícia é utilizado na fabricação de complementos alimentares.

1.4 – Estrutura cristalina

O ZnO comercial utilizado tem a estrutura cristalina hexagonal ou wurtzita, com densidade relativa $5,607 \text{ g/cm}^3$ (IZA, 2009), sendo esta hexagonal conforme mostram a FIGURA 1.8 e a FIGURA 1.9 (WIKIPEDIA, 2009) com parâmetros de rede $a = 0,325 \text{ nm}$, e $c = 0,521 \text{ nm}$, sendo o eixo c paralelo ao eixo z (KLINGSHIRN, citado por RODRIGUES, 2010). Porém, a forma do cristal depende do método de formação sugerindo que se o material usado for substituído por outra unidade da mesma marca ou mesmo por outra marca pode ter a mesma estrutura cristalina, mas formas diferentes, como mostra a FIGURA 1.10.

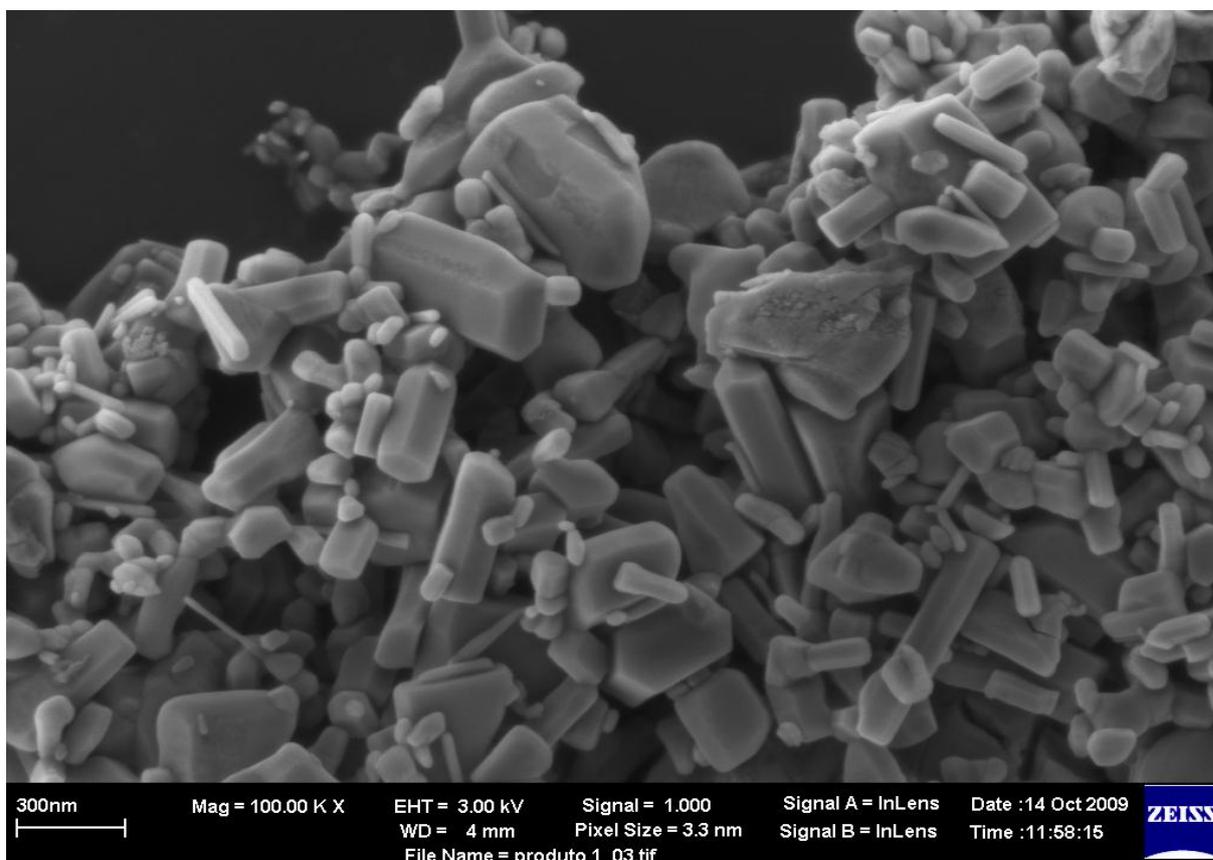


FIGURA 1.8 - Imagem do fertilizante Zinco Super sem moagem nano denotando a estrutura hexagonal do ZnO utilizado

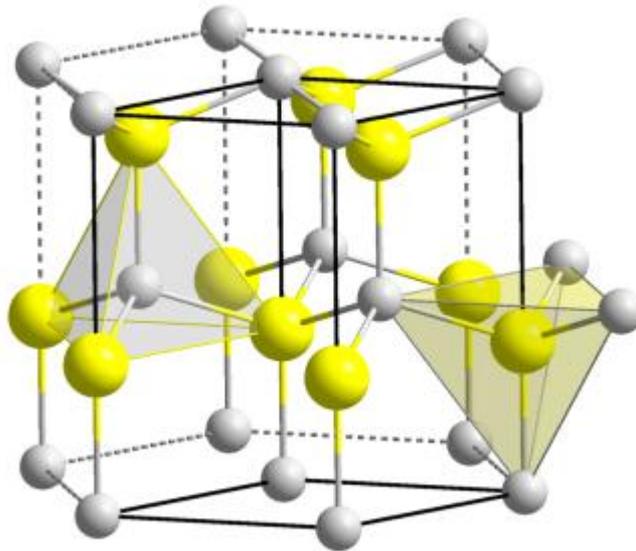


FIGURA 1.9 – Estrutura hexagonal ou wurtzita. As esferas em amarelos representam os átomos de zinco e as cinzas os átomos de oxigênio

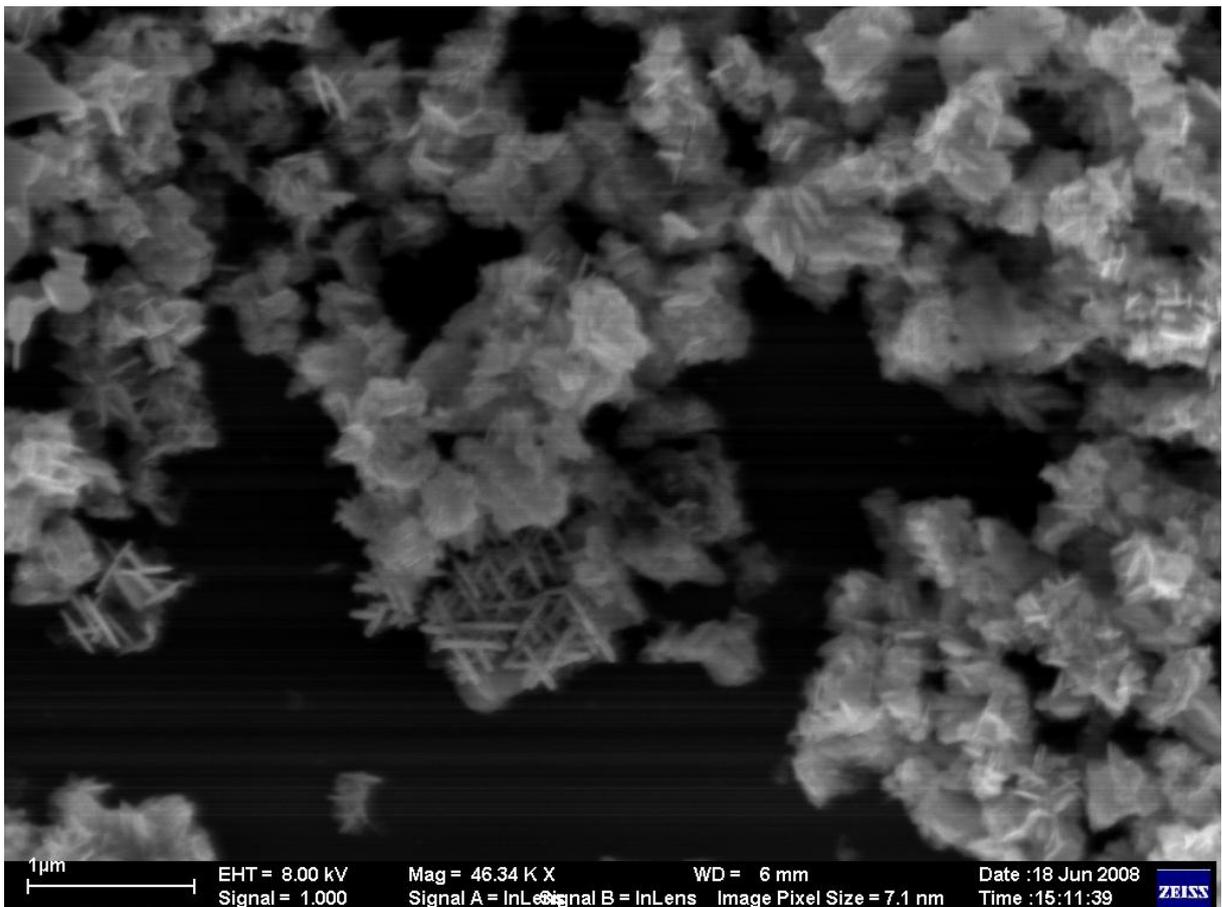


FIGURA 1.10 - Imagem do ZnO da mesma marca porém em outra unidade de fabricação

A partir desses dados, pensou-se em desenvolver um produto na escala nanométrica que pudesse ser aplicado via foliar, semente e até mesmo no solo e alta concentração, possibilitando reduzir-se a dosagem de aplicação em comparativo a dosagem do produto micronizado comercial, que corrigisse a deficiência de zinco e que tivesse seu processo bem conhecido e estável.

Considerando-se também à preocupação com o meio ambiente e a contaminação dos solos onde a aplicação do produto em escala nanométrica se dará, assim como qual seria a resposta da planta diante da nanotecnologia e desses contaminantes, fez-se necessário utilizar como base um produto com os menores teores de metais pesados tóxicos possíveis.

Logo, tomou-se como base para a produção do fertilizante em escala nanométrica o fertilizante Zinco Super por se enquadrar em todos esses requisitos acima citados. O fertilizante Maxi Zinc também se enquadra, mas no início do trabalho não se conhecia o efeito da alta concentração na formulação do fertilizante nanométrico, então escolheu-se o Zinco Super por ter o teor um pouco mais reduzido.

1.5 – Tipos de moinho

A história dos moinhos se iniciou com os moinhos de bola, utilizados principalmente em cerâmicas entre os anos 1896 a 1958. O princípio de funcionamento era um recipiente cilíndrico cheio de pedras retiradas dos rios por terem formatos mais arredondados e, posteriormente foram substituídas por bolas de tamanhos variados com média de 50 a 80 mm de diâmetro. Como princípio de funcionamento, no início eram utilizadas manivelas e posteriormente começou-se a utilizar motores que giravam o recipiente em seu eixo transversal. Porém esses motores não podiam inserir uma velocidade muito alta senão as bolas ficavam depositadas no fundo do recipiente, devido à inércia e não realizavam trabalho. Achou-se então a velocidade ideal para realização do trabalho onde a bola subia aproximadamente a 70% do diâmetro do recipiente e descia por gravidade, realizando a moagem. Nesse tipo de moinho, a produção era por batelada, sendo que a cada final de processo retirava-se o produto juntamente com as bolas e após a separação por peneira, tudo deveria ser limpo para a entrada do novo produto. As

bolas eram inspecionadas uma a uma e eram trocadas as danificadas. As FIGURAS 1.11, 1.12, 1.13 e 1.14 mostram esses moinhos.

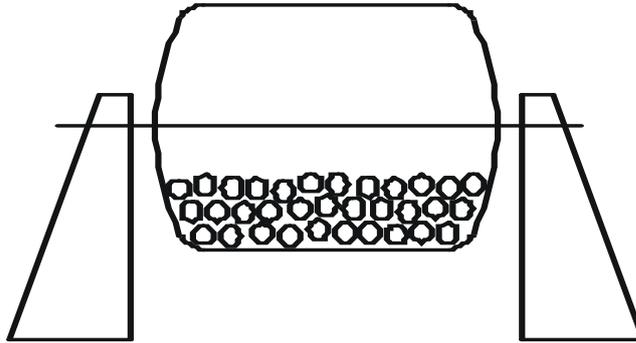


FIGURA 1.11 - Moinho de bolas

Em 1958, com a criação do moinho Atritor, reduziu-se o tamanho das bolas entre 5 e 10 mm e a energia era inserida no produto através de um eixo com pinos. Com a redução do tamanho das bolas, foi possível chegar a tamanhos de partículas menores e reduzir assim o tempo de moagem. Porém, a produção deste moinho ainda era em bateladas, sendo que as bolas eram retiradas junto aos produtos, devendo ser limpas a cada alteração de produto. A inspeção ainda era feita manualmente.

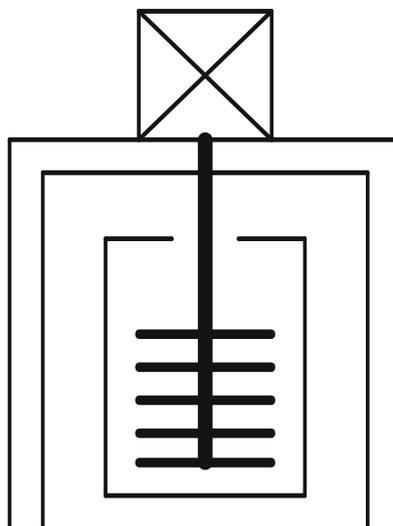


FIGURA 1.12 - Moinho Atritor

Em 1963, iniciou-se a moagem contínua. O procedimento é muito parecido com o moinho Atritor, porém com a diferença de não ter que se tirem as esferas a cada produção. Estas eram limpas juntamente com a câmara de moagem. O produto era bombeado pela parte inferior da câmara e na parte superior da

mesma existia uma peneira para separação do produto e das esferas. O tamanho dessas esferas eram da ordem de 6 mm. Iniciou-se então as moagens de outras aplicações como chocolate, tintas, vernizes, dentre outras. Tamanhos de esferas menores que 6 mm já eram testadas, mas apenas em pesquisa e desenvolvimento. Uma das principais limitações desse tipo de moinho era não poder aplicar pressão, pois as esferas eram arrastadas para a peneira de separação causando transbordamento.

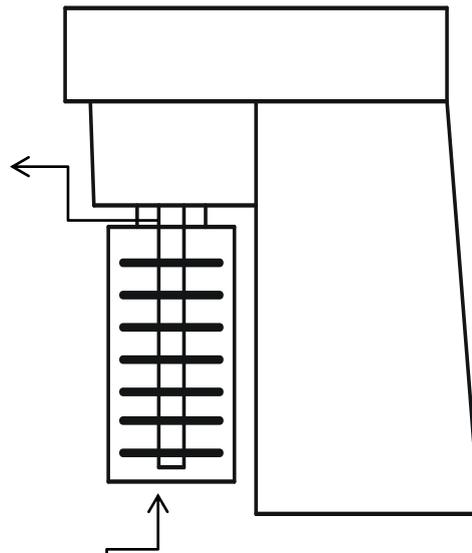


FIGURA 1.13 - Moinho Atritor de produção contínua

Em 1974 houve um “divisor de águas” na tecnologia de moagem, causada pela criação do selo mecânico para moinhos. Logo, foi possível inserir energia através do movimento dentro de uma câmara pressurizada. Essa câmara foi posicionada horizontalmente. Devido a esses dois fatores aumentaram-se consideravelmente as vazões e, obviamente a produtividade. Nesse mesmo período já existiam esferas de tamanhos entre 2 e 3 mm e as esferas de vidro já haviam sido criadas.

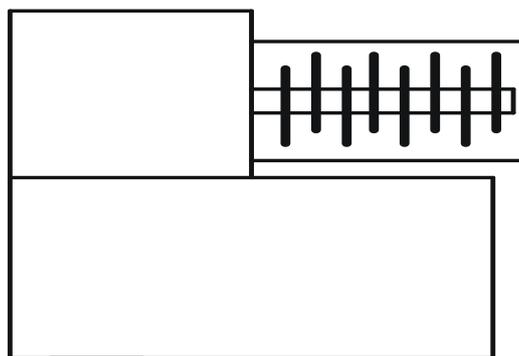


FIGURA 1.14 – Moinho atritor horizontal

Após 1974, com o advento dos segredos indústrias, poucas informações sobre as alterações em moinhos estão disponíveis. Alteraram-se características da câmara de moagem, como câmaras triangulares, os materiais dessas câmaras são mais duráveis, etc.

Sabe-se que as esferas evoluíram para aço, silicato de zircônio e por fim óxido de zircônio que são as de maior dureza e menor desgaste e podem atingir até 0,8 mm.

1.6 – Moagem de alta energia

O processo utilizado para reduzir o tamanho de partículas foi a moagem de alta energia que já é comum no processo de fabricação do Zinco Super da Agrichem, com algumas alterações no moinho utilizado.

Várias leis relacionam o tamanho de partícula à energia aplicada ao moinho. WALKER et. al. citado por PERRY et. al., (1997) englobou essas leis em uma equação diferencial geral:

$$dE = -C \cdot dX/X^n \quad (\text{eq. 1.1})$$

onde E é o trabalho realizado, X é o tamanho da partícula e C e n são constantes.

Para $X > 50 \text{ mm}$, foi determinado pela Lei de Kick que $n=1$ (PERRY, 1997), significando que a energia requerida para reduzir um material em função do tamanho é diretamente proporcional a razão de redução dX/X , implicando:

$$E = C \cdot \text{Log}(X_i/X_p) \quad (\text{eq 1.2})$$

onde X_i é o tamanho da partícula inicial e X_p é o tamanho da partícula do produto que se quer chegar.

Para $50 \text{ mm} > X > 0,05 \text{ mm}$, foi determinado pela Lei de Bond que $n=1,5$ (PERRY, 1997), implicando que:

$$E = C \cdot [(1/\sqrt{X_i}) - (1/\sqrt{X_f})] \quad (\text{eq 1.3})$$

E para $X < 0,05 \text{ mm}$, foi determinado pela Lei de Rittinger que $n=2$ (PERRY, 1997), implicando:

$$E = C \cdot [(1/X_i) - (1/X_f)] \quad (\text{eq. 1.4})$$

Rittinger assumiu que a energia requerida para a redução do tamanho de partículas é diretamente proporcional não a mudança nos comprimentos, mas sim na área de superfície. Isso o levou a propor o valor de $n=2$, pois seria o valor do comprimento ao quadrado.

Porém, nenhuma dessas leis funciona realmente bem na prática e só têm interesse histórico.

Em relação ao moinho utilizado, 70% da potência gerada pelo motor moinho é efetivamente aplicada ao produto, conforme informações do fabricante. Sendo assim, o motor do moinho utilizado sendo de 2 CV (nominal) que corresponde em potência a 1,47 KW, logo a energia aplicada ao sistema é de 1,47 KW/h. Porém somente 1,03 KW/h é aplicada ao sistema já que o restante é transformado em calor e se dispersa pelo equipamento e produto.

De acordo ainda com informações do fabricante, poderia ocorrer reaglomeração se a velocidade do eixo, e conseqüentemente a energia cinética aplicada ao sistema, fosse igual à trabalhada no Zinco Super.

Para uma aproximação do cálculo, considerando as partículas esféricas, as partículas moídas a tamanhos da ordem de nanômetros em relação a seus raios, o número de partículas dentro da câmara de moagem aumenta a 3ª potência conforme segue a equação do volume da esfera:

$$V_{\text{esf}} = 4/3 * \pi * r^3 \quad (\text{eq. 1.5})$$

onde V_{esf} é o volume da esfera e r é o raio.

Se a velocidade for mantida teremos muito mais choques entre as esferas (desgastes), as esferas e as partículas e entre as partículas, tanto em função da velocidade quanto em função ao aumento de temperatura dentro da câmara de moagem, que também eleva a velocidade das partículas. Esse aumento de temperatura se deve ao aumento da força de atrito entre os discos que estão em giro junto ao eixo e o produto e, deve-se levar em conta também o aumento de viscosidade característico de suspensões de ZnO conforme os seus tamanhos de partículas são reduzidos.

Entende-se, porém, que se aumentando a energia cinética do sistema, conforme descrito acima, e também os choques entre as partículas, mais choques entre partículas de cargas opostas ocorrerão (vide estabilidade de suspensões abaixo), facilitando a aglomeração e precipitação.

Sendo a equação da energia cinética:

$$E_c = 1/2 * mv^2, \quad (\text{eq. 1.6})$$

onde E_c é a energia cinética, m é a massa e v é a velocidade.

Logo, reduzindo-se a velocidade do eixo, a energia cinética do sistema é reduzida proporcionalmente à potência 2.

Conclui-se então a existência de outros fatores que afetam o tamanho final das partículas que não só a energia cinética aplicada ao sistema. Podemos citar, por exemplo, o diâmetro das esferas, a quantidade de esferas, a quantidade de partículas, o tempo de residência do fertilizante na câmara de moagem, este regulado através da vazão, que são fatores relacionados ao número de solicitações efetivas, onde a fratura da partícula é realizada, e também a dureza do material, dureza das esferas e a massa específica.

Em relação ao diâmetro das esferas, conforme dados do fabricante, é importante que estejam da ordem de 20 vezes o tamanho do D97 (maior tamanho atingido por 97% do volume de partículas). O D50 (maior tamanho atingido por 50% do volume de partículas) atingível é da ordem de 1/1000 do diâmetro das esferas de moagem. Desse modo, foram utilizados dois jogos de esferas de tamanhos diferentes para conseguir-se reduzir o tamanho das partículas.

1.7 – Estabilidade de suspensões

Outro fator muito importante na produção de um fertilizante micro ou nanotecnológico é a estabilidade da suspensão.

Aqui, existem três fatores primordiais para esta estabilidade, a saber, a reologia do sistema, o controle dos tamanhos das partículas e as forças de interação entre elas.

