

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

**DESENVOLVIMENTO DE PROCEDIMENTOS
ANALÍTICOS PARA A AVALIAÇÃO DE
NANOSUSPENSÕES DE FERTILIZANTES E EFEITOS
SOBRE A PRODUTIVIDADE DE CULTURAS
AGRÍCOLAS**

Clayton Gondim Liberato

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

Orientador: Prof. Dr. Joaquim A. Nóbrega
*** Vinculo Empregatício (Agrichem do Brasil S.A)**

São Carlos - SP
2016

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

L695d Liberato, Clayton Gondim
Desenvolvimento de procedimentos analíticos para a
avaliação de nanosuspensões de fertilizantes e
efeitos sobre a produtividade de culturas agrícolas /
Clayton Gondim Liberato. -- São Carlos : UFSCar,
2016.
174 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de
São Carlos, 2016.

1. Química analítica. 2. Procedimentos analíticos.
3. Nanosuspensões de fertilizantes. 4. MIP OES. 5.
Culturas agrícolas. I. Título.

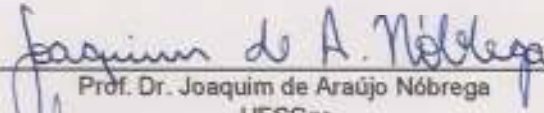


UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

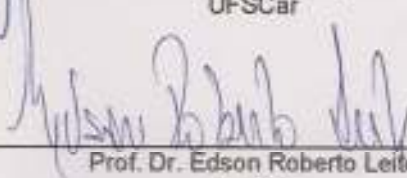
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

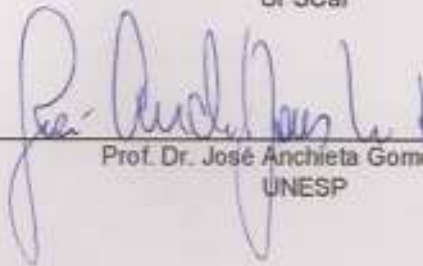
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Clayton Gondim Liberato, realizada em 04/04/2016:



Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega
UFSCar



Prof. Dr. Edson Roberto Leite
UFSCar



Prof. Dr. José Anchieta Gomes Neto
UNESP

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho e toda minha jornada acadêmica aos meus pais, William e Albertina, pois se não fossem os seus esforços, apoio e privações não teria tido êxito algum.

Obrigado!

AGRADECIMENTOS

A Deus por tudo.

À empresa Agrichem do Brasil S.A e a todos os seus colaboradores que fizeram parte direta e indiretamente neste trabalho, em especial ao Gilberto Pozzan, Laiani Fischer Di Donato, Leonardo Mello, Luiz Yabase, João Baldo, André Fattobene e aos agrônomos Marcos Altomani, Gabriel Vasco e Bruno Costa.

A equipe do Controle de Qualidade, Renato, Marco, Bruno, Ailton, Rafael e Vera.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Joaquim, pela oportunidade concedida.

Ao Programa de Pós Graduação em Química da UFSCar.

Ao Grupo de Análise Instrumental Aplicada e em especial ao Alex Virgilio, Juan Barros e a Raquel Machado.

À Profa. Dra. Ana Rita de Araujo Nogueira (EMBRAPA Pecuária Sudeste) pelo apoio e pela cooperação.

Ao Prof. Dr. Edson Leite e a sua equipe do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica pela ajuda e apoio.

Ao Alex Silva Paula, meu grande amigo.

À minha namorada, Carol, pela paciência e compreensão.

*“...Um dia me perguntaram: para que isso?
Para quando me pedirem água, eu saiba como foi passar sede;
Para quando me pedirem comida, eu saiba como foi passar fome;
Para quando eu estiver em uma situação difícil, lembrar que já
passei por situações piores, e superei;
Para que eu me lembre de valorizar as coisas simples, como poder
tomar banho ou até mesmo fazer uma refeição.
O sofrimento é passageiro, o aprendizado é para toda vida...”*

Ten. Guilherme Derrite.

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
AIA - Ácido Indol Acético
ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASTM - American Society for Testing and Materials
BEC - Concentração Equivalente ao Sinal de Fundo
CIPAC - Collaborative International Pesticides Analytical Council
Conc. – Concentração
 d_{50} - Distribuição do Tamanho de Partícula para 50% da população
 d_{90} - Distribuição do Tamanho de Partícula para 90% da população
DAP – Dias Após a Aplicação
DAT – Dias Após Transplante
DBC – Delineamento de Blocos ao Acaso
DLS – Espalhamento dinâmico de radiação
ETAAS - Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica
FAAS - Espectrometria de Absorção Atômica com Chama
FDA – Food and Drug Administration
GCC – Carbonato de cálcio moído
ICP – MS - Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente
ICP OES - Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente
IN – Instrução Normativa
INMET - Instituto Nacional de Meteorologia
INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Normatização e Qualidade Industrial
ISO - International Standardization Organization
LIEC – Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica

LOD - Limite de Detecção

LOQ - Limite de Quantificação

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

MCTI - Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação

MEV - FEG - Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MIP - Plasma Induzido por Micro-ondas

MIP AES - Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Micro-ondas

MMS – Massa de Mil Sementes

CRM – Material de Referência Certificado

MS – Espectrometria de Massa

NIST – National Institute of Standards and Technology

OECD - Organization for Economic Co-operation and Development

OES - Espectrometria de Emissão Óptica

PCC – Carbonato de Cálcio Precipitado

PET - Politereftalato de Etileno

REACH CA - Registration, Evaluation, Authorisation & Restriction of Chemicals Competent Authorities

SCENIHR - Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks

TC - Technical Committee

TEM - Microscopia de Transmissão Eletrônica

TFM-PTFE – Politetraflouretileno modificado

USEPA – United States Environmental Protection Agency

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 - Limites de As, Cd, e Cr, Hg e Pb para matérias-primas e produtos acabados estipulados pelo MAPA.....	27
TABELA 3.2 - Limites de concentração para As, Cd, e Cr, Hg e Pb para matérias-primas e produtos acabados estipulados pela Agrichem.....	27
TABELA 4.1 - Parâmetros operacionais para determinação de Ca, Mn e Zn nas nanosuspensões com digestão e sem digestão por ICP OES.....	66
TABELA 4.2 - Parâmetros operacionais para determinação de As, Cd, Cr, Hg e Pb nas nanosuspensões por ICP OES.....	67
TABELA 4.3 - Parâmetros operacionais para determinação de Ca, Mn e Zn nas nanosuspensões com digestão e sem digestão por MIP OES.....	68
TABELA 4.4 - Parâmetros operacionais para determinação de micro e macronutrientes na planta inteira, folhas de milho e CRM por ICP OES ..	70
TABELA 4.5 - Parâmetros operacionais para determinação de micro e macronutrientes na planta inteira, folhas de milho e CRM por MIP OES .	71
TABELA 4.6 - Relação de produtos e doses de aplicação de cálcio para a cultura de alface.	74
TABELA 4.7 - Relação de produtos e doses de aplicação de zinco para a cultura da alface	75
TABELA 4.8 - Relação de produtos e doses de aplicação de zinco para a cultura do milho	76
TABELA 4.9 – Relação de produtos e doses de aplicação de manganês para a cultura da soja.....	79
TABELA 4.10 – Relação de produtos e doses de aplicação de zinco para a cultura da soja.....	79
TABELA 5.1 - Resultados da distribuição d_{50} e d_{90} para o Zinco Nano extraídos da equação do gráfico, mediana, média e coeficiente de correlação	83

TABELA 5.2 - Distribuição do tamanho de partícula do Zinco Nano para o tempo de moagem, T16.....	85
TABELA 5.3 - Resultados estatísticos para o Zinco Nano: média, mediana, número de partículas desvio padrão, d_{50} e d_{90}	86
TABELA 5.4 - Parâmetros físico-químicos dos fertilizantes (Zn).....	87
TABELA 5.5 - Resultados da distribuição d_{50} e d_{90} para o Manganês Nano extraídos da equação do gráfico, mediana, média e coeficiente de correlação	87
TABELA 5.6 - Distribuição do tamanho de partículas do Manganês Nano para o tempo de moagem, T10.....	89
TABELA 5.7 - Resultados estatísticos Manganês Nano, média, mediana, número de partículas desvio padrão, d_{50} e d_{90}	90
TABELA 5.8 - Parâmetros físico-químico dos fertilizantes (Mn)	91
TABELA 5.9 - Resultados da distribuição d_{50} e d_{90} para o Cal Nano extraídos da equação do gráfico, mediana, média e coeficiente de correlação	91
TABELA 5.10 - Distribuição do tamanho de partículas do Cálcio Nano para o tempo de moagem, T16.....	93
TABELA 5.11 - Resultados estatísticos Cálcio Nano, média, mediana, número de partículas desvio padrão, d_{50} e d_{90}	94
TABELA 5.12 - Parâmetros físico-químico dos fertilizantes (Ca)	95
TABELA 5.13 - Propriedades físico-químicas das amostras de Zinco Nano envelhecidas durante 1, 2 e 3 meses.....	98
TABELA 5.14 - Propriedades físico-químicas das amostras de Manganês Nano envelhecidas durante 1, 2 e 3 meses.....	98
TABELA 5.15 - Propriedades físico-químicas das amostras de Cálcio Nano envelhecidas durante 1, 2 e 3 meses.....	99
TABELA 5.16 - Resultados das análises de envelhecimento do Zinco Nano	100