Reologia é a ciência que estuda os fluxos e características de um fluido como viscosidade, elasticidade, escoamento e plasticidade. Dentre essas características vamos discutir aqui somente a viscosidade, pois ser o fator reológico mais importante tratando-se das suspensões de partículas.

A viscosidade pode ser definida como a resistência ao escoamento de um líquido, após ser aplicada uma tensão mecânica.

Os fertilizantes aqui discutidos podem ser definidos como fluidos não Newtonianos dependentes do tempo e com características tixotrópicas, significando que a uma taxa de cisalhamento constante a viscosidade decresce ao passar do tempo até chegar a uma viscosidade residual final constante.

O tamanho de partículas, a viscosidade e a velocidade de precipitação ou deposição são regidos pela Lei de Stokes, a seguir:

$$F_D = 3\pi\mu v d_p \quad (\text{eq. 1.7})$$

onde F_D é a força de fricção ou draga, μ é a viscosidade do meio, v é a velocidade da partícula e d_p é o diâmetro da partícula.

É possível dizer que a velocidade de deposição é inversamente proporcional à viscosidade da suspensão e diretamente proporcional ao tamanho de partículas. Logo, a viscosidade é inversamente proporcional ao tamanho de partículas.

A reologia do sistema é trabalhada utilizando-se principalmente os agentes de suspensão, que basicamente aumentam a viscosidade aumentando a barreira física e reduzindo a velocidade de deposição.

Quanto menor o tamanho de partículas, mais as forças de interação têm influência sobre elas. É sabido que as relações de aglomeração ou dispersão entre as partículas com tamanhos menores que 10 μm em suspensões minerais são descritos na teoria DLVO, desenvolvida independentemente pelas duplas de cientistas Derjaguin-Landau (russos) e Verwey-Overbeek (holandeses) na década de 1940.

A teoria DLVO clássica, que fundamenta, quantitativamente, o balanço entre a energia de atração de van der Waals e a energia de repulsão eletrostática (forças de interação interparticulares) em função da distância entre as partículas, é utilizada para prever a estabilidade de uma suspensão (HUNTER, 1993 citado por SILVESTRE, 2007).

Sendo a equação da teoria:

$$V_T = V_W + V_E \quad (\text{eq. 1.8})$$

onde V_T é a energia total de interação, V_W a energia devida às forças de van der Waals e V_E a energia devida às forças elétricas repulsivas.

É fácil entender que para que duas partículas não se aglomerem, a repulsão entre elas tem que predominar a atração.

Conhecendo-se essas interações a fundo, é possível conseguir a repulsão desejada através dos ajustes dessas forças de interação entre partículas.

Para isso, são utilizados os dispersantes. No início de séc. XX, os primeiros dispersantes utilizados foram os sabões. Nos anos 50, a chegada dos tensoativos etoxilados iniciou a utilização de nonilfenol etoxilado e álcoois graxos etoxilados. Foram introduzidos nos anos 60 os polímeros de bloco EO/PO (óxidos de etileno e propileno). No início da década de 80, iniciou-se o uso do noneno vinil maleato de sódio e também os poliácridatos de sódio de diversos pesos moleculares.

No começo dos anos 90, foram desenvolvidos os dispersantes poliméricos que são os mais aplicados atualmente (QUAGLIO, 2007).

Esses dispersantes que em geral tem uma parte da cadeia hidrofílica e uma parte hidrofóbica, são adsorvidos nas superfícies das partículas de ZnO através da parte hidrofóbica da cadeia, impedindo que as partículas sejam atraídas eletronicamente por outras, e formando também um efeito estérico.

1.8 – Objetivo

Este projeto teve como objetivo desenvolver nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) com tamanho variado de 900 nm a 20 nm e verificar o efeito do tamanho das partículas na absorção de zinco por plantas submetidas a diferentes dosagens.

Após a execução da dissertação, quando os produtos desenvolvidos por esse trabalho forem produzidos em escala e aplicados em testes no campo, os problemas abaixo relatados foram respondidos:

- Foi necessário diminuir a concentração do produto comercial para não causar reaglomeração?
- O processo é caro? Os investimentos são altos? Há a necessidade de mudança na planta da fábrica?
- Foi necessário trocar o dispersante já usado no produto comercial para outro com outras características para manter as partículas sem reaglomeração?
- Foi necessário aumentar a quantidade de dispersante?
- O produto tem uma eficiência agrônômica igual, superior ou inferior ao produto comercial já comercializado?
- Qual o tamanho de partículas que demonstra melhor eficiência?
- Foi possível diminuir a dosagem de aplicação?
- Qual a relação entre o tamanho de partículas, concentração e dose de aplicação para maior eficiência desse produto?
- O produto tem um efeito de fitotoxidez devido a seu alto grau de absorção?

2 – Materiais e métodos

2.1 – Top - Down

Filosoficamente, a metodologia Top-Down é basicamente definida como a quebra de um sistema para que se conheçam os seus subsistemas. Uma visão geral do sistema é inicialmente formulada, mas não especifica qualquer detalhamento do primeiro nível dos subsistemas. Cada subsistema é então refinado ainda em maior detalhe, por vezes, em muitos níveis do subsistema suplementar, sendo que toda a especificação é reduzida à base elementar.

Como já citado, Feynman em sua palestra imaginou máquinas que construiriam máquinas menores e essas construiriam máquinas ainda menores. Essa vertente do pensamento nada mais é do que a metodologia Top-Down que posteriormente foi ligada à nanotecnologia por DREXLER e PETERSON (1989).

A moagem de alta energia segue esses princípios. Essa metodologia foi aplicada ao trabalho através da moagem de alta energia de micropartículas de ZnO do fertilizante Zinco Super, obtidas através da moagem de alta energia da matéria-prima ZnO, visando a redução de tamanho de partículas até a escala nanométrica.

Utilizando-se deste método, pretendia-se atingir tamanhos da ordem de 900 nm a 90 nm, através um modelo de moinho do tipo “Atritor” com esferas de óxido de zircônio devido sua grande durabilidade e dureza, de diâmetros pré-definidos, facilitando a quebra das partículas.

Antes de se iniciar o trabalho, discutiu-se sobre utilizar também a metodologia Bottom-Up na síntese de nanocristais de ZnO da ordem de 15 nm até 90 nm, tendo como reagentes o citrato de zinco e o hidróxido de sódio ou o hidróxido de potássio para fins de se conhecer os riscos de fitotoxicidez nesses tamanhos.

Essa ideia foi abandonada devido as grandes alterações no processo de fabricação e nos equipamentos, que deveriam ser realizadas na fábrica para a produção do fertilizante. Além disso, a metodologia top-down é conhecida no processo da Agrichem, não traria grandes modificações no processo e também em relação aos equipamentos utilizados, e conseguiu-se nanocristais dessa mesma ordem de tamanho, sendo possível testar-se a fitotoxicidez.

2.2 – Formulação

Foram utilizados 10 litros de amostra do fertilizante comercial Zinco Super da Agrichem, pois tem uma concentração de zinco menor do que a do fertilizante Maxi Zinc, o que poderia facilitar o ajuste da formulação, mantendo suas concentrações originais, processando esse volume em recirculação pelo tempo necessário para se obter as nanopartículas dentro do tamanho esperado.

A esse produto foi aplicada uma adequação de formulação em relação à quantidade de dispersante necessária para não permitir a reaglomeração das partículas e também em relação à quantidade de ZnO utilizada, para que o teor não ficasse abaixo do limite.

Dentro do moinho foram usados dois jogos de esferas de óxido de zircônio de diferentes tamanhos, para que fossem obtidos melhores resultados, conforme explicado anteriormente.

A obtenção do fertilizante e das amostras que foram analisadas foi realizada conforme os processos industriais da Agrichem e realizadas com os equipamentos da mesma, sendo que somente a análise de microscopia de varredura foi aplicada fora da Agrichem.

O processo foi desenvolvido conforme segue.

Foi adicionado o volume total da amostra de Zinco Super ao tanque em agitação. Em seguida, ocorreu a adição de 50% da quantidade de dispersante de ajuste. Iniciou-se a moagem em recirculação por 1 hora, mantendo-se a agitação de forma a não permitir que houvesse precipitação. Após 1 hora, foi adicionado mais 25% da quantidade de dispersante de ajuste para que as partículas recebessem a ação dos mesmos sem terem possibilidade de se ligarem novamente.

Nesse momento o moinho foi aberto e foram trocadas as esferas para as de tamanho menor e retirada a primeira amostra de 5 litros que seria analisada, chamada Zinco Nano 4 e após a adição do agente de suspensão a amostra foi ajustada em 2200 cp a 20 rpm.

Iniciou-se novamente a moagem do restante em recirculação por mais uma hora em agitação. Foram adicionados os 25% da quantidade de dispersante de ajuste e o produto ficou em agitação por 30 minutos onde foi retirada a segunda amostra que seria analisada, com os 5L restantes do produto chamado Zinco Nano 5.

Foi adicionado o agente de suspensão e ajustada a viscosidade para 2400 cp.

2.3 – Caracterização

Após a produção dos dois fertilizantes os mesmos passaram por várias análises, dentre elas:

2.3.1 – Análise de viscosidade

Após a retirada da amostra de 200 mL dos produtos Zinco Nano 4 e 5 em recipiente específico para as medidas, as mesmas ficaram em repouso até temperatura ambiente (30°C).

Atingida a temperatura, foram realizadas as medidas em um viscosímetro Braseq modelo Brookfield utilizando-se o Spindle 3 a 20 rpm durante 40 segundos para estabilização.

2.3.2 – Análise de pH

Após a retirada das amostras do viscosímetro, foram realizadas as medições de pH com o pHmetro modelo MPA 210 aferido todos os dias com as soluções padrão para pH 4.0 e 7.0. das duas amostras, Zinco Nano 4 e 5.

As medições desse pHmetro são obtidas através da concentração de íons H^+ em relação ao eletrodo de calomelano.

2.3.3 – Análise da densidade

Foi utilizada uma proveta de 1000 mL, uma balança Urano modelo US 20/2 Pop Light de 2000 g e um densímetro para massa específica de 1.000 a 2000 g/cm³.

A proveta foi colocada na balança e a mesma foi tarada. Foi adicionado 1 L de Zinco Nano 4 e anotada a massa.

A proveta cheia foi retirada da balança e foi colocado o densímetro dentro da amostra do líquido e a massa específica foi anotada.

O mesmo procedimento foi anotado para o produto Zinco Nano 5.

2.3.4 – Análise de teor

O teor de zinco foi analisado no ICP-OES modelo 715-ES da Varian, conforme metodologia oficial IN nº 28 (MAPA, 2007b).

Fundamenta-se na extração, por digestão ácida, do zinco contido na amostra e a medida da sua concentração por meio da técnica de ICP-OES.

2.3.4.1 – Reagentes e soluções

Solução estoque contendo 1000 ppm (m/v) de Zn: preparar a partir de solução padrão de zinco com 1,0000 g de Zn (ampola ou embalagem similar), transferida quantitativamente para balão volumétrico de 1000 mL. Acrescentar 40 mL de HCl concentrado e completar o volume com água destilada; ou transferir 0,2500 g de zinco metálico, p.a., para béquer de 250 mL, adicionar 10 mL de solução aquosa de HCl (1+1), cobrir com vidro de relógio e aquecer até a completa solubilização. Em seguida, transferir para balão volumétrico de 250 mL, lavando o béquer com 5 porções de 10 mL de HCl 0,5 M e completar o volume com água destilada.

Solução contendo 50 ppm (m/v) de Zn: transferir 10 mL da solução com 1000 ppm(m/v) de zinco para balão volumétrico de 200 mL e completar o volume com solução de HCl 0,5 M. Homogeneizar.

Soluções padrões de zinco: transferir 0,0, 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 mL da solução de 50 ppm de zinco para balões de 50 mL e completar o volume com solução de HCl 0,5 M. Essas soluções contêm, respectivamente, 0,0 (branco), 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 ppm de zinco.

2.3.4.2 – Procedimento

Pesar uma massa de 0,5 a 2,0 g da amostra, de acordo com a especificação do produto, com aproximação de 0,1mg (G), para béquer de 150 mL. Adicionar 10 mL de HCl concentrado, cobrir com vidro de relógio, ferver e evaporar em chapa aquecedora até próximo à secura, sem deixar queimar o resíduo.

Tomando-se uma massa acima de 1g (produtos com baixos teores), aumentar proporcionalmente o volume de HCl concentrado;

Dissolver o resíduo com 20 mL de solução HCl (1+5), ferver ligeiramente e, se necessário, filtrar em papel de filtro de porosidade média, recebendo o filtrado em um balão volumétrico de 100 mL. Lavar o béquer e o filtrado com 5 porções de 10 mL de água destilada e completar o volume com água destilada;

Desenvolver uma prova em branco.

2.3.4.3 – Determinação

Pipetar uma alíquota do extrato (A) que contenha, no máximo, 100 microgramas de Zn para balão volumétrico de 50 mL ($A \leq 1/Gg$, sendo G = gramas da amostra e g = garantia em %) e completar o volume com HCl 0,5 mol/L.

Observação. Para garantias acima de 1%, diluir 5 mL do extrato para 100 mL e recalcular a alíquota ($A \leq 20/Gg$).

Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do zinco (lâmpada de Zn, comprimento de onda de 213,9 nm ou linhas secundárias e chama adequada, conforme manual do equipamento).

Calibrar o aparelho com o branco e os padrões. Lavar o queimador com água destilada verificando a leitura do zero com o branco a cada seis leituras.

Proceder à leitura das soluções das amostras, lavando o queimador após cada leitura.

Calcular a percentagem de zinco no material analisado, a partir da concentração encontrada, pela expressão:

$$\%Zn = \frac{0,5CD}{AG} \quad (\text{eq. 2.1})$$

onde:

C = concentração de zinco em ppm (m/v) na solução de leitura

G = massa inicial da amostra, em grama.

A = alíquota (mL) tomada do extrato.

D = fator de diluição (se não ocorrer, D=1; diluindo 5:100, D= 20)

2.3.5 – MEV - FEG

O Microscópio Eletrônico de Varredura, MEV (Scanning Electron Microscope, SEM) é um equipamento que permite a obtenção de informações estruturais e químicas de amostras diversas. Um feixe fino de elétrons de alta energia incide na superfície da amostra onde, ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de BSE (imagem de elétrons retroespalhados) e outra parte de elétrons interage com a superfície da amostra e emite elétrons produzindo a chamada imagem de SE (elétrons secundários).

No caso dos filamentos convencionais de tungstênio ou de LaB_6 , a intensidade do feixe eletrônico aumenta linearmente com a voltagem de aceleração. A 1 keV, por exemplo, o brilho é apenas 5% do seu valor a 20keV (KESTENBACH et al., 1997).

Devido à escala de tamanho de partículas, foi necessário a utilização do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) de alta resolução FEG-VP Zeiss Supra 35, que tem acoplado o canhão de emissão de campo, FEG (Field Emission Gun). Esse microscópio emprega um canhão de emissão de campo conhecido como FEG (Field Emission Gun). Os elétrons são extraídos de uma ponta de tungstênio curvada com campo aplicado necessitando de alto vácuo. A voltagem de aceleração para esse injetor é a voltagem entre o cristal de tungstênio e o ânodo secundário segundo FLEGLER citado por ZANATTA (2009).

Após a análise de teor, foi retirada em agitação 1 gota de cada produto e diluída em 10 mL de água cada uma. Dessas misturas, após passarem por um tratamento com ultrassom por 2 minutos para garantir que as partículas estivessem dispersas, retirou-se uma gota e adicionou-se nas placas de silício onde seriam realizadas as análises. Deixou-se secar por 24 horas em temperatura ambiente.

As placas de silício foram levadas ao Campus da UFSCar onde foram realizadas as análises de microscopia eletrônica no aparelho acima citado, localizado no LIEC (Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica) no Departamento de Química da UFSCar.

Como resultado, foram produzidas as micrografias que posteriormente foram analisadas utilizando-se o software ImageJ (ImageJ 1.36b, National Institutes

of Health, USA, trabalhando com Java 1.5.0_06) seguindo o diâmetro de Feret máximo (KAYE citado por PAPINI, 2003), FIGURAS 2.1 e 2.2.

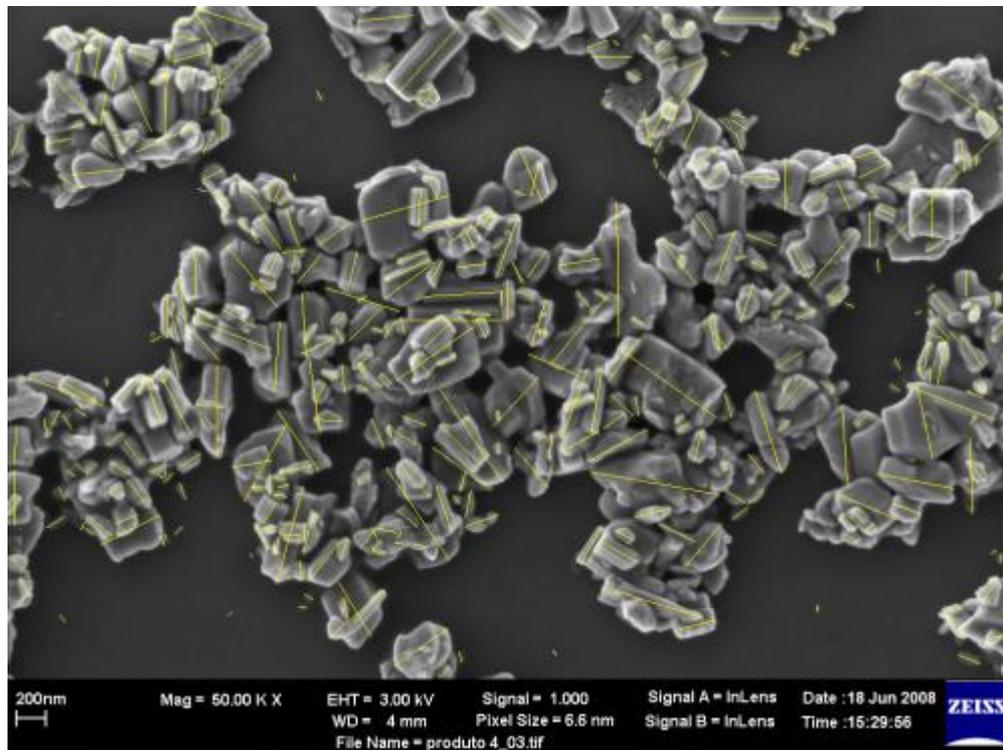


FIGURA 2.1 - Imagem do produto Zinco Nano 4 analisada com ImageJ

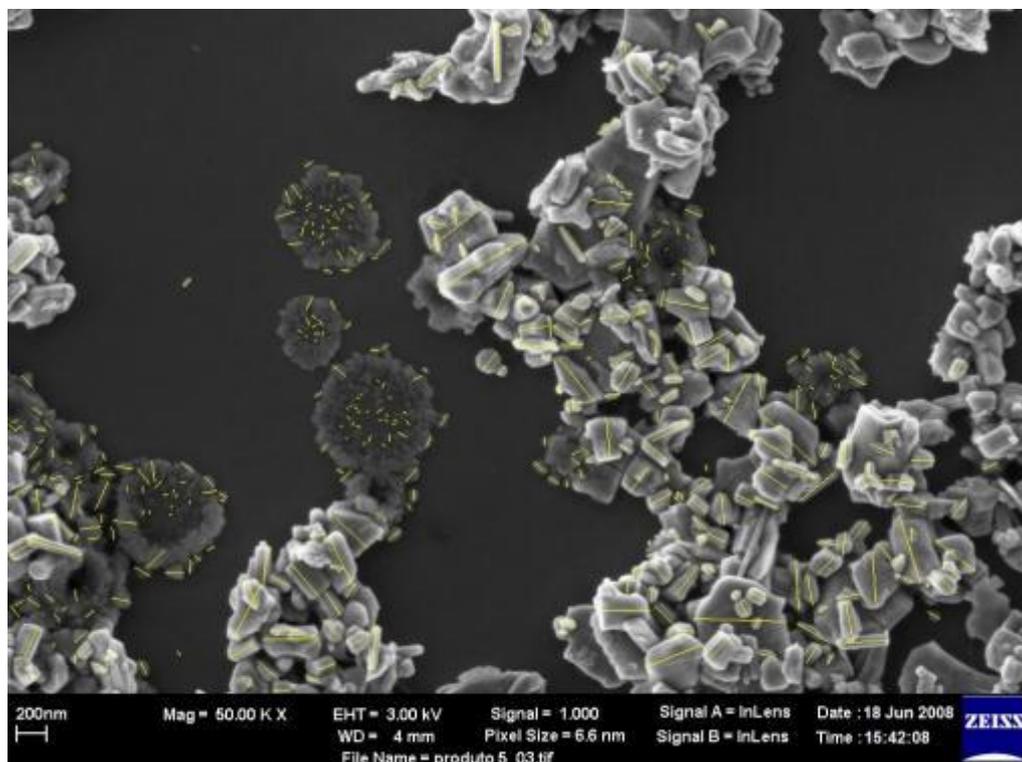


FIGURA 2.2 - Imagem do produto Zinco Nano 5 analisada com ImageJ

O processo de absorção das nanopartículas pelas plantas, a produtividade, a verificação de fitotoxicidade, juntamente com os testes agrônômicos serão conduzidos pela Agrichem em seus laboratórios e com parcerias já estabelecidas e estão descritos mais abaixo.

2.3.6 – Teste de envelhecimento precoce

A Agrichem tem em seus laboratórios duas estufas que são utilizadas como câmaras de envelhecimento precoce. Na Matriz Australiana, determinou-se que qualquer um dos fertilizantes que fique armazenado em estufa a 42°C durante um mês equivale a esse fertilizante estar no mercado por 1 ano, dois meses à mesma temperatura equivale a dois anos e assim sucessivamente.

Todos os lotes produzidos têm uma amostra retirada e esta fica na estufa por até 3 meses onde, mês a mês, são efetuadas as análises de viscosidade, pH e densidade, sempre após equilíbrio térmico e agitação da amostra, para garantir homogeneidade. Após vários lotes, determinou-se que as análises de teor e de tamanho de partículas não seriam mais realizadas, pois nem o teor dos elementos nem o tamanho de partícula variavam ao longo dos 3 meses, confirmando a estabilidade do fertilizante.

Por se tratar de uma nova tecnologia, para o fertilizante Zinco Nano 4, além das análises a cada mês, realizou-se uma análise de teor 1 ano e 3 meses após a fabricação.

Para o produto Zinco Nano 5, contudo, além das análises a cada mês foi realizada uma análise de teor e uma de tamanho de partículas após 1 ano e 3 meses da fabricação, conforme FIGURA 2.3.

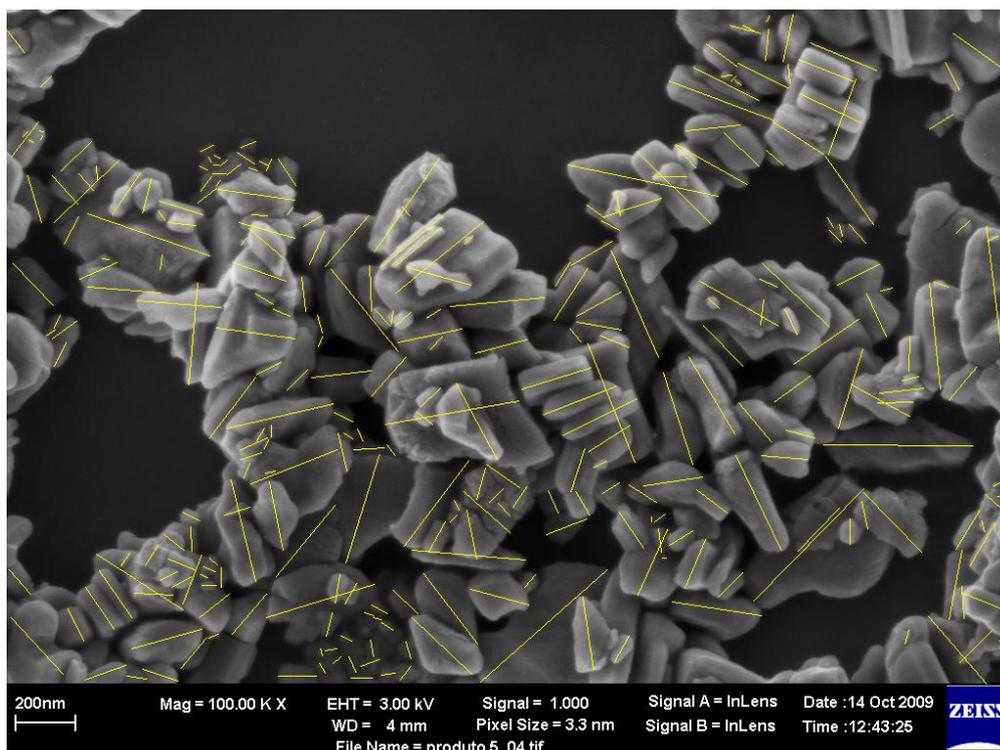


FIGURA 2.3 - Imagem do produto Zinco Nano 5 analisado após 1 ano e 3 meses

2.4 – Testes agrônômicos

2.4.1 – Rabanete

O primeiro trabalho desenvolvido foi em um dos laboratórios de campo da Agrichem que se localiza em Mogi das Cruzes, no estado de São Paulo.

Usou-se a cultura rabanete (*Raphanus sativus* L.) por ter ciclo rápido, de mais ou menos 30 dias.

No primeiro trabalho desenvolvido foram testados em rabanete os produtos Zinco Nano 4 e 5 em com dosagens variando de 300 a 37,5 mL e comparativo à dosagem comercial do fertilizante Zinco Super (200 mL) e também a testemunha, onde não foi feita aplicação de zinco.

As aplicações foram as seguintes, conforme resultados apresentados no ANEXO A:

Amostra	Aplicação (mL/ha)	Produto	Nº análise
1	200	Zinco Super	51072/248752
2	300	Zinco Nano 4	51072/248754
3	200	Zinco Nano 4	51072/248756
4	100	Zinco Nano 4	51072/248758
5	37,5	Zinco Nano 4	51072/248760
6	-----	Testemunha	51072/248762

TABELA 2.1 - Amostras, volumes de aplicação e nº da análise para Zinco Super, Zinco Nano 4 e Testemunha

Amostra	Aplicação (mL/ha)	Produto	Nº análise
1	200	Zinco Super	51072/248753
2	300	Zinco Nano 5	51072/248755
3	200	Zinco Nano 5	51072/248757
4	100	Zinco Nano 5	51072/248759
5	37,5	Zinco Nano 5	51072/248761
6	-----	Testemunha	51072/248763

TABELA 2.2 - Amostras, volumes de aplicação e nº da análise para Zinco Super, Zinco Nano 5 e Testemunha

Devido a seu ciclo ser curto, os fertilizantes foram aplicados a 7 dias após a emergência (DAE).

A intenção desse primeiro trabalho foi comparar os dois novos fertilizantes em relação à testemunha e ao fertilizante comercial Zinco Super, para, no segundo experimento, ser possível trabalhar com o que apresentou melhor resultado e ser possível ajustar uma dosagem.

2.4.2 – Feijão

O segundo trabalho foi conduzido na Fazenda Experimental do curso de Agronomia da Universidade Vale do Rio verde (UNINCOR), no município de Três Corações, no período de maio a agosto de 2009, classificado originalmente como Latossolo Vermelho Distrófico (EMBRAPA, 1999) onde o fertilizante Zinco Nano 5 foi testado na cultura do feijoeiro.

Feijão é um nome comum para uma grande variedade de sementes de plantas da família *Fabaceae* (antiga *Leguminoseae*).

O feijão é um alimento básico para os brasileiros. A média atual de consumo de feijão é de 12,7 kg/brasileiro/ano. A preferência do consumo é regionalizada e diferenciada principalmente quanto à cor e ao tipo de grão.

O Brasil é líder mundial na produção de feijão, com a produção prevista da safra 2010/2011 de 3.645,8 mil toneladas, segundo dados da CONAB (2011). Apesar da enorme importância da cultura do feijão, o rendimento médio nacional, considerando-se feijão de 1ª, 2ª e 3ª safra, é baixo, cerca de 956 kg/ha (CONAB, 2011) se comparado a outros países como os Estados Unidos, o Japão, a Turquia e a Itália têm rendimento médio superior a 1400 kg/ha, de acordo com a FAO (2008).

Uma amostra composta de solo foi retirada da camada arável do solo (0 - 20 cm), e enviadas ao laboratório da própria universidade para análises químicas, cujos resultados são:

pH (H ₂ O)	5,8
P ₂ O ₅ (mg/dm ³)	1,2
K ₂ O (mg/dm ³)	38,0
Ca (cmolc/dm ³)	1,75
Mg (cmolc/dm ³)	0,9
Al (cmolc/dm ³)	0,1
H+Al (comolc/dm ³)	3,6
SB (cmolc/dm ³)	2,75
t (cmolc/dm ³)	2,85
T (cmolc/dm ³)	6,35
V (%)	43,3
M (%)	3,5
MO (dag/kg)	3,0
P-rem (mg/L)	22,6

TABELA 2.3 - Análise do solo (P, K: Extrator de Mehlich 1; H+Al: Extrator SMP)

Adotou-se o delineamento experimental de blocos casualizados, com 9 tratamentos e 3 repetições. Os tratamentos foram compostos por:

Campo	Aplicação
1	Testemunha
2	Tratamento de sementes com 200 ml/ha de Zinco Super
3	Aplicação foliar com 200 ml/ha de Zinco Super
4	Aplicação foliar com 200 ml/ha de Zinco Nano 5
5	Aplicação foliar com 100 ml/ha de Zinco Nano 5
6	Aplicação foliar com 50 ml/ha de Zinco Nano 5
7	Tratamento de sementes com 200 ml/ha de Zinco Nano 5
8	Tratamento de sementes com 100 ml/ha de Zinco Nano 5
9	Tratamento de sementes com 50 ml/ha de Zinco Nano 5

TABELA 2.4 - Delineamento experimental dos campos e dosagens

O tratamento de sementes foi realizado no momento do plantio, e as aplicações via foliar foram feitas 40 (DAE). As parcelas foram constituídas de 4 fileiras de 3 metros de comprimento por 2 metros de largura, sendo 0,50 metros o espaçamento entre linhas. Para parcela útil foram utilizadas as 10 plantas centrais da parcela.

O solo foi preparado de forma convencional, uma aração e duas gradagens, a calagem foi dispensada de acordo com a análise química do solo. Na adubação de plantio, segundo análises químicas do solo, foram utilizados 150 kg/ha de N, 500 kg/ha de P₂O₅, e 52 kg/ha de K₂O, sendo usados como fontes desses nutrientes consecutivamente: sulfato de amônio, super fosfato simples, cloreto de potássio.

Na semeadura foi utilizado o cultivar IAPAR 81 com as seguintes características: germinação (83%); valor cultural (82,1%); pureza (98,9%). A semeadura foi feita manualmente no dia 06/05/2009 atendendo um estande de 250.000 plantas. A emergência se deu no dia 14/06/2009, quando 90% das plântulas já haviam emergido.

Aos 6 DAE, foi realizado uma aplicação de Acefato (400gr/ha) para controle da mosca branca (*Bemisia argentifolii*).

Aos 20 DAE foi realizada a cobertura com Nitro LL para suprir a necessidade de 300 kg/ha de N, tal cobertura feita manualmente entre as fileiras e também. foi realizado uma capina manual para controle de plantas invasoras.

Aos 40 DAE foi feita a aplicação foliar de Zinco, de acordo com as doses de cada parcela.

Aos 45 DAE foi feita a aplicação foliar de Decis e Dinafós (120 e 500 ml/ha) para controle da mosca branca (*Bemisia argentifolii*) e vaquinhas (*Diabrotica speciosa*).

Aos 55 DAE foi feita a coleta de amostras de folhas a serem enviadas ao laboratório. As avaliações feitas foram as seguintes:

- Teor de Zinco nos grãos;
- Teor de zinco na folha;
- Número médio de grãos por vagem;
- Massa média de grãos por planta;
- Produtividade.

3 – Resultados

3.1 – Análises químicas

3.1.1 – Zinco Nano 4

Apresentam-se os resultados de análise para o produto Zinco Nano 4:

3.1.1.1 – Análise de viscosidade

O resultado da análise de viscosidade após a finalização do produto foi de 2200 cp, um aumento de 18,9% em relação à viscosidade do produto Zinco Super que está estabelecida entre 1800 e 1900 cp.

3.1.1.2 – Análise de pH

O pH medido foi de 9,60, sendo que a medida é compatível com a média de todos os lotes de Zinco Super produzidos que é 9,51.

3.1.1.3 – Análise da densidade

A densidade medida pela proveta de 1000 mL foi de 1,763 g/cm³ enquanto a densidade medida pelo densímetro foi de 1,76 g/cm³. As duas medidas são compatíveis com a do produto comercial Zinco Super que tem densidade de 1,76 g/cm³.

3.1.1.4 – Análise de teor

Segue abaixo a FIGURA 3.1, certificado de análise de teor de zinco para o Fertilizante Zinco Nano 5, realizado no equipamento ICP-OES nos laboratórios da Agrichem.

 agrichem	Laboratório de Controle de Qualidade	
	Certificado de Análise	

Identificação da Amostra		
Amostra nº:	Produto: Zinco Super (Nano)	
Entrada: 11 / 06 / 2008	Análise: 11 / 06 / 2008	Saída: 11 / 06 / 2008
Lote:	Obs.: Produto 4	

Elementos	Garantias	Elementos	Garantias	Teores
Zn	42,60%			() Solúvel em água
				(x) Teor Total
				() Metal pesado

Resultados Analíticos da Amostra		
Elemento	Unidade	Resultado
Zn	%	43,39%

<p>Nota: A amostra foi analisada de acordo com métodos descritos na Instrução Normativa nº 28, publicada em 31/07/2007 pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento.</p>



 Laiani Fischer Di Donato
 Coord. Controle Qualidade
 CRQ IV 04161171

Rua Uruguai, 1876 - Pq. Ind. Quito Junqueira - CEP: 14075-330 - Ribeirão Preto - SP - Brasil - PABX: (0xx16) 3069-9122
 CNPJ: 03.860.998/0001-92 I.E.: 582.504.378.115 www.agrichem.com.br

FIGURA 3.1 - Certificado de análise do fertilizante Zinco Nano 4

3.1.1.5 – Microscopia eletrônica

Abaixo seguem os resultados obtidos nas análises realizadas na FIGURA 2.1.

Comprimento (nm)	Nº de medidas	Porcentagem
0-20	1	0,25%
20-40	6	1,50%
40-60	20	5,00%
60-80	28	7,00%
80-100	24	6,00%
100-120	41	10,25%
120-140	34	8,50%
140-160	27	6,75%
160-180	25	6,25%
180-200	29	7,25%
200-220	18	4,50%
220-240	15	3,75%
240-260	12	3,00%
260-280	16	4,00%
280-300	12	3,00%
300-320	8	2,00%
320-340	9	2,25%
340-360	3	0,75%
360-380	8	2,00%
380-400	5	1,25%
400-420	5	1,25%
420-440	3	0,75%
440-460	3	0,75%
460-480	3	0,75%
480-500	8	2,00%
500-520	3	0,75%
520-540	6	1,50%
540-560	3	0,75%
560-580	4	1,00%
580-600	2	0,50%
600-620	1	0,25%
620-640	2	0,50%
640-660	2	0,50%
660-680	2	0,50%
680-700	4	1,00%
700-720	0	0,00%
720-740	1	0,25%
740-760	0	0,00%
760-780	1	0,25%
780-800	0	0,00%
800-820	1	0,25%
820-840	1	0,25%
840-860	0	0,00%
860-880	1	0,25%
880-900	0	0,00%
900-920	0	0,00%
920-940	0	0,00%
940-960	1	0,25%
960-980	1	0,25%
980-1000	1	0,25%

TABELA 3.1 - Número de medições e porcentagens relacionadas ao tamanho de partícula do produto Zinco Nano 4

Com esses dados foi possível estimar o D50 (o maior tamanho atingido por 50% do volume de partículas) e o D90 (o maior tamanho atingido por 90% do volume de partículas), onde o D50 está entre 160 e 180 nm e o D90 está entre 480 e 500 nm e traçar o gráfico da distribuição do tamanho de partículas utilizando-se o software Microsoft Excel 2010, conforme FIGURA 3.2 abaixo.

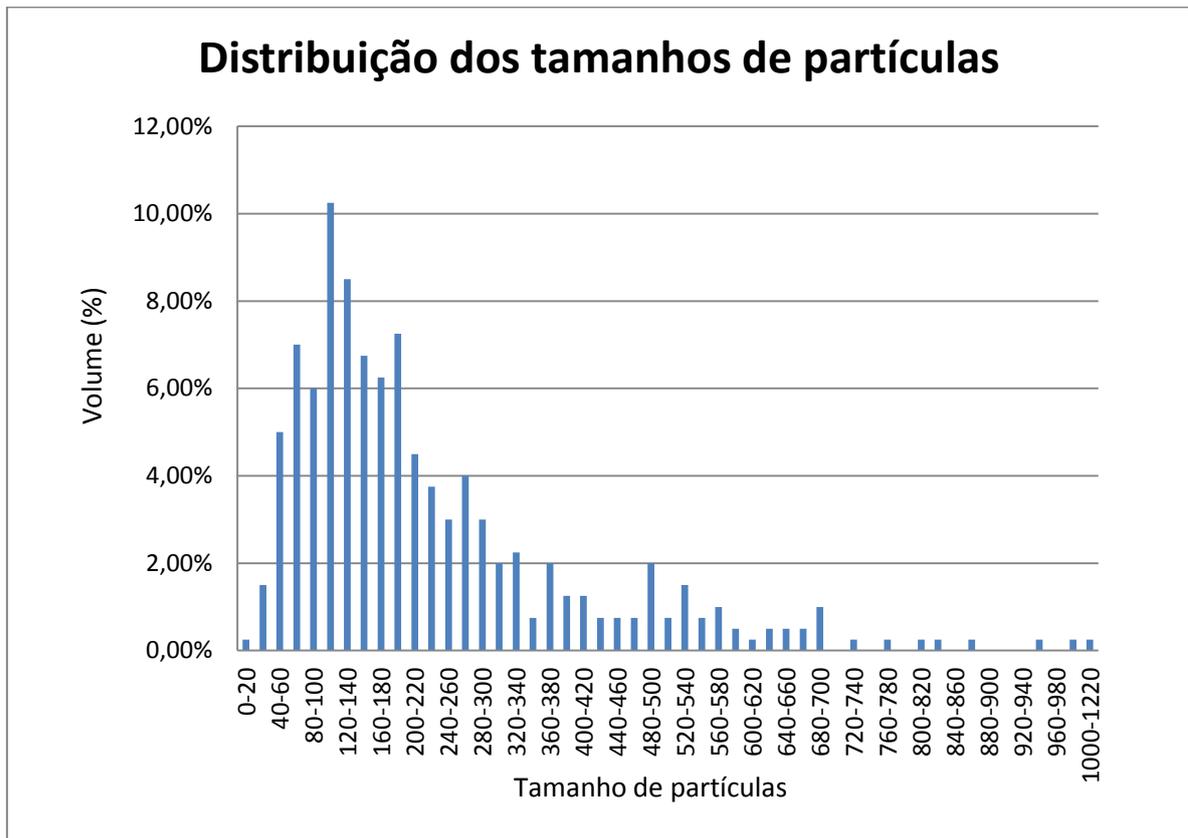


FIGURA 3.2 - Distribuição dos tamanhos de partícula do produto Zinco Nano 4

3.1.1.6 – Teste de envelhecimento

As amostras, após terem sido finalizadas as análises, foram levadas à estufa onde ficaram armazenadas a 42°C durante 3 meses. Ao final de cada mês as mesmas eram retiradas da estufa, esperava-se entrar em equilíbrio térmico com o ambiente e então eram analisadas,

As medições de densidade não se alteraram durante os 3 meses de envelhecimento precoce, enquanto que a variação do pH não foi substancial, estando dentro do aceitável para o fertilizante conforme mostra a TABELA 3.2.

Após a finalização dos 3 meses, sempre que a amostra foi medida novamente, continuou não havendo resultados discrepantes.

	Mês	Análise	Padrão
pH	1º	9,64	9,51
Densidade (g/cm ³)	1º	1,76	1,76
pH	2º	9,60	9,51
Densidade (g/cm ³)	2º	1,76	1,76
pH	3º	9,63	9,51
Densidade (g/cm ³)	3º	1,76	1,76

TABELA 3.2 – Medições de densidade e pH ao longo dos meses do teste de envelhecimento precoce

A medida da viscosidade apresentou queda abrupta já no primeiro mês, caindo para 200 cp sendo possível observar precipitação. Porém com leve agitação o ZnO nanométrico precipitado do fertilizante voltava novamente à suspensão.

As medições da viscosidade a partir desse momento se mantiveram constantes no 2º mês e no 3º mês, sendo também constante a formação de precipitado no fundo recipiente, que após leve agitação retornava à suspensão não apresentando mais o aspecto de precipitação por ao menos 3 horas, quando novamente iniciava-se a precipitação.

Notou-se em medições posteriores, após 1 ano e meio de fabricação, que apesar da viscosidade ainda manter-se constante e o precipitado retornar à suspensão após a agitação, foi necessário agitação mais vigorosa.

Abaixo segue o certificado de análise referente ao teor de zinco após o envelhecimento, FIGURA 3.3,

	Laboratório de Controle de Qualidade
	Certificado de Análise

Identificação da Amostra		
Amostra nº:	Produto: Zinco Super (Nano)	
Entrada: 09 / 10 / 2009	Análise: 09 / 10 / 2009	Saída: 09 / 10 / 2009
Lote:	Obs.: Produto 4	

Elementos	Garantias	Elementos	Garantias	Teores
Zn	42,60%			() Solúvel em água
				(x) Teor Total
				() Metal pesado

Resultados Analíticos da Amostra		
Elemento	Unidade	Resultado
Zn	%	43,15%

Nota: A amostra foi analisada de acordo com métodos descritos na Instrução Normativa nº 28, publicada em 31/07/2007 pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento.



Laiani Fischer Di Donato
Coord. Controle Qualidade
CRQ IV 04161171

FIGURA 3.3 - Certificado de análise do fertilizante Zinco Nano 4

3.1.2 – Zinco Nano 5

Do mesmo modo em que as análises foram apresentadas para o produto Zinco Nano 4, são apresentadas agora para o produto Zinco Nano 5.

3.1.2.1 – Análise de viscosidade

O resultado da análise de viscosidade após a finalização do produto foi de 2400 cp, um aumento de 29,7% em relação à viscosidade do produto Zinco Super que está estabelecida entre 1800 a 1900 cp.

3.1.2.2 - Análise de pH

O pH medido foi de 9,84, sendo que a medida é compatível com a média de todos os lotes de Zinco Super produzidos que é 9,51.

3.1.2.3 - Análise da densidade

A densidade medida pela proveta de 1000 mL foi de 1,760 g/cm³ enquanto a densidade medida pelo densímetro foi de 1,76 g/cm³. As duas medidas são compatíveis com a do produto comercial Zinco Super que tem densidade de 1,76 g/cm³.