TABELA 5.17 - Resultados das análises de envelhecimento do Manganês Nano	102
TABELA 5.18 - Resultados das análises de envelhecimento do Cal Nano	104
TABELA 5.19 - Determinação de Ca, Mn e Zn em nanosuspensões digeridas por ICP OES e MIP OES (média ± desvio padrão, n = 3).....	107
TABELA 5.20 – Determinação de Ca, Mn e Zn em nanosuspensões sem digestão por ICP OES e MIP OES (média ± desvio padrão, n = 3)	107
TABELA 5.21 - Teores determinados de Ca, Mn e Zn em nanosuspensões digeridas e análise direta por ICP OES (média ± desvio padrão, n = 3) ..	108
TABELA 5.22 - Teores determinados de Ca, Mn e Zn em nanosuspensões digeridas e análise direta por MIP OES (média ± desvio padrão, n = 3)..	108
TABELA 5.23 - Determinação de metais pesados em ICP OES (n=3) ...	109
TABELA 5.24 - Resultados comparativos da determinação de macronutrientes em planta inteira (g kg ⁻¹), empregando ICP OES e MIP OES (média ± desvio padrão, n = 3).....	110
TABELA 5.25 - Resultados comparativos da determinação de micronutrientes em planta inteira (mg kg ⁻¹), empregando ICP OES e MIP OES (média ± desvio padrão, n = 3).....	112
TABELA 5.26 - Resultados comparativos da determinação do CRM, folhas de macieira 1515, obtidos por ICP OES e MIP OES (média ± desvio padrão, n = 2)	117
TABELA 5.27- Determinação de macronutrientes em folhas de milho (g kg ⁻¹), por ICP OES ((média ± desvio padrão, n = 3)	119
TABELA 5.28 – Determinação de micronutrientes em folhas de milho (mg kg ⁻¹), por ICP OES (média ± desvio padrão, n = 3).....	120
TABELA 5.29 - Valores determinados para o BEC, LOD e LOQ para o procedimento de análises de amostras de tecido foliar por ICP OES (n = 10)	121

TABELA 5.30 - Valores determinados para o BEC, LOD e LOQ para o procedimento de análises de amostras de tecido foliar por MIP OES (n = 10)	122
TABELA 5.31 - Massa fresca (g planta ⁻¹) da parte aérea de plantas de alface cultivadas em solução nutritiva com 20% m/m zinco (média ± desvio padrão, n = 3)	125
TABELA 5.32 - Massa fresca (g planta ⁻¹) da parte aérea de plantas de alface cultivadas em solução nutritiva com 50% m/m de zinco (média ± desvio padrão, n = 3)	125
TABELA 5.33 - Massa seca (g planta ⁻¹) da parte aérea de plantas de alface, cultivadas em solução nutritiva com 20% m/m de zinco (média ± desvio padrão, n = 3)	126
TABELA 5.34 - Massa seca (g planta ⁻¹) da parte aérea de plantas de alface, cultivadas em solução nutritiva com 50% m/m de zinco (média ± desvio padrão, n = 3)	127
TABELA 5.35 - Teor de zinco (mg kg ⁻¹) na massa seca de plantas de alface, cultivadas com solução nutritiva com 20% m/m de zinco (média ± desvio padrão, n = 3)	128
TABELA 5.36 - Teor de zinco (mg kg ⁻¹) na massa seca de plantas de alface, cultivadas com solução nutritiva com 50% m/m de zinco (média ± desvio padrão, n = 3)	128
TABELA 5.37 - Teor de zinco acumulado na parte aérea (mg planta ⁻¹) de plantas de alface (massa seca x teor de Zn), cultivadas com 20% m/m de zinco (média ± desvio padrão, n = 3).....	129
TABELA 5.38 - Teor de zinco acumulado na parte aérea (mg planta ⁻¹) de plantas de alface (massa seca x teor de Zn), cultivadas cultivadas com 50% m/m de zinco (média ± desvio padrão, n = 3).....	130