3.1.2.4 - Análise de teor

Segue abaixo a FIGURA 3.4, certificado de análise de teor de zinco para o Fertilizante Zinco Nano 5, realizado no equipamento ICP-OES nos laboratórios da Agrichem.

 agrichem	Laboratório de Controle de Qualidade
	Certificado de Análise

Identificação da Amostra		
Amostra nº:	Produto: Zinco Super (Nano)	
Entrada: 11 / 06 / 2008	Análise: 11 / 06 / 2008	Saída: 11 / 06 / 2008
Lote:	Obs.: Produto 5	

Elementos	Garantias	Elementos	Garantias	Teores
Zn	42,60%			() Solúvel em água
				(x) Teor Total
				() Metal pesado

Resultados Analíticos da Amostra		
Elemento	Unidade	Resultado
Zn	%	42,57%

Nota: A amostra foi analisada de acordo com métodos descritos na Instrução Normativa nº 28, publicada em 31/07/2007 pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento.



Laiani Fischer Di Donato
Coord. Controle Qualidade
CRQ IV 04161171

Rua Uruguai, 1876 - Pq. Ind. Quito Junqueira - CEP: 14075-330 - Ribeirão Preto - SP - Brasil - PABX: (0xx16) 3989-9122
CNPJ: 03.860.998/0001-92 I.E.: 582.504.378.115 www.agrichem.com.br

FIGURA 3.4 - Certificado de análise do fertilizante Zinco Nano 5

No produto Zinco Nano 5, além da análise de teor, foi analisado também os teores de metais pesados como mostra a FIGURA 3.5.

 agrichem	Laboratório de Controle de Qualidade	
	Certificado de Análise	

Identificação da Amostra		
Amostra nº:	Produto: Zinco Super (Nano)	
Entrada: 09 / 10 / 2009	Análise: 09 / 10 / 2009	Saída: 09 / 10 / 2009
Lote:	Obs.: Produto 5	

Elementos	Garantias	Elementos	Garantias	Teores
Zn				() Solúvel em água
Cd	----			
Cr	----			
Pb	----			(x) Teor Total
As	----			
Hg	----			

Resultados Analíticos da Amostra		
Elemento	Unidade	Resultado
Zn	%	
Cd	mg/Kg	1,30
Cr	mg/Kg	9,42
Pb	mg/Kg	2,55
As	mg/Kg	< L.Q
Hg	mg/Kg	< L.Q

L.Q_{Cd} = 0,001 mg / Kg L.Q_{As} = 0,01 mg / Kg
 L.Q_{Cr} = 0,002 mg / Kg L.Q_{Hg} = 0,01 mg / Kg
 L.Q_{Pb} = 0,029 mg / Kg

Nota: A amostra foi analisada de acordo com métodos descritos na Instrução Normativa nº 28, publicada em 31/07/2007 pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. As análises de metais pesado foram realizadas de acordo com os métodos EPA 3120, 3030F, 3112B e 3114C.



 Laiani Fischer Di Donato
 Coord. Controle Qualidade
 CRQ IV 04161171

Rua Uruguai, 1876 - Pq. Ind. Quito Junqueira - CEP: 14075-330 - Ribeirão Preto - SP - Brasil - PABX: (0xx16) 3060-9122
 CNPJ: 03.860.998/0001-92 I.E.: 582.504.378.115 www.agrichem.com.br

FIGURA 3.5 - Certificado de análise de metais pesados do fertilizante Zinco Nano 5

3.1.2.5 – MEV-FEG

Na TABELA 3.3 seguem os resultados obtidos nas análises realizadas na FIGURA 2.2.

Comprimento (nm)	Nº de medidas	Porcentagem
0-20	19	4,75%
20-40	59	14,75%
40-60	46	11,50%
60-80	60	15,00%
80-100	35	8,75%
100-120	40	10,00%
120-140	24	6,00%
140-160	23	5,75%
160-180	17	4,25%
180-200	14	3,50%
200-220	12	3,00%
220-240	8	2,00%
240-260	4	1,00%
260-280	6	1,50%
280-300	5	1,25%
300-320	4	1,00%
320-340	6	1,50%
340-360	4	1,00%
360-380	0	0,00%
380-400	3	0,75%
400-420	5	1,25%
420-440	2	0,50%
440-460	0	0,00%
460-480	1	0,25%
480-500	0	0,00%
500-520	1	0,25%
520-540	0	0,00%
540-560	0	0,00%
560-580	1	0,25%
580-600	0	0,00%
600-620	0	0,00%
620-640	0	0,00%
640-660	0	0,00%
660-680	1	0,25%
680-700	0	0,00%

TABELA 3.3 - Número de medições e porcentagens relacionadas ao tamanho de partícula do produto Zinco Nano 5

Assim como no Zinco Nano 4, a partir desses dados foi possível determinar o D50 que está entre 80 e 100 nm e o D90 que está entre 240 e 260 nm e traçar o gráfico da distribuição dos tamanhos de partículas, FIGURA 3.6.

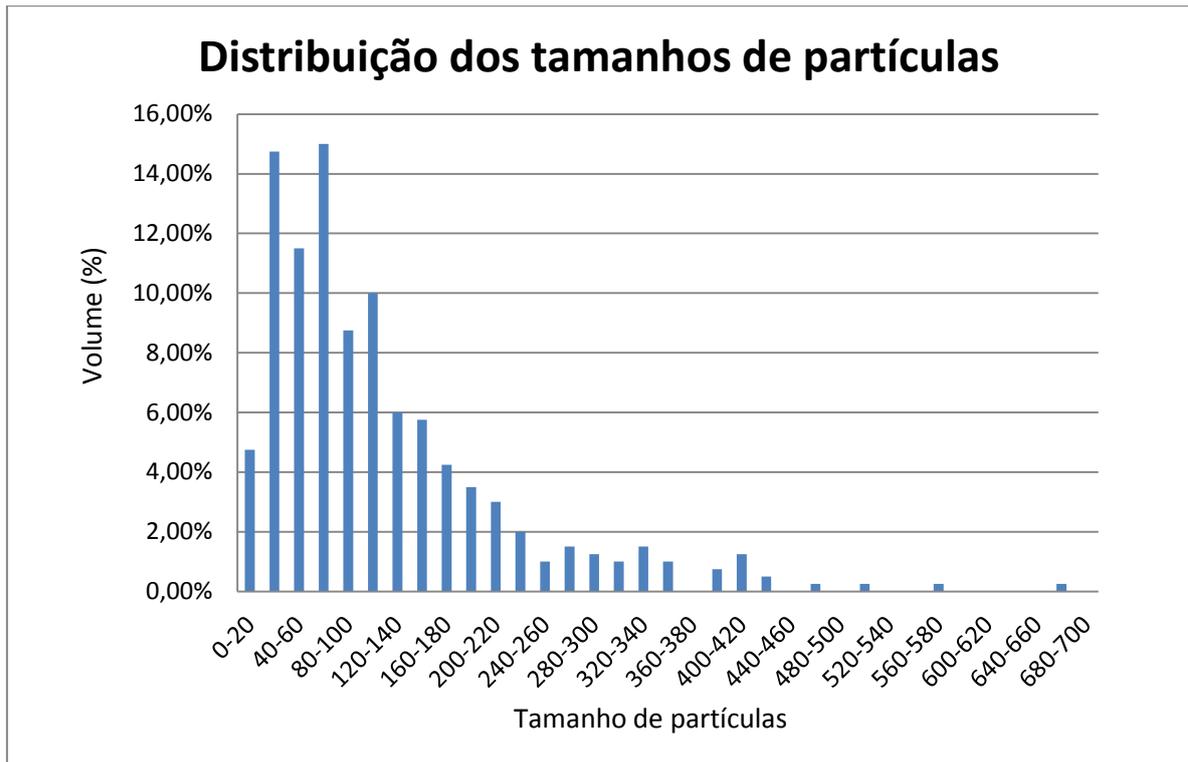


FIGURA 3.6 - Distribuição dos tamanhos de partículas do produto Zinco Nano 5

3.1.2.6 - Teste de envelhecimento

Conforme explicado no fertilizante Zinco Nano 4, após terem sido finalizadas as análises, as amostras foram levadas a estufa por 3 meses e retiradas ao final de cada mês para análise. Aguardava-se o equilíbrio térmico e foram realizadas as análises.

Os resultados das análises de densidade não variaram no período de 3 meses e nem nas eventuais análises posteriores. A medição do pH, assim como no fertilizante Zinco Nano 4 não apresentaram diferenças relevantes conforme mostra a TABELA 3.4.

	Mês	Análise	Padrão
pH	1º	9,82	9,51
Densidade (g/cm ³)	1º	1,76	1,76
pH	2º	9,80	9,51
Densidade (g/cm ³)	2º	1,76	1,76
pH	3º	9,81	9,51
Densidade (g/cm ³)	3º	1,76	1,76

TABELA 3.4 - Medições de densidade e pH ao longo dos meses do teste de envelhecimento precoce

A medida da viscosidade também caiu abruptamente após primeiro mês de estufa, resultando num valor de 180 cp.

Foi observada também precipitação no fundo do recipiente que após leve agitação retornava a suspensão por quase 4 horas, quando se iniciava novamente a precipitação.

Ao final do 2º e terceiro mês, a viscosidade permanecia constante em 180 cp e a precipitação no fundo do recipiente era notável, porém retornava à suspensão com leve agitação.

Em medições aleatórias futuras, a viscosidade ainda permanecia constante e o precipitado continuou retornando à suspensão.

Diferentemente do que ocorreu no fertilizante Zinco Nano 4, que com o passar do tempo a agitação para se suspender novamente o precipitado foi tornando-se mais vigorosa, no fertilizante Zinco Nano 5 após leve agitação o precipitado do fertilizante voltava a sua forma de suspensão mesmo após 2 anos dentro da estufa.

Abaixo segue o certificado de análise com teor de zinco do produto Zinco Nano 5 após 1 ano e 3 meses de fabricação, FIGURA 3.7.

 agrichem	Laboratório de Controle de Qualidade
	Certificado de Análise

Identificação da Amostra		
Amostra nº:	Produto: Zinco Super (Nano)	
Entrada: 09 / 10 / 2009	Análise: 09 / 10 / 2009	Saída: 09 / 10 / 2009
Lote:	Obs.: Produto 5	

Elementos	Garantias	Elementos	Garantias	Teores
Zn	42,60%			() Solúvel em água
				(x) Teor Total
				() Metal pesado

Resultados Analíticos da Amostra		
Elemento	Unidade	Resultado
Zn	%	42,63%

Nota: A amostra foi analisada de acordo com métodos descritos na Instrução Normativa nº 28, publicada em 31/07/2007 pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento.



 Laiani Fischer Di Donato
 Coord. Controle Qualidade
 CRQ IV 04161171

Rua Uruguai, 1876 - Pq. Ind. Quito Junqueira - CEP: 14075-330 - Ribeirão Preto - SP - Brasil - PABX: (0xx16) 3989-9122
 CNPJ: 03.860.998/0001-92 I.E.: 582.504.378.115 www.agrichem.com.br

FIGURA 3.7 - Certificado de análise do fertilizante Zinco Nano 5

Também foi analisado o tamanho de partículas após 1 ano e 3 meses, à partir da FIGURA 2.3, apresentados na TABELA 3.5.

Comprimento (nm)	Nº de medidas	Porcentagem
0-20	6	2,00%
20-40	34	11,33%
40-60	43	14,33%
60-80	34	11,33%
80-100	33	11,00%
100-120	24	8,00%
120-140	14	4,67%
140-160	19	6,33%
160-180	15	5,00%
180-200	10	3,33%
200-220	10	3,33%
220-240	6	2,00%
240-260	8	2,67%
260-280	8	2,67%
280-300	8	2,67%
300-320	3	1,00%
320-340	5	1,67%
340-360	2	0,67%
360-380	3	1,00%
380-400	6	2,00%
400-420	1	0,33%
420-440	0	0,00%
440-460	3	1,00%
460-480	1	0,33%
480-500	0	0,00%
500-520	1	0,33%
520-540	1	0,33%
540-560	1	0,33%
560-580	0	0,00%
580-600	1	0,33%
600-620	0	0,00%
620-640	0	0,00%
640-660	0	0,00%
660-680	0	0,00%
680-700	0	0,00%

TABELA 3.5 - Número de medições e porcentagens relacionadas ao tamanho de partícula do produto Zinco Nano 5 após 1 ano e 3 meses

Através da TABELA 3.5, é possível obter o D50 que está entre 80 e 100 nm e o D90 que está entre 280 e 300 nm.

Abaixo segue a FIGURA 3.8 que é o gráfico referente à distribuição do tamanho de partículas.

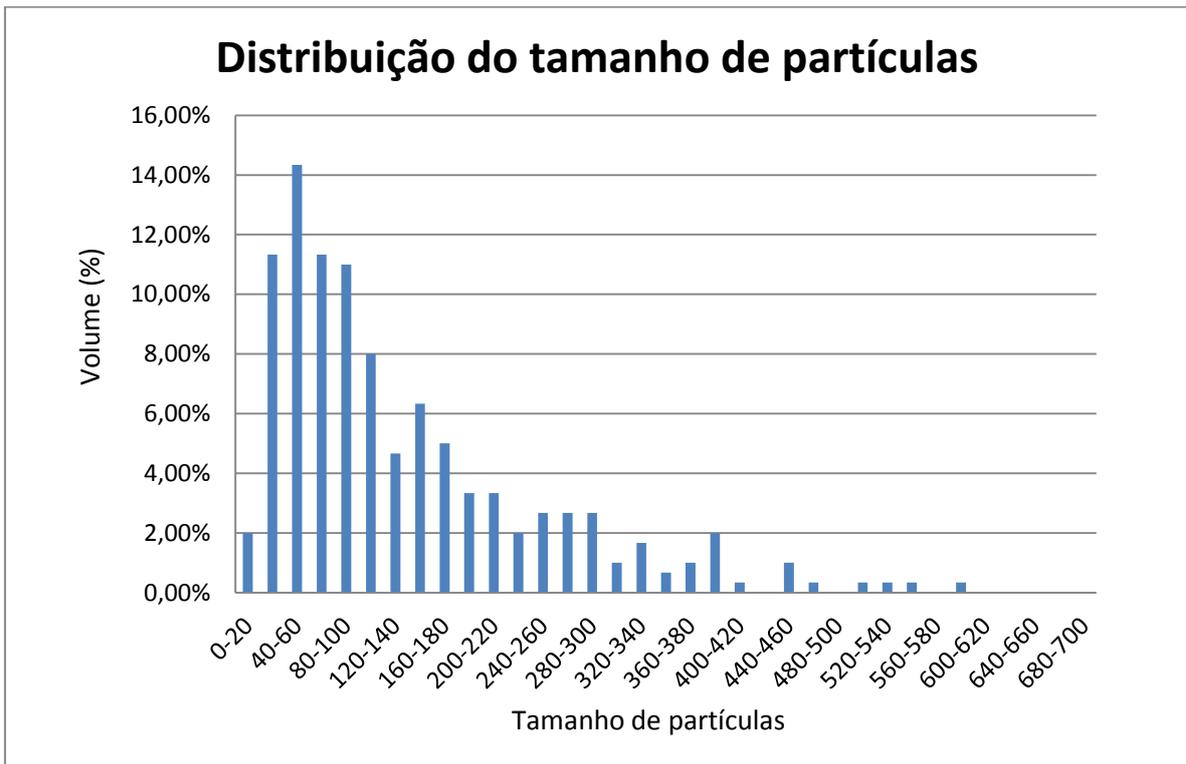


FIGURA 3.8 - Distribuição dos tamanhos de partículas do produto Zinco Nano 5

3.2 - Testes Agronômicos

3.2.1 Rabanete

Abaixo são apresentados os resultados do primeiro teste agronômico. As análises de elementos nas folhas foram realizadas no laboratório da Laborsolo que se localiza em Londrina, PR.

Para melhor apresentação dos resultados os mesmos se encontram no ANEXO A sendo as duas primeiras figuras, FIGURA A.1 e A.2 os resultados para o fertilizante Zinco Super e posteriormente, seguem as FIGURAS A.3 a A.10 se intercalando para a mesma dosagem entre os fertilizantes Zinco Nano 4 e 5. As duas últimas figuras, FIGURA A.11 e A.12 são as testemunhas, onde não foi feita aplicação nenhuma de zinco.

Desses resultados foi possível extrair a TABELA 3.6 que é o comparativo entre os fertilizantes Zinco Super, Zinco Nano 4, Zinco Nano 5 e a testemunha

	Zn (mg/Kg)	Referência Zn (mg/Kg)
Zinco Super	586,36	20-250
Zinco Super	521,74	20-250
Zinco Nano 4 (300 mL/ha)	548,32	20-250
Zinco Nano 5 (300 mL/ha)	551,52	20-250
Zinco Nano 4 (200 mL/há)	485,6	20-250
Zinco Nano 5 (200 mL/há)	486,2	20-250
Zinco Nano 4 (100 mL/ha)	442,23	20-250
Zinco Nano 5 (100 mL/ha)	446,32	20-250
Zinco Nano 4 (37,5 mL/há)	278,15	20-250
Zinco Nano 5 (37,5 mL/há)	328,51	20-250
Testemunha	50,76	20-250
Testemunha	78,74	20-250

TABELA 3.6 - Resultados das análises de folhas comparativos entre os fertilizantes e a testemunha para Zinco

Desses dados, obteve-se o a FIGURA 3.9 abaixo.

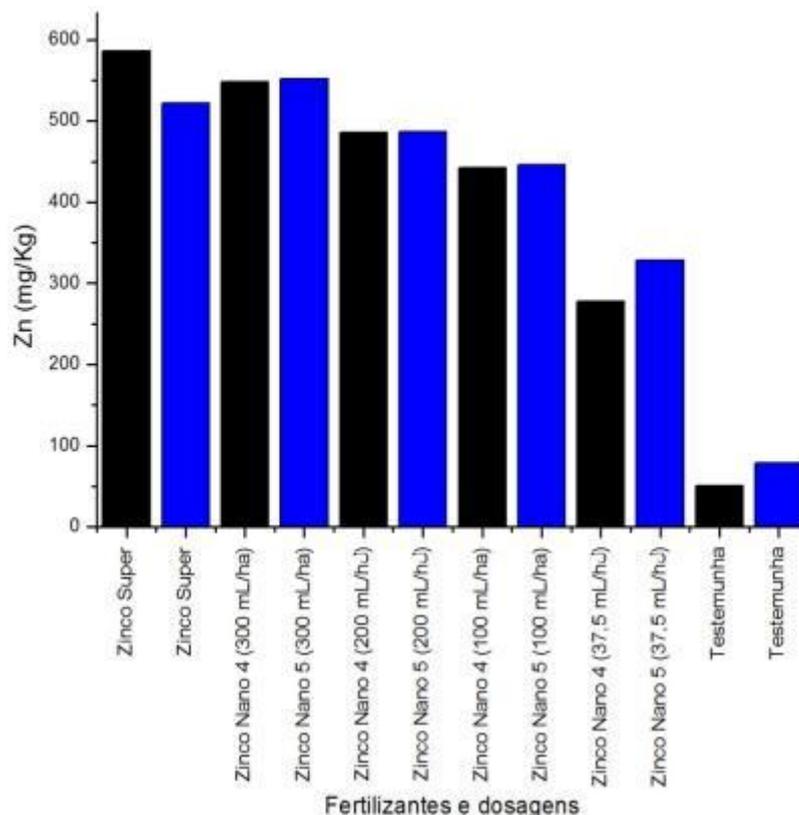


FIGURA 3.9 - Gráfico comparativo das análises de folhas entre os fertilizantes e a testemunha para zinco

3.2.2 - Feijão

Serão apresentados os resultados de análise do segundo teste agrônômico, cujas FIGURAS B.1 e B.2 estão no ANEXO B.

Fez-se uma análise dos dados, calculou-se a média, o desvio padrão, média + desvio padrão, e média - desvio padrão e a nova média dos resultados dentro desses intervalos de análise. Esses dados são apresentados na TABELA 3.7, para folhas e TABELA 3.8 para sementes, abaixo.

Campo	Desvio Padrão	média + desvio padrão	média - desvio padrão	Média intervalo
1	3,17	48,00	41,67	46,65
2	3,89	49,22	41,45	43,20
3	7,16	49,19	34,87	46,15
4	4,00	48,96	40,97	47,20
5	2,91	44,74	38,92	43,35
6	4,40	49,70	40,90	47,80
7	5,22	47,45	37,01	39,25
8	6,78	47,68	34,12	40,20
9	9,03	52,63	34,57	48,30

TABELA 3.7 - Desvio padrão, média + desvio padrão, média – desvio padrão e a média no intervalo válido para análise de zinco em folhas.

Campo	Desvio Padrão	média + desvio padrão	média - desvio padrão	Média intervalo
1	0,84	38,27	36,59	36,95
2	1,77	39,77	36,23	38,95
3	1,21	38,94	36,52	37,05
4	2,35	37,35	32,65	33,65
5	1,68	37,51	34,16	36,80
6	1,92	35,46	31,61	32,50
7	1,72	38,19	34,75	37,45
8	1,45	38,05	35,15	37,35
9	3,02	40,88	34,85	39,60

TABELA 3.8 - Desvio padrão, média + desvio padrão, média – desvio padrão e a média no intervalo válido para análise de zinco em grãos.

Onde se obteve a FIGURA 3.10 que é o gráfico do resultado de zinco na folha em função da aplicação e a FIGURA 3.11, que é o gráfico do resultado de zinco no grão em função da aplicação.

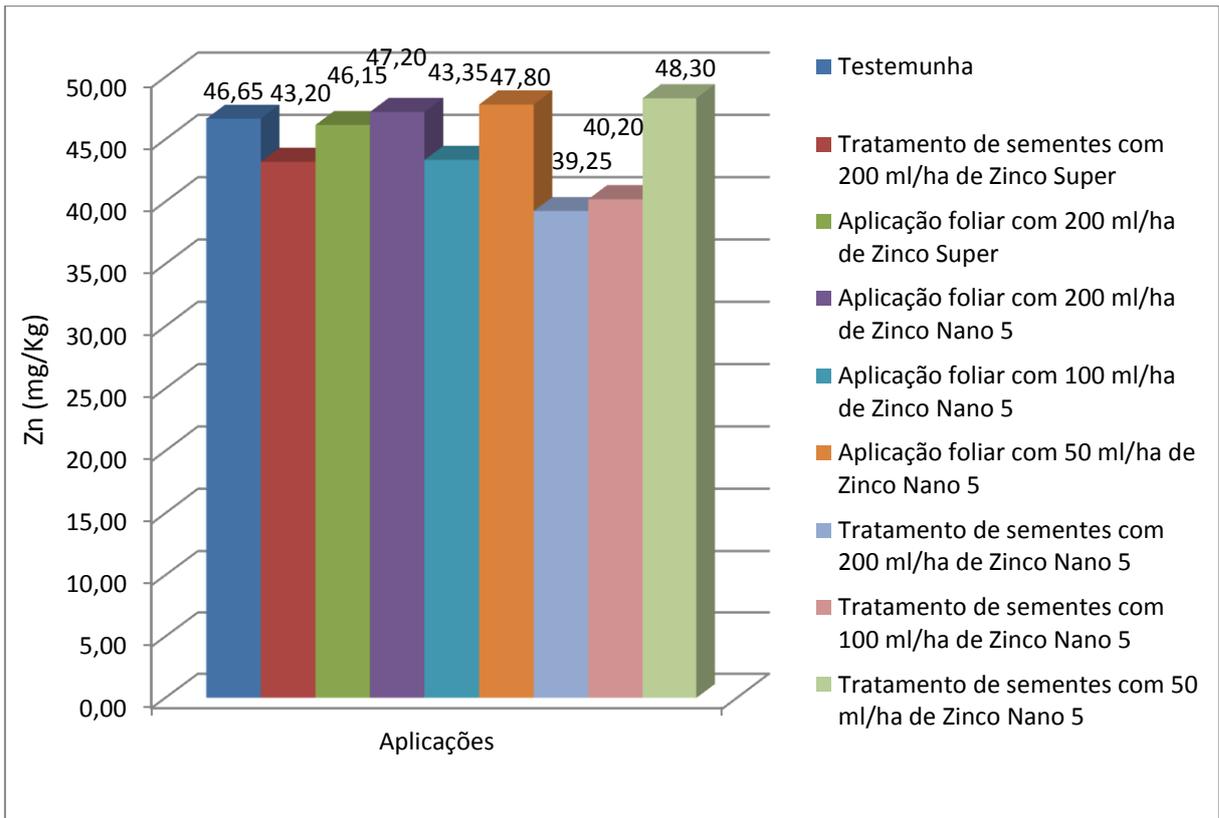


FIGURA 3.10 - Resultados de zinco na folha por aplicação

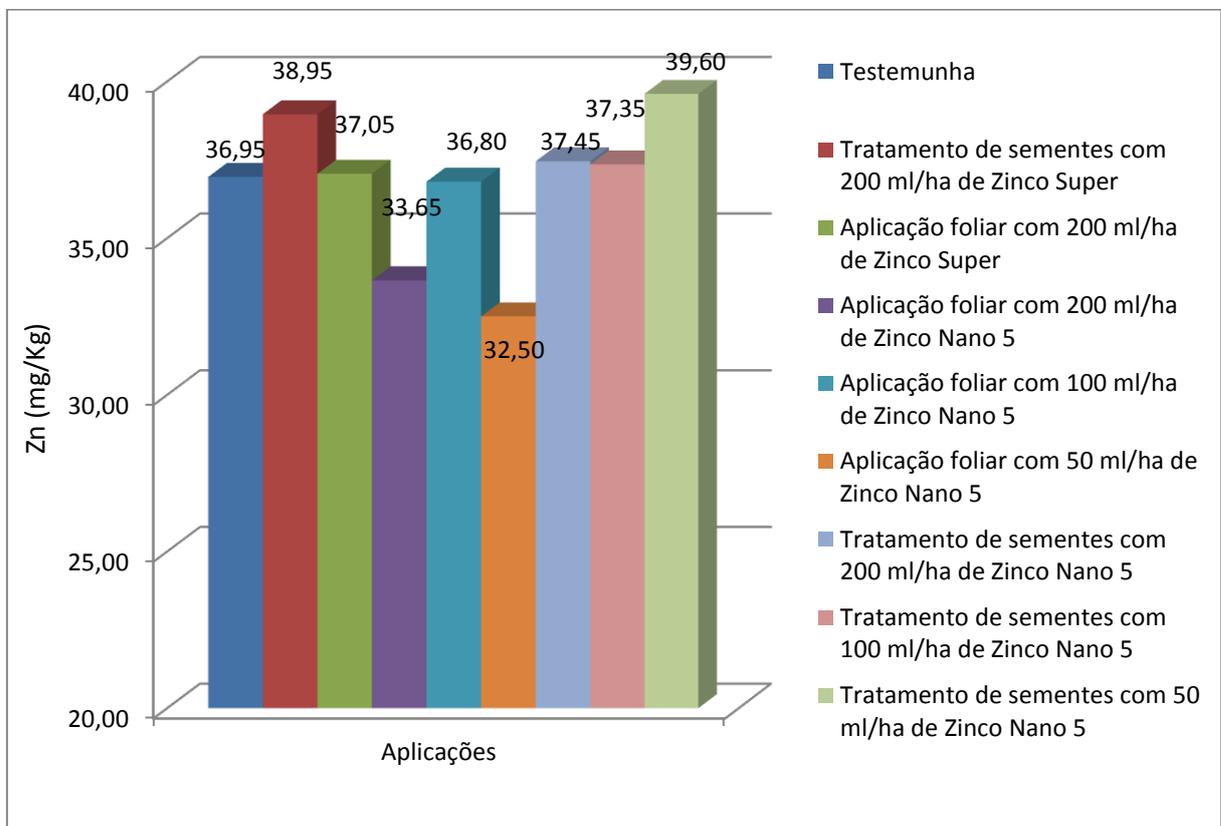


FIGURA 3.11 - Resultados de zinco nos grãos por aplicação

4 - Discussão

O lote do fertilizante Zinco Super produzido para a produção dos fertilizantes Zinco Nano 4 e 5 teve sua densidade, pH conforme a especificação e registro. Tinha também os tamanhos de partículas conforme esperado, com D50 da ordem de 1,0 μm e D90 da ordem de 1,8 μm , como apresentou a FIGURA 1.5.

A viscosidade desse lote não foi ajustada, pois seria novamente moído.

O teor de zinco estava conforme a legislação brasileira vigente em relação às suas tolerâncias para excesso de nutriente, sendo este 43,28%.

Os metais pesados tóxicos analisados para esse lote também ficaram em conformidade com a legislação brasileira e conforme especifica o padrão de qualidade da Agrichem.

Em função do tamanho de partículas e a viscosidade serem inversamente proporcionais, e, considerando-se que os tamanhos de partículas produzidos nos fertilizantes Zinco Nano 4 e 5 não eram conhecidas no início da produção, propôs-se uma aumento da ordem de 20% na viscosidade do fertilizante comercial Zinco Super para a produção do fertilizante Zinco Nano 4 e um aumento da ordem de 30% para a produção do fertilizante Zinco Nano 5.

4.1 - Zinco Nano 4

O fertilizante Zinco Nano 4 produzido teve as análises de densidade e pH dentro dos padrões pré-estabelecidos para o produto Zinco Super, sendo que o resultado de 9,60 deve-se ao aumento na quantidade de dispersante.

A viscosidade, como especificado acima, foi estabelecida para esse produto em 2200 cp a 20 rpm.

A medida do teor de zinco está conforme o que estabelece a legislação brasileira, em relação à tolerância para excesso de nutriente, sendo este 43,39% de zinco podendo ser considerado sem variação em relação ao lote base de Zinco Super, mostrando que a adequação na quantidade de ZnO se mostrou eficiente.

Foi possível obter-se através das metodologias de moagem aplicadas um fertilizante com tamanhos de partículas na escala nanométrica, com partículas

que variam de 990 nm à 15 nm, tendo os tamanhos de partículas atingido tamanhos da ordem do que esperado pelo objetivo do trabalho, que eram de 900 nm à 20 nm.

Em relação à metodologia Top-Down para a qual utilizamos a moagem de alta energia, os resultados surpreenderam. Esperava-se que os tamanhos de partículas fossem da ordem de 900 a 90 nm, sendo o D50 entre 160 e 180 nm e o D90 entre 480 e 500 nm.

Foi observada uma redução da ordem de 81% em relação ao D50 e da ordem de 73% em relação ao D90 do lote de Zinco Super utilizado como base.

Em relação aos testes de envelhecimento aplicados ao Zinco Nano 4, os resultados da viscosidade apresentaram preocupação no início. Porém, como as partículas que estavam precipitadas retornavam à suspensão com leve agitação esse resultado deixou de ser um problema.

Contudo, passado um ano e meio de fabricação, a agitação para retornar as partículas à suspensão começou a ficar mais vigorosa indicando que as partículas menores começaram a ligar-se com as partículas maiores no fundo do recipiente.

Esse resultado possivelmente deve-se a falta de dispersante no produto, podendo ainda ser corrigido.

Um produto como o Zinco Super tem tempo de residência em vendas de até, no máximo, 2 anos. Mesmo se considerarmos que alguns locais do Brasil a temperatura pode chegar a 40°C, sendo uma temperatura próxima à de envelhecimento, temos que considerar também que não é constante o ano todo, como a da estufa.

Com esses dados é possível imaginar que não haveria problemas em deixar o fertilizante Zinco Nano 4 no mercado por até 3 anos conforme o teste de envelhecimento precoce indicou, porém desde que seja agitado antes da aplicação.

Os resultados de densidade e pH mantiveram-se constantes propondo estabilidade do produto.

O resultado de 43,15% de teor de Zn analisado 1 ano e 3 meses após a fabricação não apresenta discrepância em relação ao resultado analisado logo após a produção, estando também conforme a legislação brasileira.

4.2 - Zinco Nano 5

O fertilizante Zinco Nano 5 produzido teve as análises de densidade e pH dentro dos padrões pré-estabelecidos para o produto Zinco Super, sendo que o resultado de 9,84 no pH, ainda dentro do aceitável para o fertilizante, deve-se ao aumento na quantidade de dispersante.

A viscosidade, conforme especificado acima, foi estabelecida para esse produto em 2400 cp a 20 rpm.

A medida do teor de zinco está conforme o que estabelece a legislação brasileira, sendo o resultado 42,63%. Esse resultado demonstra que apesar do aumento de dispersante, o reajuste da quantidade de ZnO no produto base se mostrou eficiente. Contudo, é importante ressaltar a redução de 1,5% em relação ao teor do lote deve ser observado com atenção para que em futuras produções utilizando-se de base o Zinco Super, não seja esquecido de reajustar as quantidades de ZnO.

Em relação aos teores de metais pesados tóxicos, os resultados para Zinco Nano 5 foram compatíveis com os resultados do lote de Zinco Super utilizado como base, sendo estes o teor de Cd = 1,5 ppm, Cr = 8,74 ppm e Pb = 2,38 ppm enquanto os do Zinco Nano 5 foram Cd = 1,3 ppm, Cr = 9,42 ppm e Pb = 2,55 ppm. Para os dois fertilizantes As e Hg tiveram teores abaixo do limite de quantificação.

Da mesma forma como ocorreu na produção do fertilizante Zinco Nano 4, foi possível obter-se através das metodologias de moagem aplicadas, um fertilizante com tamanhos de partículas na escala nanométrica, com partículas que variam de 667 nm à 12 nm, tendo os tamanhos de partículas atingido tamanhos da ordem do que esperado pelo objetivo do trabalho, que eram de 900 nm à 20 nm. Foi possível observar cristais com tamanhos ainda menores, porém não foi possível as suas medições.

Em relação à metodologia Top-Down os resultados também surpreenderam. Esperava-se que os tamanhos de partículas fossem da ordem de 900 nm a 90 nm. sendo o D50 entre 80 e 100 nm e o D90 entre 240 e 260 nm.

Foi observada, então, uma redução da ordem de 91% em relação ao D50 e da ordem de 86% em relação ao D90 do lote do Zinco Super utilizado como base.

Nos resultados do teste de envelhecimento do Zinco Nano 5, a viscosidade apresentou o mesmo problema que no fertilizante Zinco Nano 4.

Medidas até 2 anos após a fabricação não denotam necessidade de aumento de agitação para suspender as partículas precipitadas, o que indica que essas partículas não estão se aglomerando, resultado da adição de dispersante.

A análise de tamanho de partícula comprova essa ideia. A TABELA 4.1 apresenta a comparação entre o D50 e o D90 do fertilizante Zinco Nano 5 após a fabricação e 1 ano e 3 meses após a fabricação.

	Zinco Nano 5	Zinco Nano 5 (env.)
D50 (nm)	90	90
D90 (nm)	250	290

TABELA 4.1 - Comparativo de D50 e D90 entre Zinco Nano 4 e 5

Apesar da variação de 16% relacionado ao D90, a maior partícula medida na análise após a produção foi de 667 nm enquanto que 1 ano e 3 meses após a maior partícula teve o tamanho de 585 nm equivalente a uma redução de 12,3%.

Outro fator que pode ter influenciado o resultado, é que na micrografia que foi utilizada para se obter as medições de tamanho de partículas do fertilizante envelhecido, só conseguiu-se medir 300 partículas.

O resultado de 42,57% de teor de Zn analisado 1 ano e 3 meses após a fabricação não apresenta discrepância em relação ao resultado analisado logo após a produção, estando também conforme a legislação brasileira.

4.3 - Comparativo entre Zinco Nano 4 e 5

As viscosidades dos dois produtos após o primeiro mês de estufa decresceram consideravelmente causando precipitação em ambos e o mesmo ocorreu no 2º e 3º mês.

Em relação ainda à viscosidade, somente para constar, pois esses dados não serão discutidos, foram realizados novos testes utilizando viscosidades de ajuste final entre 2000 cp à 5000 cp, com agentes de suspensão variados, como por exemplo, CMC, HMZ, goma arábica, e diversos agentes de suspensão acrílicos, sendo que em todos esses testes, com quaisquer que fossem os agentes de

suspensão e a viscosidade ajustada, após o final do primeiro mês havia precipitação tanto no fertilizante Zinco Nano 4 quanto no Zinco Nano 5.

Até agora, não foi encontrado um agente de suspensão que consiga manter partículas dessa ordem de tamanho em suspensão. As partículas são tão pequenas que conseguem atravessar sem dificuldade as barreiras físicas impostas pelo agente de suspensão.

Por serem análises comuns aos dois produtos, a densidade e o pH por outro lado, não variaram entre os produtos 4 e 5 e nem durante o envelhecimento, denotando dois produtos estáveis.

Já o teor de nutriente zinco que também não variou para cada um durante o envelhecimento, variou entre o produto Zinco Nano 4 e o produto Zinco Nano 5.

Apesar de os dois estarem conforme o controle de qualidade e a legislação brasileira, o resultado do produto Zinco Nano 5 foi 1,75% menor que o do Zinco Nano 4. Esse resultado, porém, é considerado normal pela adição de dispersantes para reduzir o efeito de aglomeração.

Os tamanhos de partícula, por outro lado, apresentaram diferenças tanto no comparativo de cada um dos fertilizantes com o Zinco Super, quanto com o comparativo entre eles. Abaixo segue o comparativo dos resultados de D50 e D90 aproximados na TABELA 4.2.

	Zinco Super	Zinco Nano 4	Zinco Nano 5
D50 (nm)	1000	190	90
D90 (nm)	1800	490	250

TABELA 4.2 - Comparativo do D50 e D90 entre os fertilizantes

Houve uma redução da ordem de 49% se relacionarmos o D90 do fertilizante Zinco Nano 5 em relação ao fertilizante Zinco Nano 4 e de 52,6% se considerarmos o D50.

Sendo possível obter-se a FIGURA 4.1 abaixo.

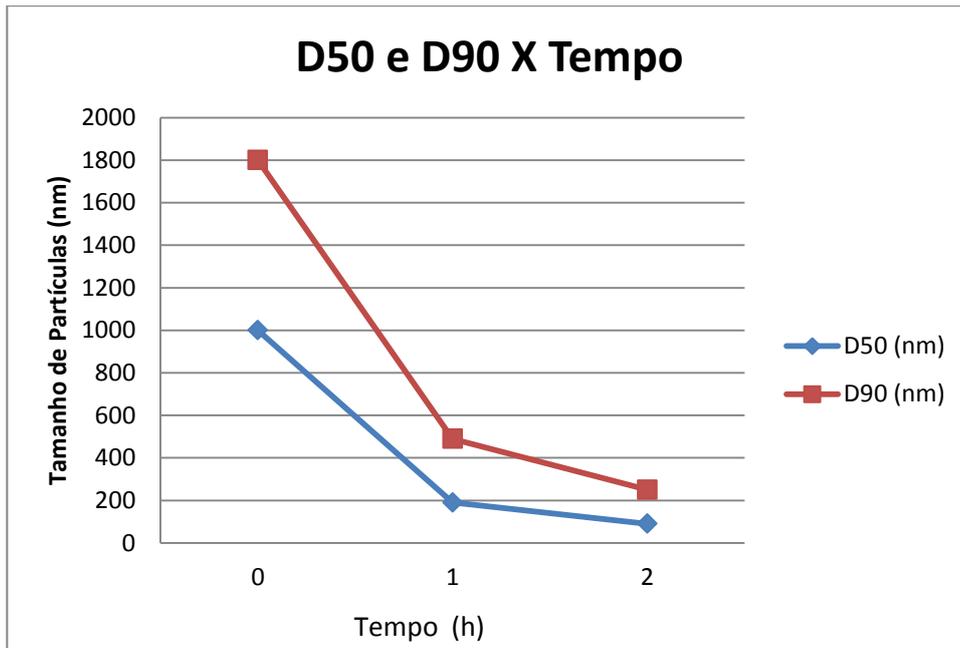


FIGURA 4.1 – Gráfico de D50 e D90 em função do tempo de moagem

A diferença no tamanho de partículas, principalmente se considerarmos somente as partículas maiores, que no Zinco Nano 4 chegam a 980 nm e no 5 chegam somente a 667 nm, e a variação de 49% em relação ao D90, justificam a necessidade do aumento de agitação para fazer com que as partículas precipitadas no Zinco Nano 4 e a não necessidade no Zinco Nano 5.

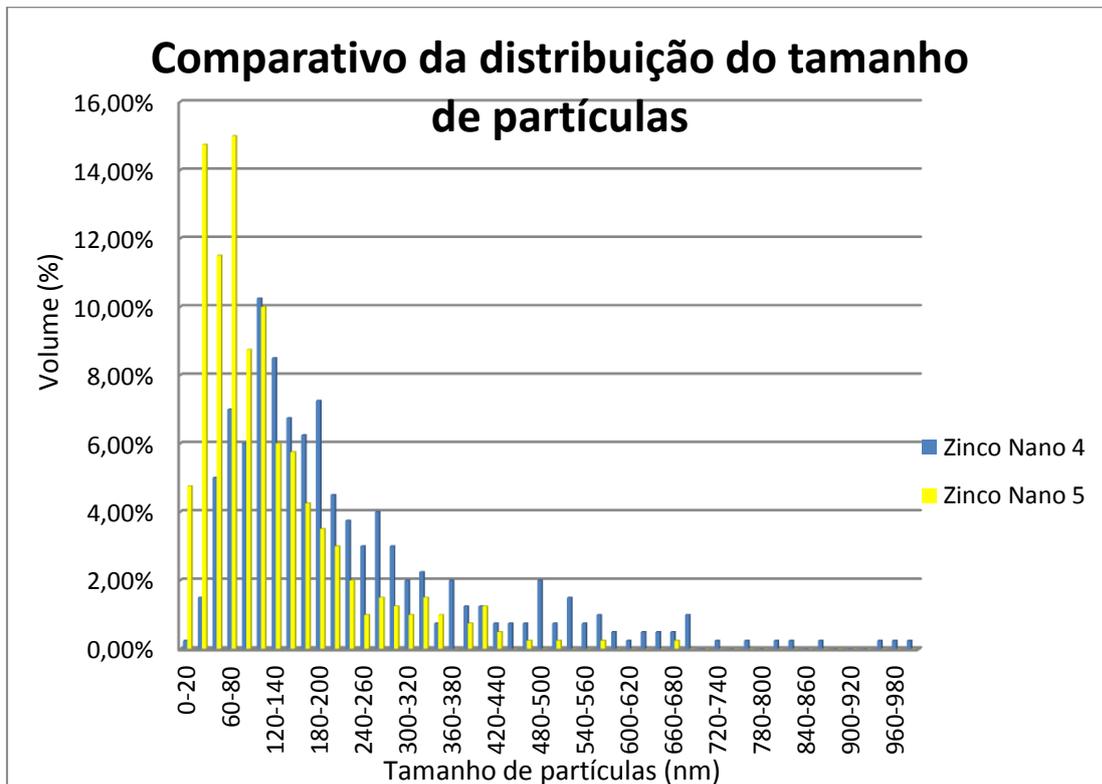


FIGURA 4.2 - Gráfico comparativo da distribuição dos tamanhos de partículas

Considerando-se um custo de produção fictício de R\$1,00/L de Zinco Super considerando-se a mão-de-obra e o tempo, mas sem considerar os custos de embalagem, o custo do produto Zinco Nano 4 seria R\$1,007/L, representando um aumento de 0,7% no custo, e o produto Zinco Nano 5 custaria R\$1,014/L, um aumento de 1,4% no custo, em relação somente ao aumento de matérias-primas, a mão-de obra e o tempo.

Até esse momento, não importa se o produto estaria em escala de desenvolvimento ou escala produtiva comercial. Os custos abaixo foram calculados em cima de volumes de desenvolvimento, sendo que para a escala produtiva comercial o impacto dos maquinários seria bem menos significativo. Outro dado importante é que se considerou somente a fabricação dos fertilizantes Zinco Nano 4 e 5, sendo que nenhum outro produto da linha Agrichem foi considerado.

Se adicionarmos o custo das alterações no equipamento e das novas esferas, o custo de produzir o Zinco Nano 4 subiria para R\$1,133/L, sendo um aumento de 13,3% e o do Zinco Nano 5 subiria para R\$1,202/L, aumentando 20,2% em relação ao custo Zinco Super.

Para efeito de cálculo foram consideradas para o Zinco Nano 4 três bateladas de 10 litros por dia iniciando-se pela fabricação do Zinco Super, totalizando um volume anual de 7200L. Para o Zinco Nano 5 foram consideradas duas bateladas de 10 litros por dia iniciando-se pela fabricação do Zinco Super, totalizando-se um volume anual de 4800L. Para os dois casos foram considerados 20 dias de fabricação por mês com turnos de 8 horas, sendo que esse aumento de custo foi rateado ao custo do produto por 12 meses. Após esses 12 meses o custo da compra das peças para a adaptação e da compra das novas esferas estaria totalmente compensado.

4.4 Testes Agronômicos

No primeiro teste agronômico, foram comparados os fertilizantes Zinco Nano 4, Zinco Nano 5 com Zinco Super e a testemunha, onde não se aplicou nenhum tipo de zinco.

Pode-se notar que todas as dosagens deram resultados acima do que determina a referência de zinco na planta. Todas as dosagens ficaram acima da testemunha, em que não foi aplicado zinco.

Para efeito de comparação entre o Zinco Nano 4 e 5, somente na aplicação de 37,5 mL/ha o Zinco Nano 5 se mostrou mais efetivo.

Se for considerado que provavelmente as outras dosagens estão em excesso relacionadas a aplicação de zinco, conforme mostram os resultados de zinco na folha no experimento 1, torna-se fácil o entendimento que somente em uma dosagem aproximadamente 5 vezes menor do que a dosagem comercial usada no Zinco Super, o tamanho de partículas realmente teria alguma relevância no resultado. Sendo o tamanho do Zinco Nano 5 da ordem de 50% menor que o do Zinco Nano 4, foi obtido um teor de zinco na folha de 18,1% maior relacionado ao Zinco Nano 4.

Esse resultado justificou o uso no segundo experimento de somente o fertilizante Zinco Nano 5 em várias dosagens e comparado ao Zinco Super e a testemunha que não recebeu aplicação de zinco, sendo as aplicações foliares e via semente, conforme mostra a TABELA 4.3 abaixo.

Nº médio de grãos por vagem	Tratamento	Classificação	Massa média de grãos por planta (g)	Tratamento	Classificação	Produtividade (kg/ha)	Tratamento	Classificação
4,90	1	a1	6,25	6	a1	1561,67	6	a1
5,00	4	a1	7,52	1	a2	1880,00	1	a2
5,06	2	a1	7,73	3	a2	1933,33	3	a2
5,13	6	a1	7,90	2	a2	1974,17	2	a2
5,17	7	a1	10,27	8	a3	2568,33	8	a3
5,23	3	a1	10,35	7	a3	2586,67	7	a3
5,47	5	a2	10,79	9	a3	2698,33	9	a3
5,70	9	a2	11,19	5	a3	2798,33	5	a3
5,77	8	a2	11,95	4	a3	2986,67	4	a3

TABELA 4 - Comparativo entre os resultados dos tratamentos com Zinco Super, Zinco Nano 5 e testemunha

No segundo teste agrônômico, podemos notar que a dosagem que apresentou o melhor resultado na análise de zinco na folha e no grão foi a dosagem

de 50 mL do fertilizante Zinco Nano 5 via semente sendo que este teve um resultado 3,54% maior do que a testemunha quando analisado na folha e um resultado 7,17% maior do que a testemunha quando analisado no grão.

Os tratamentos de Zinco Nano 5 a 50 mL e 200 mL via foliar apresentaram resultados significativos quando o Zinco foi analisado na folha, porém não apresentaram resultados interessantes quando o zinco foi analisado no grão.

Os tratamentos de Zinco Nano 5 aplicados via semente a 200 mL e 100 mL tiveram resultados significativos na análise do grão, porém quando o zinco foi analisado na folha, não apresentaram resultados significativos.

Os resultados de maior número de grãos por vagem, massa média de grão por planta e produtividade foram analisados segundo o método Scott-Knott (1974), sendo que as médias com números diferentes diferem entre si em 5%, conforme FIGURAS C.1, C.2 e C.3 no ANEXO C.

As aplicações que trouxeram maior número médio de grãos por vagem foram as de 100 mL/ha via semente, 50 mL/ha via semente e 100 mL/ha via foliar, sem apresentar diferença significativas entre si e considerados a2. Em relação a essa análise, todos os outros tratamentos não apresentaram diferença significativa entre si, sendo considerados a1.

Para maior massa média de grão por planta as aplicações que trouxeram os melhores resultados foram 200 mL/ha via foliar, 100 mL/ha via foliar, 50 mL/ha via semente, 200 mL/ha via semente e 100 mL/ha via semente, todos considerados a3. Em sequência foram 200 mL/ha de Zinco Super via semente, 200 mL/ha de Zinco Super via foliar e a testemunha, considerados a2. O tratamento de 50 mL/ha via foliar de Zinco Nano 5 teve o pior rendimento, sendo considerado a1.

Em relação às aplicações com maior produtividade, essas estão na mesma sequência das de massa média por grãos. Esses resultados demonstram a eficiência e a viabilidade de se produzir um fertilizante em escala nanométrica.

5 - Conclusões

Foi possível formular fertilizantes com escala nanométrica através da metodologia Top-Down, através da moagem de alta energia.

Com o tamanho de partículas o qual se obteve, foi possível verificar os efeitos de fitotoxicidade e também a possibilidade de se reduzir a dosagem de zinco aplicada comercialmente.

Não foi possível estabilizar os fertilizantes quanto sua homogeneidade, pois como visto, houve precipitações. Contudo a estabilidade dos tamanhos de partículas foi conseguida nesses fertilizantes através do uso de dispersantes.

Através dos resultados obtidos todas as perguntas iniciais foram respondidas, como se segue.

Não foi necessário reduzir a concentração do produto comercial. Não houve reaglomeração em nenhum dos dois fertilizantes produzidos durante o teste de envelhecimento.

Não há necessidade de grandes alterações na planta da fábrica. É necessária uma adaptação no moinho já existente na planta ou a compra de outro novo. Caso for realizada a adaptação, o custo seria na ordem de R\$40.000,00, inclusas as alterações e os jogos de esfera. Caso a opção seja a compra de um novo moinho, o custo seria na ordem de R\$200.000,00. Se fossem feitas as adaptações para produzir o fertilizante por síntese, seguindo-se a metodologia Botton-Up, a alteração na fábrica e no processo seria muito mais severa e o custo seria muito mais alto.

Não foi necessária a alteração do dispersante já usado. O mesmo se mostrou muito eficiente em relação aos dois fertilizantes produzidos. No Zinco Nano 4, como já explicado, houve reaglomeração após 1 ano e meio em estufas, mas o mesmo não ocorreu com o fertilizante Zinco Nano 5. Porém, é claro, a dosagem do dispersante teve que ser reajustada para evitar reaglomerações.

Os dois produtos se mostraram muito eficientes mesmo quando aplicados a 1/5 da dosagem comercial do Zinco Super, como realizado no primeiro teste agrônômico. Porém, o fertilizante Zinco Nano 5 se mostrou mais eficiente na dosagem de 37,5 mL/ha o que o levou ao segundo teste. Mesmo com 1/4 da dosagem comercial, tanto via semente quanto via foliar, a eficiência agrônômica foi demonstrada.

Como já demonstrado, foi possível reduzir a dosagem de aplicação sem perdas de produtividade.

Chegou-se a conclusão que o fertilizante com menor tamanho de partículas, Zinco Nano 5, com a concentração do produto comercial e a dosagem de 50 mL/ha aplicados via semente teve o melhor resultado em relação aos teores de zinco na folha e no grão.

Os testes agronômicos 1 e 2 demonstraram que não houve fitotoxicidade mesmo com dosagem 50% maior que a dosagem comercial. Considerando-se que os tamanhos de partículas do fertilizante Zinco Nano 5 tiveram uma redução de 90% em relação ao fertilizante Zinco Super, esse aumento de 50% na dosagem teve um reflexo muito maior, pois muito mais partículas foram absorvidas pela planta e ainda assim não apresentou fitotoxicidade.

Essa maior absorção pode ser notada nas aplicações de 37,5 mL/ha de Zinco Nano 5 no primeiro teste e de 50 mL/ha via semente no segundo teste.

É importante notar que os resultados de massa média de grãos por planta e de produtividade demonstram que os resultados obtidos no fertilizante Zinco Nano 5 foram significativamente melhores que os resultados do fertilizante comercial Zinco Super e que a testemunha, com exceção do tratamento 6 deixando claro a viabilidade da produção desse fertilizante.

Esses resultados trazem questionamentos sobre a necessidade de se reduzir ainda mais os tamanhos de partículas para novos testes agronômicos esperando-se resultados ainda mais significativos.

Não houve fitotoxicidade em nenhum dos resultados

Porém, apesar dos resultados serem promissores, muitos outros testes agronômicos ainda devem ser realizados para ajuste de dosagem e também para se ter conhecimento da resposta do novo fertilizante nanométrico nas inúmeras outras culturas existentes.

6 – Sugestões para futuros trabalhos

Propõe-se como continuidade para esse trabalho:

- A procura por novos espessantes que possam resolver a precipitação;
- Testes em outras culturas para ajuste de dosagem e verificação de eficiência e produtividade;
- Desenvolver fertilizantes nanométricos para os outros nutrientes e testá-los para as culturas;
- Verificar a adesão das partículas nas rugosidades das folhas e a penetração das mesmas na folha;

7 - Bibliografia

- ALLOWAY, B. J.. "Zinc in soils and crop nutrition". IN: *International Zinc Association*: 2008. <http://www.zincworld.org>
- BRASIL – MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E DESENVOLVIMENTO. *Instrução Normativa Nº 27*, Anexo I, 05/06/2006, 2006.
- BRASIL – MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E DESENVOLVIMENTO. *Instrução Normativa Nº 5*, 23/02/2007, 2007a.
- BRASIL – MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E DESENVOLVIMENTO. *Instrução Normativa Nº 28*, Anexo, 27/07/2007, 2007b.
- BRASIL – MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E DESENVOLVIMENTO. *Instrução Normativa Nº 21*, Anexo II, 16/04/2008, 2008.
- BRASIL – MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E DESENVOLVIMENTO, "Acompanhamento de safra brasileira: grãos, quarto levantamento, janeiro 2011". *Companhia Nacional de Abastecimento – Conab*, **4** : 5.4, 2011.
- CHANDLER, H. W., HOAGLAND, D. R., HIBBARD, P. L., "Little-leaf or rosette in fruit trees". *Proceedings of the American Society for Horticultural Science*, **28** : 556., 1931.
- CONSOLINI, F.; COUTINHO, E.L.M. "Efeito da Aplicação de Zn e do pH do Solo na Disponibilidade do Micronutriente". *Acta Scientiarum Agronomy*, **26** : 7, 2004.
- DECHEN, A.R.; HAAG, H.P.; CARMELLO, Q.A.C. *Funções de micronutrientes nas plantas*. IN: FERREIRA, M.E.; CRUZ. M.C.P. (eds.). *Micronutrientes na agricultura*. Piracicaba: POTAFOS/CNPq, 1991. p. 65-78.
- DREXLER, K. E.; PETERSON, C., "Nanotechnology and Enabling Technologies", *Foresight Briefing*, **2**, 1989.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. 1999. 412 p.
- FAO - FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS, 2010, <http://faostat.fao.org/>. Acesso em: 21/01/2011.
- FAQUIN, V. *Nutrição Mineral de Plantas*, Lavras, UFLA/FAEPE. 2005. p.183
- FLEGLER, S. L.; HECKMAN, J. W. Jr.; KLOMPARENS, K. L. *Scanning and Transmission electron microscopy an Introduction*, New York, Oxford University Press, 1993.
- FEYNMAN, R. P., "There's plenty of room at the bottom", *American Physical Society*, Caltech, 29/12/1959.
- HUNTER, R. J. *Introduction to modern colloid science*. IN: SILVESTRE, M. O. *Estudo do Estado de Dispersão das Partículas em Polpa de Minério Sulfetado de Chumbo-Zinco*. Belo Horizonte, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas – UFMG, 2007. Dissertação de mestrado, 90 p.
- IZA – INTERNATIONAL ZINC ASSOCIATION, www.znoxide.org/production.html. 2009, acesso em: 15/01/2011.
- IZA – INTERNATIONAL ZINC ASSOCIATION, www.znoxide.org/properties.html. 2009, acesso em: 15/01/2011.
- KAYE, B. H., *Particle Image Analysis*, ASM Handbook, v. 7, p. 259-273, 1998, IN: PAPINI, C. J. *Estudo Comparativo de Métodos de Determinação do Tamanho de Partícula*. São Paulo, IPEN – Autarquia ligada à USP, 2003. Dissertação de mestrado, 124 p.

- KESTENBACH, H. J.; NOCITE, N. C. P. S.; GREGÓRIO FILHO, R.; LOOS, J., PETERMANN, J. "Resolução lamelar num novo microscópio eletrônico de varredura", *Polímeros*, **7** (1), 1997.
- KLINGSHIRN, C. "ZnO: From basics towards applications". IN: RODRIGUES, A. *Desenvolvimento de Nanoestruturas para Aplicação em um Biosensor de Glicose*. Porto Alegre, Instituto de Física – UFRGS, 2010. Dissertação de mestrado, 72 p.
- LOPES, A.S. "Micronutrientes: Filosofias de Aplicação e Eficiência Agronômica", *Boletim Técnico - Associação Nacional para Difusão de Adubos - ANDA*, **8** : 72, 1999.
- MALAVOLTA, E. *Absorção e Transporte de Íons e Nutrição Mineral de Plantas*. In: FERRI, M. G. *Fisiologia vegetal*. São Paulo, Editora de Universidade de São Paulo. 1979. 350 p.
- MALAVOLTA, E. *Elementos de Nutrição Mineral de Plantas*. São Paulo, Agronômica Ceres, 1980. 251 p.
- MARCHNER, H. *Mineral nutrition of higher plants*. 2a ed. San Diego, Academic Press, 1995. p.347
- OLIVEIRA, M. F. G.; NOVAIS, R. F.; NEVES, J. C. L.; ALVES, V. M. C., VASCONCELLOS, C. A. "Fluxo difusivo de zinco em amostras de solo influenciado por textura, íon acompanhante e pH do solo". *Rev. Bras. Ciência de Solo*. **28** : 3, 2004.
- PERES, L. E. P. "Nutrição mineral de plantas". <http://docentes.esalq.usp.br/lazaropp/FisioVegGradBio/NutricaoMineral.PDF>.
- PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY, J. O. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 7a ed., McGraw-Hill, 1997, cap. 20.
- QUAGLIO, C. L. "Química ensina a fazer suspensões estáveis" *Química e Derivados*, **459**, 2007
- SCOTT, A. J.; KNOTT, M. A. "A cluster analysis method for grouping means in the analysis of variance". *Biometrics*, **30**(2) : 507, 1974.
- TANIGUCHI, N. "On the Basic Concept of 'Nano-Technology'," *Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II, Japan Society of Precision Engineering*, 1974.
- WALKER, W. H.; LEWIS, W. K.; MCADAMS, W. H.; GILLILAND, E. R. *Principles of Chemical Engineering*, 3a. ed., Nova York, McGraw-Hill, 1937 749 p. IN: PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY, J. O. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 7a ed., McGraw-Hill, 1997, p. 20-13.
- WIKIPEDIA, http://en.wikipedia.org/wiki/File:Wurtzite_polyhedra.png, acesso em: 20/01/2011.
- YURI, J. E.; RODAS, C. L.; SOUZA, R. J. de; CARVALHO, J. G. de; RESENDE, J. M. de; RODRIGUES JUNIOR, J. C.; MOTA, J. H. "Tratamento de bulbilhos com diferentes doses de Zinco 75[®] e seu efeito na produtividade de alho tipo nobre, nas condições de Lavras, MG." *Horticultura Brasileira*, **22** : 2, 2004.
- ZANATTA, C. S. *Preparação e Caracterização de Óxido de Zinco Nanoestruturado*. Bauru, Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais – UNESP, 2009. 125 p.

ANEXO A
Resultados de análise de folha em rabanete.

LABORSOLO[®]
Laboratórios

(SEGUNDA VIA)

SOLICITANTE	AGRICHEM DO BRASIL LTDA	DATA ENTRADA	02/09/2009
PROPRIETÁRIO	LUIS KATSUMI YABASE	DATA SAÍDA	04/09/2009
PROPRIEDADE	CONTROLE	MUNICÍPIO	RIBEIRÃO PRETO - SP
CULTURA	RABANETE	CÓD. INTERES.	AMOSTRA 01
		CÓD. LAB.	51072/248752

ANÁLISE DE ELEMENTOS DA FOLHA

MACRONUTRIENTES			MICRONUTRIENTES			DETERMINAÇÕES ESPECIAIS		
Nitrogênio 31,01		30 - 60	Boro 52,46		25 - 125	***		*** - ***
Fósforo 5,03		3 - 7	Cobre 6,38		5 - 25	***		*** - ***
Potássio 32,11		40 - 75	Ferro 786,11		50 - 200	***		*** - ***
Cálcio 32,11		30 - 45	Manganês 88,54		50 - 250	***		*** - ***
Magnésio 6,06		5 - 12	Zinco 586,36		20 - 250	***		*** - ***
Enxofre 3,65		*** - ***	Molibdênio ***		*** - ***	***		*** - ***
RESULTADO (g/kg M.S.)	[Baixo Adequado Alto] NÍVEL DE SUFICIÊNCIA	REFERÊNCIA	RESULTADO (mg/kg M.S.)	[Baixo Adequado Alto] NÍVEL DE SUFICIÊNCIA	REFERÊNCIA	RESULTADO (mg/kg M.S.)	[Baixo Adequado Alto] NÍVEL DE SUFICIÊNCIA	REFERÊNCIA

MAPEAMENTO NUTRICIONAL

ÍNDICE D.R.I.S.

N		***
P		***
K		***
Ca		***
Mg		***
S		***
B		***
Cu		***
Fe		***
Mn		***
Zn		***
Mo		***

- 0 +
DESEQUILÍBRIO EQUILÍBRIO DESEQUILÍBRIO

ÍNDICE DE BALANÇO NUTRICIONAL

NORMAL BORDA LINHA ANORMAL

IBN *******

0 REFERÊNCIA 100

IBN	ÍNDICES EXTREMOS			
	Valor (+)	Elemento	Valor (-)	Elemento
***	***	***	***	***

ÍNDICE DE DESEQUILÍBRIO NUTRICIONAL

IBN (+) ***	IBN (+) ***
IBN (-) ***	IBN (-) ***

MICRO MACRO

ÍNDICE DE MATÉRIA SECA

IMS ***

EXPLORAR REFERÊNCIA

Observações:

- Contaminação externa pode provocar a elevação falsa de certos elementos.
- Os níveis de suficiência referem-se à amostragem coletada na época recomendada para a cultura.
- Os resultados acima representam a amostra entregue ao laboratório pelo interessado.

RESPONSÁVEL TÉCNICO:
Dr. Roberto A. Fiorella CREA-SP: 78.547/D

FIGURA A.1 - Análise de folha de rabanete aplicado com Zinco Super (200 mL)

LABORSOLO[®]
Laboratórios

(SEGUNDA VIA)

SOLICITANTE: AGRICHEM DO BRASIL LTDA		DATA ENTRADA: 02/09/2009
PROPRIETÁRIO: LUIS KATSUMI YABASE		DATA SAÍDA: 04/09/2009
PROPRIEDADE: CONTROLE	MUNICÍPIO: RIBEIRÃO PRETO - SP	
CULTURA: RABANETE	CÓD. INTERES.: AMOSTRA 01	CÓD. LAB.: 51072/248753

ANÁLISE DE ELEMENTOS DA FOLHA

MACRONUTRIENTES			MICRONUTRIENTES			DETERMINAÇÕES ESPECIAIS		
Nitrogênio 32,13		30 - 60	Boro 26,53		25 - 125	***		*** - ***
Fósforo 4,83		3 - 7	Cobre 5,84		5 - 25	***		*** - ***
Potássio 30,63		40 - 75	Ferro 970,12		50 - 200	***		*** - ***
Cálcio 26,95		30 - 45	Manganês 77,37		50 - 250	***		*** - ***
Magnésio 5,69		5 - 12	Zinco 521,74		20 - 250	***		*** - ***
Enxofre 3,34		*** - ***	Molibdênio ***		*** - ***	***		*** - ***
RESULTADO (g/kg M.S.)	Baixo Adequado Alto	REFERÊNCIA	RESULTADO (mg/kg M.S.)	Baixo Adequado Alto	REFERÊNCIA	RESULTADO (mg/kg M.S.)	Baixo Adequado Alto	REFERÊNCIA

MAPEAMENTO NUTRICIONAL

ÍNDICE D.R.I.S.

N		***
P		***
K		***
Ca		***
Mg		***
S		***
B		***
Cu		***
Fe		***
Mn		***
Zn		***
Mo		***

- 0 +
DESEQUILÍBRIO EQUILÍBRIO DESEQUILÍBRIO

ÍNDICE DE BALANÇO NUTRICIONAL

NORMAL BORDA LINHA ANORMAL

IBN: 30% (***)

REFERÊNCIA

IBN	ÍNDICES EXTREMOS			
	Valor (+)	Elemento	Valor (-)	Elemento
***	***	***	***	***

ÍNDICE DE DESEQUILÍBRIO NUTRICIONAL

IBN (+) ***	IBN (+) ***
IBN (-) ***	IBN (-) ***

MICRO MACRO

ÍNDICE DE MATÉRIA SECA

(IMS)	***
-------	-----

EXPLORAR REFERÊNCIA

Observações:

- Contaminação externa pode provocar a elevação falsa de certos elementos.
- Os níveis de suficiência referem-se à amostragem coletada na época recomendada para a cultura.
- Os resultados acima representam a amostra entregue ao laboratório pelo interessado.

RESPONSÁVEL TÉCNICO:
Dr. Roberto A. Fioretto CREA-SP: 78.547/D

FIGURA A.2 - Análise de folha de rabanete aplicado com Zinco Super (200 mL)

LABORSOLO
Laboratórios

(SEGUNDA VIA)

SOLICITANTE	AGRICHEM DO BRASIL LTDA	DATA ENTRADA	02/09/2009
PROPRIETÁRIO	LUIS KATSUMI YABASE	DATA SAÍDA	04/09/2009
PROPRIEDADE	CONTROLE	MUNICÍPIO	RIBEIRÃO PRETO - SP
CULTURA	RABANETE	CÓD. INTERES.	AMOSTRA 02 / 300 ML
		CÓD. LAB.	51072/248754

ANÁLISE DE ELEMENTOS DA FOLHA

MACRONUTRIENTES			MICRONUTRIENTES			DETERMINAÇÕES ESPECIAIS		
Nitrogênio 26,65		30 - 60	Boro 51,86		25 - 125	***		***_***
Fósforo 5,21		3 - 7	Cobre 4,78		5 - 25	***		***_***
Potássio 29,78		40 - 75	Ferro 797,96		50 - 200	***		***_***
Cálcio 25,13		30 - 45	Manganês 69,74		50 - 250	***		***_***
Magnésio 5,28		5 - 12	Zinco 548,32		20 - 250	***		***_***
Enxofre 3,53		***_***	Molibdênio ***		***_***	***		***_***
RESULTADO (g/kg M.S.)	[Baixo Adequado Alto] NÍVEL DE SUFICIÊNCIA	REFERÊNCIA	RESULTADO (mg/kg M.S.)	[Baixo Adequado Alto] NÍVEL DE SUFICIÊNCIA	REFERÊNCIA	RESULTADO (mg/kg M.S.)	[Baixo Adequado Alto] NÍVEL DE SUFICIÊNCIA	REFERÊNCIA

MAPEAMENTO NUTRICIONAL

ÍNDICE D.R.I.S.

N		***
P		***
K		***
Ca		***
Mg		***
S		***
B		***
Cu		***
Fe		***
Mn		***
Zn		***
Mo		***

- 0 +
Desequilíbrio Equilíbrio Desequilíbrio

ÍNDICE DE BALANÇO NUTRICIONAL

NORMAL BORDA LINHA ANORMAL

IBN

0 REFERÊNCIA 100

IBN	ÍNDICES EXTREMOS			
	Valor (+)	Elemento	Valor (-)	Elemento
***	***	***	***	***

ÍNDICE DE DESEQUILÍBRIO NUTRICIONAL

IBN (+) ***	IBN (+) ***	IBN (-) ***	IBN (-) ***
----------------	----------------	----------------	----------------

ÍNDICE DE MATÉRIA SECA

IMS ***

EXPLORAR REFERÊNCIA

Observações:

- Contaminação externa pode provocar a elevação falsa de certos elementos.
- Os níveis de suficiência referem-se à amostragem coletada na época recomendada para a cultura.
- Os resultados acima representam a amostra entregue ao laboratório pelo interessado.

RESPONSÁVEL TÉCNICO:
Dr. Roberto A. Fioretto CREA-SP: 78.547/D

FIGURA A.3 - Análise de folha de rabanete aplicado com Zinco Nano 4 (300 mL)

LABORSOLO[®]
Laboratórios

(SEGUNDA VIA)

SOLICITANTE	AGRICHEM DO BRASIL LTDA		DATA ENTRADA	02/09/2009
PROPRIETÁRIO	LUIS KATSUMI YABASE		DATA SAÍDA	04/09/2009
PROPRIEDADE	CONTROLE	MUNICÍPIO	RIBEIRÃO PRETO - SP	
CULTURA	RABANETE	CÓD. INTERES.	AMOSTRA 02 / 300 ML	CÓD. LAB. 51072/248755

ANÁLISE DE ELEMENTOS DA FOLHA

MACRONUTRIENTES			MICRONUTRIENTES			DETERMINAÇÕES ESPECIAIS		
Nitrogênio 28,10		30 - 60	Boro 31,36		25 - 125	***		***_***
Fósforo 4,24		3 - 7	Cobre 4,04		5 - 25	***		***_***
Potássio 26,00		40 - 75	Ferro 731,35		50 - 200	***		***_***
Cálcio 29,84		30 - 45	Manganês 65,17		50 - 250	***		***_***
Magnésio 5,59		5 - 12	Zinco 551,52		20 - 250	***		***_***
Enxofre 3,52		***_***	Molibdênio ***		***_***	***		***_***
RESULTADO (g/kg M.S.)	[Baixo Adequado Alto]	REFERÊNCIA	RESULTADO (mg/kg M.S.)	[Baixo Adequado Alto]	REFERÊNCIA	RESULTADO (mg/kg M.S.)	[Baixo Adequado Alto]	REFERÊNCIA

MAPEAMENTO NUTRICIONAL

ÍNDICE D.R.I.S.

N		***
P		***
K		***
Ca		***
Mg		***
S		***
B		***
Cu		***
Fe		***
Mn		***
Zn		***
Mo		***

- 0 +
DESEQUILÍBRIO EQUILÍBRIO DESEQUILÍBRIO

ÍNDICE DE BALANÇO NUTRICIONAL

NORMAL BORDA LINHA ANORMAL

IBN

0 REFERÊNCIA 100

IBN	ÍNDICES EXTREMOS			
	Valor (+)	Elemento	Valor (-)	Elemento
***	***	***	***	***

ÍNDICE DE DESEQUILÍBRIO NUTRICIONAL

IBN (+) ***	IBN (+) ***
IBN (-) ***	IBN (-) ***

MICRO MACRO

ÍNDICE DE MATÉRIA SECA	EXPLORAR REFERÊNCIA
(IMS)	***

Observações:

- Contaminação externa pode provocar a elevação falsa de certos elementos.
- Os níveis de suficiência referem-se à amostragem coletada na época recomendada para a cultura.
- Os resultados acima representam a amostra entregue ao laboratório pelo interessado.

RESPONSÁVEL TÉCNICO:
Dr. Roberto A. Fioretto CREA-SP: 78.547/D

FIGURA A.4 - Análise de folha de rabanete aplicado com Zinco Nano 5 (300 mL)

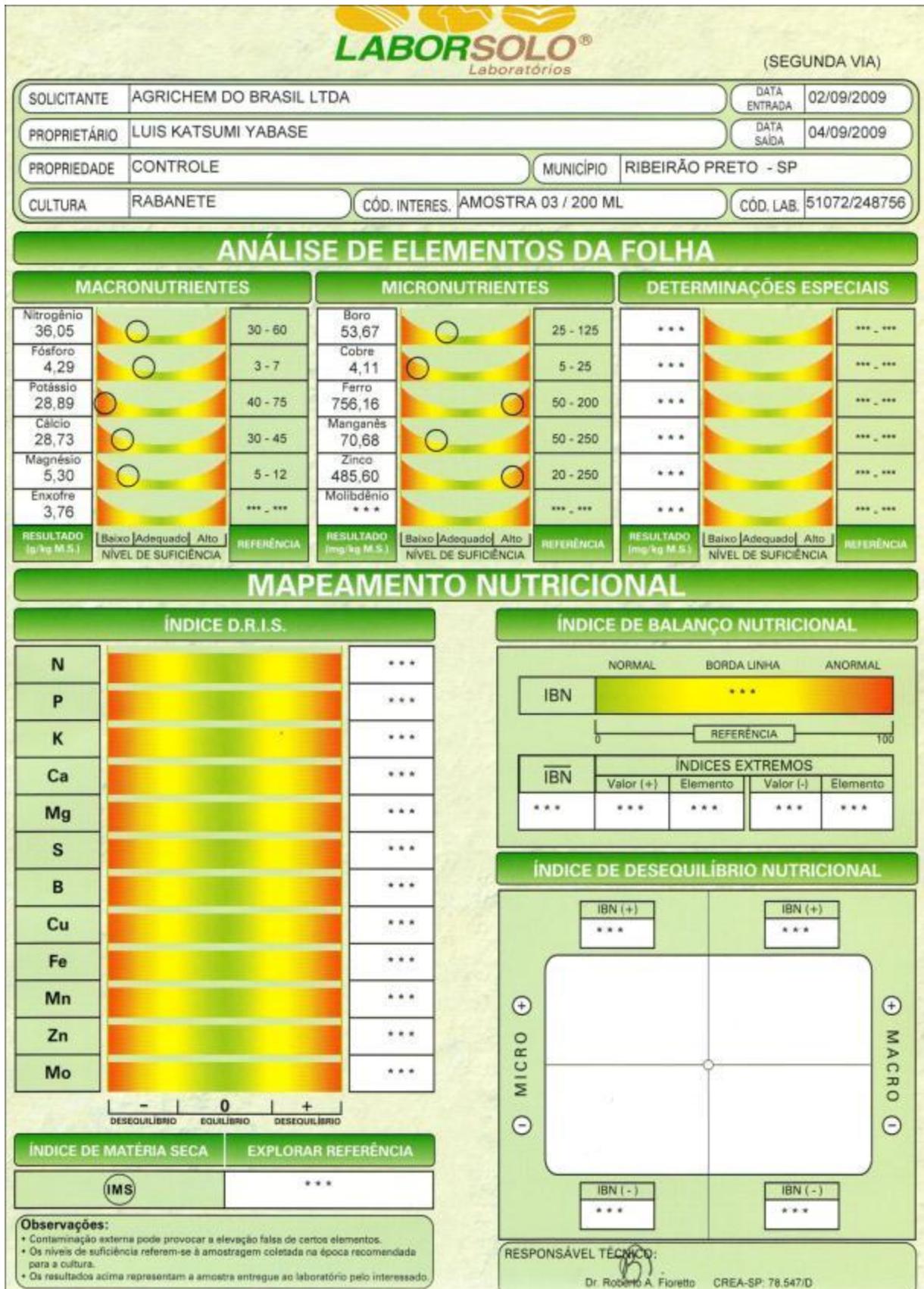
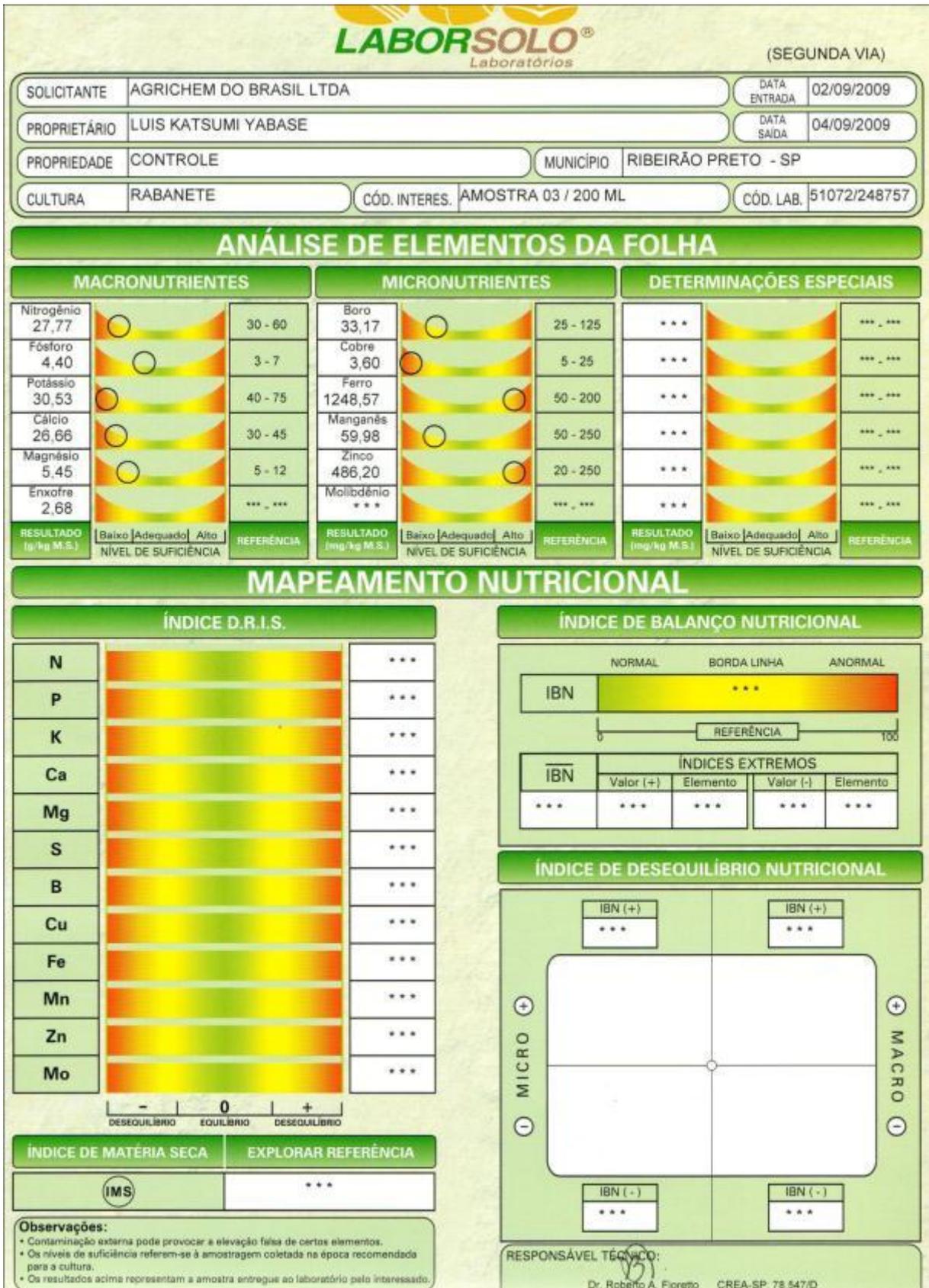


FIGURA A.5 - Análise de folha de rabanete aplicado com Zinco Nano 4 (200 mL)



Observações:

- Contaminação externa pode provocar a elevação falsa de certos elementos.
- Os níveis de suficiência referem-se à amostragem coletada na época recomendada para a cultura.
- Os resultados acima representam a amostra entregue ao laboratório pelo interessado.

RESPONSÁVEL TÉCNICO:
Dr. Roberto A. Fioretti CREA-SP: 78.547/D

FIGURA A.6 - Análise de folha de rabanete aplicado com Zinco Nano 5 (200 mL)

LABORSOLO[®]
Laboratórios

(SEGUNDA VIA)

SOLICITANTE	AGRICHEM DO BRASIL LTDA	DATA ENTRADA	02/09/2009
PROPRIETÁRIO	LUIS KATSUMI YABASE	DATA SAÍDA	04/09/2009
PROPRIEDADE	CONTROLE	MUNICÍPIO	RIBEIRÃO PRETO - SP
CULTURA	RABANETE	CÓD. INTERES.	AMOSTRA 04 / 100 ML
		CÓD. LAB.	51072/248758

ANÁLISE DE ELEMENTOS DA FOLHA

MACRONUTRIENTES			MICRONUTRIENTES			DETERMINAÇÕES ESPECIAIS																				
Nitrogênio 24,52		30 - 60	Boro 16,88		25 - 125	***		*** - ***																		
Fósforo 4,06		3 - 7	Cobre 3,54		5 - 25	***		*** - ***																		
Potássio 31,11		40 - 75	Ferro 542,71		50 - 200	***		*** - ***																		
Cálcio 24,53		30 - 45	Manganês 95,79		50 - 250	***		*** - ***																		
Magnésio 5,26		5 - 12	Zinco 442,23		20 - 250	***		*** - ***																		
Enxofre 2,58		*** - ***	Molibdênio ***		*** - ***	***		*** - ***																		
RESULTADO (g/kg M.S.)	<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tr> <td>Baixo</td> <td>Adequado</td> <td>Alto</td> </tr> <tr> <td colspan="3">NÍVEL DE SUFICIÊNCIA</td> </tr> </table>	Baixo	Adequado	Alto	NÍVEL DE SUFICIÊNCIA			REFERÊNCIA	RESULTADO (mg/kg M.S.)	<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tr> <td>Baixo</td> <td>Adequado</td> <td>Alto</td> </tr> <tr> <td colspan="3">NÍVEL DE SUFICIÊNCIA</td> </tr> </table>	Baixo	Adequado	Alto	NÍVEL DE SUFICIÊNCIA			REFERÊNCIA	RESULTADO (mg/kg M.S.)	<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tr> <td>Baixo</td> <td>Adequado</td> <td>Alto</td> </tr> <tr> <td colspan="3">NÍVEL DE SUFICIÊNCIA</td> </tr> </table>	Baixo	Adequado	Alto	NÍVEL DE SUFICIÊNCIA			REFERÊNCIA
Baixo	Adequado	Alto																								
NÍVEL DE SUFICIÊNCIA																										
Baixo	Adequado	Alto																								
NÍVEL DE SUFICIÊNCIA																										
Baixo	Adequado	Alto																								
NÍVEL DE SUFICIÊNCIA																										

MAPEAMENTO NUTRICIONAL

ÍNDICE D.R.I.S.

N		***
P		***
K		***
Ca		***
Mg		***
S		***
B		***
Cu		***
Fe		***
Mn		***
Zn		***
Mo		***

-	0	+
DESEQUILÍBRIO	EQUILÍBRIO	DESEQUILÍBRIO

ÍNDICE DE BALANÇO NUTRICIONAL

NORMAL	BORDA LINHA	ANORMAL
IBN		
REFERÊNCIA		
0 100		

IBN	ÍNDICES EXTREMOS			
	Valor (+)	Elemento	Valor (-)	Elemento
***	***	***	***	***

ÍNDICE DE DESEQUILÍBRIO NUTRICIONAL

IBN (+)	IBN (+)
***	***
IBN (-)	IBN (-)
***	***

DESEQUILÍBRIO	EQUILÍBRIO	DESEQUILÍBRIO
---------------	------------	---------------

ÍNDICE DE MATÉRIA SECA

IMS	***
-----	-----

EXPLORAR REFERÊNCIA

Observações:
 • Contaminação externa pode provocar a elevação falsa de certos elementos.
 • Os níveis de suficiência referem-se à amostragem coletada na época recomendada para a cultura.
 • Os resultados acima representam a amostra entregue ao laboratório pelo interessado.

RESPONSÁVEL TÉCNICO
 Dr. Roberto Fioretto CREA-SP: 78.547/D

FIGURA A.7 - Análise de folha de rabanete aplicado com Zinco Nano 4 (100 mL)

LABORSOLO[®]
Laboratórios

(SEGUNDA VIA)

SOLICITANTE	AGRICHEM DO BRASIL LTDA	DATA ENTRADA	02/09/2009
PROPRIETÁRIO	LUIS KATSUMI YABASE	DATA SAÍDA	04/09/2009
PROPRIEDADE	CONTROLE	MUNICÍPIO	RIBEIRÃO PRETO - SP
CULTURA	RABANETE	CÓD. INTERES.	AMOSTRA 04 / 100 ML
		CÓD. LAB.	51072/248759

ANÁLISE DE ELEMENTOS DA FOLHA

MACRONUTRIENTES			MICRONUTRIENTES			DETERMINAÇÕES ESPECIAIS		
Nitrogênio 26,89		30 - 60	Boro 23,52		25 - 125	***		*** - ***
Fósforo 4,11		3 - 7	Cobre 4,40		5 - 25	***		*** - ***
Potássio 31,93		40 - 75	Ferro 575,29		50 - 200	***		*** - ***
Cálcio 28,44		30 - 45	Manganês 62,91		50 - 250	***		*** - ***
Magnésio 5,69		5 - 12	Zinco 446,32		20 - 250	***		*** - ***
Enxofre 3,51		*** - ***	Molibdênio ***		*** - ***	***		*** - ***
RESULTADO (mg/kg M.S.)	Baixo Adequado Alto	REFERÊNCIA	RESULTADO (mg/kg M.S.)	Baixo Adequado Alto	REFERÊNCIA	RESULTADO (mg/kg M.S.)	Baixo Adequado Alto	REFERÊNCIA

MAPEAMENTO NUTRICIONAL

ÍNDICE D.R.I.S.

N		***
P		***
K		***
Ca		***
Mg		***
S		***
B		***
Cu		***
Fe		***
Mn		***
Zn		***
Mo		***

- 0 +
DESEQUILÍBRIO EQUILÍBRIO DESEQUILÍBRIO

ÍNDICE DE BALANÇO NUTRICIONAL

NORMAL BORDA LINHA ANORMAL

IBN

0 REFERÊNCIA 100

IBN	ÍNDICES EXTREMOS			
	Valor (+)	Elemento	Valor (-)	Elemento
***	***	***	***	***

ÍNDICE DE DESEQUILÍBRIO NUTRICIONAL

IBN (+) ***	IBN (+) ***	IBN (-) ***	IBN (-) ***
----------------	----------------	----------------	----------------

MICRO (+) MACRO (+)

ÍNDICE DE MATÉRIA SECA

IMS ***

EXPLORAR REFERÊNCIA

Observações:

- Contaminação externa pode provocar a elevação falsa de certos elementos.
- Os níveis de suficiência referem-se à amostragem coletada na época recomendada para a cultura.
- Os resultados acima representam a amostra entregue ao laboratório pelo interessado.

RESPONSÁVEL TÉCNICO

Dr. Roberto F. F. ... CREA-SP 78.547/D

FIGURA A.8 - Análise de folha de rabanete aplicado com Zinco Nano 5 (100 mL)

LABORSOLO[®] Laboratórios				(SEGUNDA VIA)	
SOLICITANTE	AGRICHEM DO BRASIL LTDA			DATA ENTRADA	02/09/2009
PROPRIETÁRIO	LUIS KATSUMI YABASE			DATA SAÍDA	04/09/2009
PROPRIEDADE	CONTROLE	MUNICÍPIO	RIBEIRÃO PRETO - SP		
CULTURA	RABANETE	CÓD. INTERES.	AMOSTRA 05 / 37,5 ML	CÓD. LAB.	51072/248760

ANÁLISE DE ELEMENTOS DA FOLHA					
MACRONUTRIENTES		MICRONUTRIENTES		DETERMINAÇÕES ESPECIAIS	
Nitrogênio 32,13		30 - 60	Boro 19,30		25 - 125
Fósforo 4,35		3 - 7	Cobre 4,34		5 - 25
Potássio 32,91		40 - 75	Ferro 340,44		50 - 200
Cálcio 25,84		30 - 45	Manganês 66,49		50 - 250
Magnésio 4,90		5 - 12	Zinco 278,15		20 - 250
Enxofre 4,02		*** - ***	Molibdênio ***		*** - ***
RESULTADO (g/kg M.S.)	[Baixo Adequado Alto] NÍVEL DE SUFICIÊNCIA	REFERÊNCIA	RESULTADO (mg/kg M.S.)	[Baixo Adequado Alto] NÍVEL DE SUFICIÊNCIA	REFERÊNCIA

MAPEAMENTO NUTRICIONAL																	
ÍNDICE D.R.I.S.		ÍNDICE DE BALANÇO NUTRICIONAL															
N		***	<p style="text-align: center;">NORMAL BORDA LINHA ANORMAL</p> <p>IBN </p> <p style="text-align: center;">0 REFERÊNCIA 100</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th rowspan="2">IBN</th> <th colspan="4">ÍNDICES EXTREMOS</th> </tr> <tr> <th>Valor (+)</th> <th>Elemento</th> <th>Valor (-)</th> <th>Elemento</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>***</td> <td>***</td> <td>***</td> <td>***</td> <td>***</td> </tr> </tbody> </table>	IBN	ÍNDICES EXTREMOS				Valor (+)	Elemento	Valor (-)	Elemento	***	***	***	***	***
IBN	ÍNDICES EXTREMOS																
	Valor (+)	Elemento		Valor (-)	Elemento												
***	***	***		***	***												
P		***															
K		***															
Ca		***															
Mg		***															
S		***															
B		***															
Cu		***															
Fe		***															
Mn		***															
Zn		***															
Mo		***															
- 0 + DESEQUILÍBRIO EQUILÍBRIO DESEQUILÍBRIO		<p style="text-align: center;">ÍNDICE DE DESEQUILÍBRIO NUTRICIONAL</p> <table border="1"> <tr> <td>IBN (+)</td> <td>IBN (+)</td> </tr> <tr> <td>***</td> <td>***</td> </tr> <tr> <td colspan="2" style="text-align: center;"> </td> </tr> <tr> <td>IBN (-)</td> <td>IBN (-)</td> </tr> <tr> <td>***</td> <td>***</td> </tr> </table>		IBN (+)	IBN (+)	***	***			IBN (-)	IBN (-)	***	***				
IBN (+)	IBN (+)																
***	***																
IBN (-)	IBN (-)																
***	***																

ÍNDICE DE MATÉRIA SECA	EXPLORAR REFERÊNCIA
IMS	***

Observações:

- Contaminação externa pode provocar a elevação falsa de certos elementos.
- Os níveis de suficiência referem-se à amostragem coletada na época recomendada para a cultura.
- Os resultados acima representam a amostra entregue ao laboratório pelo interessado.

RESPONSÁVEL TÉCNICO:
Dr. Roberto A. Fioretto CREA-SP: 78.547/D

FIGURA A.9 - Análise de folha de rabanete aplicado com Zinco Nano 4 (37,5 mL)

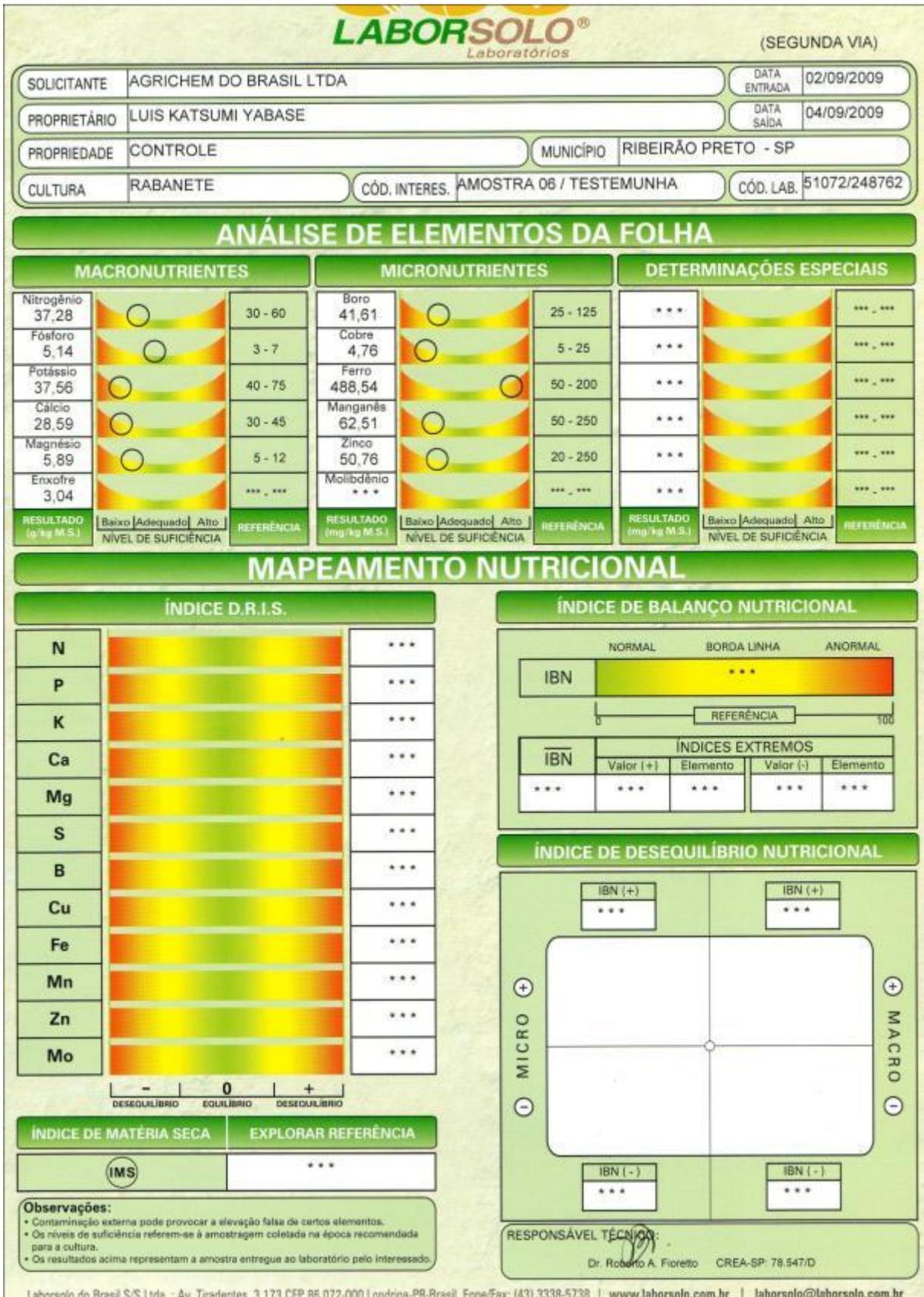


FIGURA A.11 - Análise de folha de rabanete sem aplicação (Testemunha)

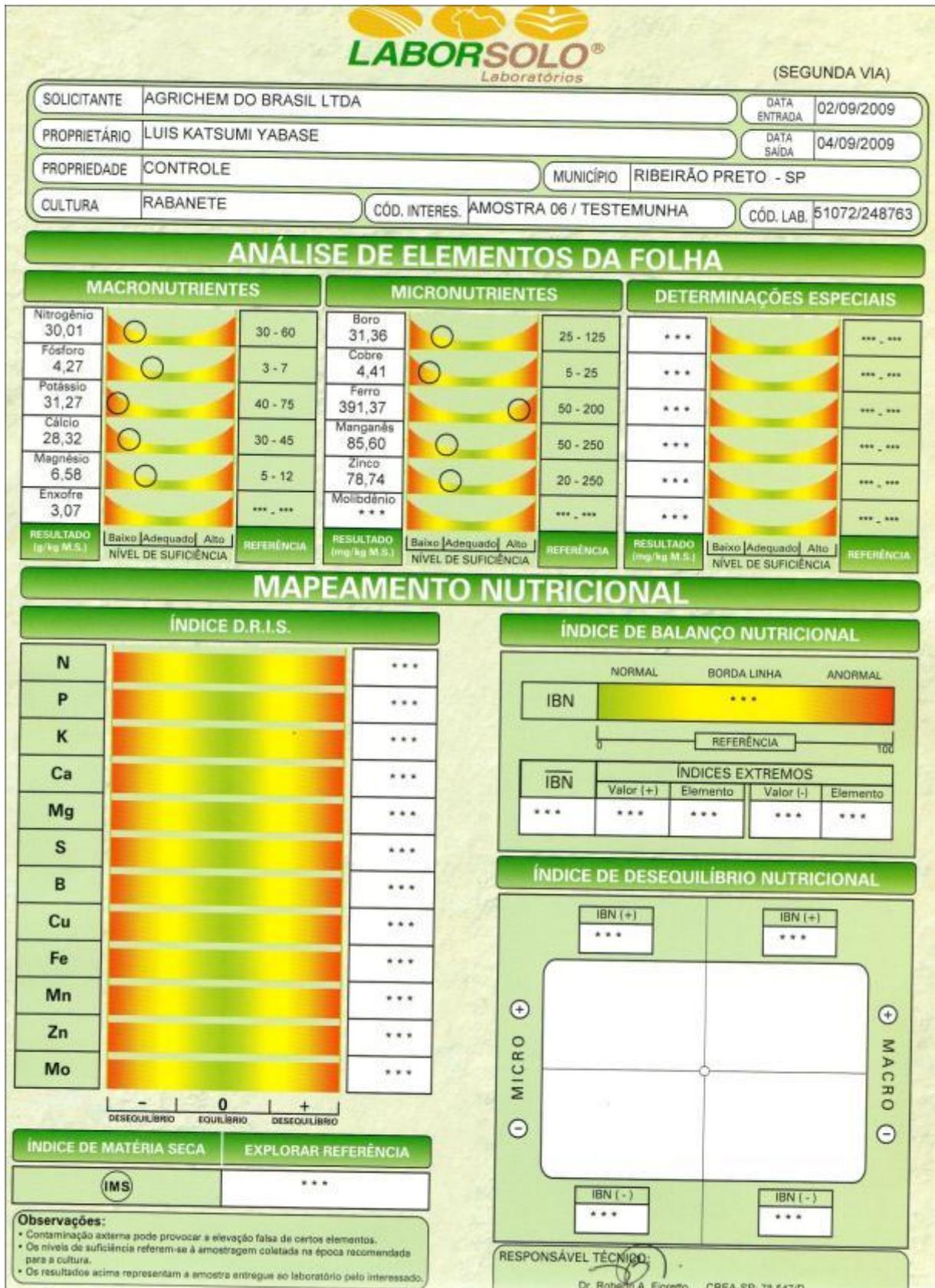


FIGURA A.12 - Análise de folha de rabanete sem aplicação (Testemunha)

ANEXO B

Resultados de análise em folha de feijão.

TREL - COOPERATIVA DOS CAFEIC. DA ZONA DE TRES PONTAS LTDA. FL. 0001
 LABORATORIO DE ANALISES QUIMICAS 03/11/2009 - 16:16:59
 AV. IPIRANGA, 1721 A - STA MARGARIDA - 37190-000 - TRES PONTAS-MG - (35)3266-2323
 ANALISE FOLIAR

Boletim.....: 041910
 Proprietario: A 09000 CONSUMIDOR FINAL
 Municipio....: 0694
 Endereco....: RUA BENTO DE BRITO 110
 CEP.....: 37190-000
 Propriedade.: FAZ. PATRIMONIO
 Remetente...: JONY EUHI YURI
 Municipio....: TRES CORACOES
 Entrada.....: 29/10/2009
 Saida.....: 04/11/2009



AMOSTRA	IDENTIFICACAO	NATUREZA	Zn	P	K	Ca	Mg	S	B	Cu	Mn	In	Fe
035904	1-BLOCO 1 NUM.1	FEIJAO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	82,00	47,00	0,00
035905	2-BLOCO 1 NUM.2	FEIJAO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	75,00	42,00	0,00
035906	3-BLOCO 1 NUM.3	FEIJAO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	87,00	46,00	0,00
035907	4-BLOCO 1 NUM.4	FEIJAO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	88,00	48,20	0,00
035908	5-BLOCO 1 NUM.5	FEIJAO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	99,00	44,60	0,00
035909	6-BLOCO 1 NUM.6	FEIJAO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	92,00	47,00	0,00
035910	7-BLOCO 1 NUM.7	FEIJAO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	77,00	40,00	0,00
035911	8-BLOCO 1 NUM.8	FEIJAO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	76,00	40,20	0,00
035912	9-BLOCO 1 NUM.9	FEIJAO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	92,00	44,40	0,00
035913	10-BLOCO 2 NUM. 1	FEIJAO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	92,00	46,30	0,00
035914	11-BLOCO 2 NUM. 2	FEIJAO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	94,00	44,40	0,00
035915	12-BLOCO 2 NUM. 3	FEIJAO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	91,00	45,50	0,00
035916	13-BLOCO 2 NUM. 4	FEIJAO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	89,00	40,50	0,00
035917	14-BLOCO 2 NUM. 5	FEIJAO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	83,00	42,10	0,00
035918	15-BLOCO 2 NUM. 6	FEIJAO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	76,00	40,60	0,00
035919	16-BLOCO 2 NUM. 7	FEIJAO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	79,00	48,20	0,00
035920	17-BLOCO 2 NUM. 8	FEIJAO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	79,00	48,00	0,00
035921	18-BLOCO 2 NUM. 9	FEIJAO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	71,00	52,20	0,00
035922	19-BLOCO 3 NUM. 1	FEIJAO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	74,00	41,20	0,00
035923	20-BLOCO 3 NUM. 2	FEIJAO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	107,00	49,60	0,00
035924	21-BLOCO 3 NUM. 3	FEIJAO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	68,00	33,80	0,00
035925	22-BLOCO 3 NUM. 4	FEIJAO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	97,00	46,20	0,00
035926	23-BLOCO 3 NUM. 5	FEIJAO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	96,00	38,80	0,00
035927	24-BLOCO 3 NUM. 6	FEIJAO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	84,00	40,30	0,00
035928	25-BLOCO 3 NUM. 7	FEIJAO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	74,00	38,50	0,00
035929	26-BLOCO 3 NUM. 8	FEIJAO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	87,00	34,50	0,00
035930	27-BLOCO 3 NUM. 9	FEIJAO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	89,00	34,20	0,00

Procure sempre laboratorios participantes do programa de controle de qualidade.

Denilson Oliveira
 Engenheiro - Agrônomo
 CREA N.º 68864/D

FIGURA B.1 – Resultados de análise de zinco em folha de feijão

COOPERATIVA - COOPERATIVA DOS CAFEIC. DA ZONA DE TRES PONTAS LTDA. FL. 0001
 LABORATORIO DE ANALISES QUIMICAS 03/11/2009 - 16:16:59
 AV. IPIRANGA, 1721 A - STA MARGARIDA - 37190-000 - TRES PONTAS-MG - (35)3266-2323
 ANALISE FOLIAR

Boletim.....: 041911
 Proprietario: A 09000 CONSUMIDOR FINAL
 Municipio...: 0694
 Endereco....: RUA BENTO DE BRITO 110
 CEP.....: 37190-000
 Propriedade.: FAZ. PATRIMONIO
 Remetente...: JONY EUHI YURI
 Municipio...: TRES CORACOES
 Entrada.....: 29/10/2009
 Saída.....: 04/11/2009

AMOSTRA	IDENTIFICACAO	NATUREZA	% N	% P	% K	% Ca	% Mg	% S	ppm B	ppm Cu	ppm Mn	ppm Zn	ppm Fe
035931	1-BLOCO 1 No.1	SEMENTE F.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	11,00	37,00	0,00
035932	2-BLOCO 1 No.2	SEMENTE F.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	11,00	36,30	0,00
035933	3-BLOCO 1 No.3	SEMENTE F.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	11,00	36,80	0,00
035934	4-BLOCO 1 No.4	SEMENTE F.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	12,00	33,40	0,00
035935	5-BLOCO 1 No.5	SEMENTE F.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	12,00	36,70	0,00
035936	6-BLOCO 1 No.6	SEMENTE F.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	11,00	35,60	0,00
035937	7-BLOCO 1 No.7	SEMENTE F.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	11,00	37,70	0,00
035938	8-BLOCO 1 No.8	SEMENTE F.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	11,00	36,70	0,00
035939	9-BLOCO 2 No.9	SEMENTE F.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	12,00	34,40	0,00
035940	10-BLOCO 2 No.1	SEMENTE F.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	14,00	36,90	0,00
035941	11-BLOCO 2 No.2	SEMENTE F.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,00	39,60	0,00
035942	12-BLOCO 2 No.3	SEMENTE F.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	11,00	39,10	0,00
035943	13-BLOCO 2 No.4	SEMENTE F.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	11,00	37,70	0,00
035944	14-BLOCO 2 No.5	SEMENTE F.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	12,00	36,90	0,00
035945	15-BLOCO 2 No.6	SEMENTE F.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	12,00	33,20	0,00
035946	16-BLOCO 2 No.7	SEMENTE F.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	12,00	37,20	0,00
035947	17-BLOCO 2 No.8	SEMENTE F.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	12,00	35,10	0,00
035948	18-BLOCO 2 No.9	SEMENTE F.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	11,00	39,90	0,00
035949	19-BLOCO 3 No.1	SEMENTE F.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	12,00	38,40	0,00
035950	20-BLOCO 3 No.2	SEMENTE F.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	12,00	36,10	0,00
035951	21-BLOCO 3 No.3	SEMENTE F.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	12,00	37,30	0,00
035952	22-BLOCO 3 No.4	SEMENTE F.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	15,00	33,90	0,00
035953	23-BLOCO 3 No.5	SEMENTE F.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	15,00	33,70	0,00
035954	24-BLOCO 3 No.6	SEMENTE F.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	14,00	31,80	0,00
035955	25-BLOCO 3 No.7	SEMENTE F.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	13,00	34,50	0,00
035956	26-BLOCO 3 No.8	SEMENTE F.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	14,00	38,00	0,00
035957	27-BLOCO 3 No.9	SEMENTE F.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	14,00	39,30	0,00

Procure sempre laboratorios participantes do programa de controle de qualidade.

Denilson Oliveira
 Engenheiro - Agrônomo
 CREA N.º 66864/D

FIGURA B.2 – Resultado de análise de zinco nos grãos de feijão

ANEXO C

**Resultados Scott – Knott para número médio de grãos por vagem,
massa média de grãos por planta e produtividade**

Variável analisada: **NGRAO (número médio de grãos por vagem)**

Opção de transformação: Variável sem transformação (Y)

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr>Fc
TRAT	8	2.256296	0.282037	6.754	0.0006
BLOCO	2	0.091852	0.045926	1.100	0.3568
erro	16	0.668148	0.041759		
Total corrigido	26	3.016296			
CV (%) =	3.88				
Média geral:	5.2703704	Número de observações:		27	

Teste Scott-Knott (1974) para a FV TRAT

NMS: 0,05

Média harmonica do número de repetições (r): 3

Erro padrão: 0,117982003231085

Tratamentos	Médias	Resultados do teste
1	4.900000	a1
4	5.000000	a1
2	5.066667	a1
6	5.133333	a1
7	5.166667	a1
3	5.233333	a1
5	5.466667	a2
9	5.700000	a2
8	5.766667	a2

FIGURA C.1 - Resultados Scott-Knott para número médio de grãos por vagem

Variável analisada: **MGRAO (massa média de grãos por planta)**

Opção de transformação: Variável sem transformação (Y)

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr>Fc
TRAT	8	95.311733	11.913967	20.312	0.0000
BLOCO	2	1.986156	0.993078	1.693	0.2153
erro	16	9.384578	0.586536		
Total corrigido	26	106.682467			
CV (%) =	8.21				
Média geral:	9.3277778	Número de observações:		27	

Teste Scott-Knott (1974) para a FV TRAT

NMS: 0,05

Média harmonica do número de repetições (r): 3

Erro padrão: 0,442167430999884

Tratamentos	Médias	Resultados do teste
6	6.246667	a1
1	7.520000	a2
3	7.733333	a2
2	7.896667	a2
8	10.273333	a3
7	10.346667	a3
9	10.793333	a3
5	11.193333	a3
4	11.946667	a3

FIGURA C.2 - Resultados Scott-Knott para massa média de grãos por planta

Variável analisada: **PRODUT (produtividade em kg/ha)**

Opção de transformação: Variável sem transformação (Y)

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr>Fc
TRAT	8	5956983.333333	744622.916667	20.312	0.0000
BLOCO	2	124134.722222	62067.361111	1.693	0.2153
erro	16	586536.111111	36658.506944		
Total corrigido	26	6667654.166667			
CV (%) =	8.21				
Média geral:	2331.944444	Número de observações:		27	

Teste Scott-Knott (1974) para a FV TRAT

NMS: 0,05

Média harmonica do número de repetições (r): 3
 Erro padrão: 110,541857749971

Tratamentos	Médias	Resultados do teste
6	1561.666667	a1
1	1880.000000	a2
3	1933.333333	a2
2	1974.166667	a2
8	2568.333333	a3
7	2586.666667	a3
9	2698.333333	a3
5	2798.333333	a3
4	2986.666667	a3

FIGURA C.3 - Resultados Scott-Knott para produtividade