TABELA 5.39 - Massa seca (g planta ⁻¹) da parte aérea de plantas de alface cultivadas em solução nutritiva com 20% m/m de cálcio (média ± desvio padrão, n = 3)	135
TABELA 5.40 – Massa seca (g planta ⁻¹) da parte aérea de plantas de alface cultivadas em solução nutritiva com 50% m/m de cálcio (média ± desvio padrão, n = 3)	135
TABELA 5.41 - Massa fresca (g planta ⁻¹) da parte aérea de plantas de alface, cultivadas em solução nutritiva com 20% m/m de cálcio (média ± desvio padrão, n = 3)	136
TABELA 5.42 – Massa fresca (g planta ⁻¹) da parte aérea de plantas de alface, cultivadas em solução nutritiva com 50% m/m de cálcio (média ± desvio padrão, n = 3)	137
TABELA 5.43 - Teor de cálcio (%) na massa seca de plantas de alface, cultivadas em solução nutritiva com 20% m/m de cálcio (média ± desvio padrão, n = 3)	138
TABELA 5.44 - Teor de cálcio (%) na massa seca de plantas de alface, cultivadas em solução nutritiva com 50% m/m de cálcio (média ± desvio padrão, n = 3)	138
TABELA 5.45 - Teor de cálcio acumulado na parte aérea (mg planta ⁻¹) de plantas de alface (massa seca x teor de Ca), cultivadas em solução nutritiva com 20% m/m de cálcio (média ± desvio padrão, n = 3)	139
TABELA 5.46 - Teor de cálcio acumulado na parte aérea (mg planta ⁻¹) de plantas de alface (massa seca x teor de Ca), cultivadas com 50% m/m de cálcio (média ± desvio padrão, n = 3).....	140
TABELA 5.47 - Avaliação de manganês na folha de soja 15 dias após a aplicação	143
TABELA 5.48 - Avaliação de massa seca de planta e massa seca de grãos, 60 dias após a aplicação (média ± desvio padrão, n = 4).....	144

TABELA 5.49 - Avaliação de manganês na folha de soja, no grão e na folha + grão, 60 dias após a aplicação (média ± desvio padrão, n = 4)	145
TABELA 5.50 - Avaliação do acumulo de manganês na folha (massa seca planta x teor de Mn planta), no grão de soja (massa seca grão x teor de Mn grão), acumulo de manganês folha+grão (acumulado Mn folha + acumulado Mn grão) 60 dias após a aplicação (média ± desvio padrão, n = 4).....	145
TABELA 5.51 - Avaliação de Massa de Mil Sementes (MMS) e produtividade.....	146
TABELA 5.52 - Avaliação do acumulo de zinco na folha de soja e no grão 15 dias após a aplicação	147
TABELA 5.53 - Avaliação de massa seca de planta e massa seca de grãos, 60 dias após a aplicação (média ± desvio padrão, n = 4).....	148
TABELA 5.54 - Avaliação de zinco na folha de soja, no grão e na folha + grão, 60 dias após a aplicação (média ± desvio padrão, n = 4).....	148
TABELA 5.55 - Avaliação do acumulo de zinco na folha (massa seca planta x teor de Zn planta), no grão de soja (massa seca grão x teor de Zn grão), acumulo de zinco folha+grão (acumulado Zn folha + acumulado Zn grão) 60 dias após a aplicação (média ± desvio padrão, n = 4).....	149
TABELA 5.56 - Avaliação da Massa de Mil Sementes (MMS) e produtividade (média ± desvio padrão, n = 4)	150
TABELA 5.57 - Avaliação de zinco na folha, na planta inteira e massa seca, 30 dias após a aplicação, (média ± desvio padrão, n = 3).....	151
TABELA 5.58 - Avaliação do acumulo de zinco na folha (massa seca planta x teor de Zn folha), acumulo de zinco planta inteira (massa seca planta x teor de Zn planta), 30 dias após a aplicação (média ± desvio padrão, n = 4) ..	152
TABELA 5.59 - Avaliação da Massa de Mil Sementes (MMS) e produtividade (média ± desvio padrão, n = 4)	152
TABELA 5.60 - Avaliação da análise de solo (0-20 cm)	153

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1 - Tempo de liberação de nutrientes em função da fonte de matéria-prima.	26
FIGURA 3.2 - Esquema de formação do aerossol pela tecnologia Flow Blurring.	48
FIGURA 4.1 - Sistema de solução nutritiva.	73
FIGURA 5.1 - Morfologia do Zinco Nano com ampliação de 120.000 vezes.	84
FIGURA 5.2 - Imagem do Zinco Nano com aproximação de 40.000 vezes utilizada para determinação do tamanho das partículas para T16.	84
FIGURA 5.3 - Histograma da distribuição do tamanho de partículas do Zinco Nano.	85
FIGURA 5.4 - Curva de distribuição de frequência acumulada do Zinco Nano.	86
FIGURA 5.5 - Morfologia do Manganês Nano com ampliação de 100.000 vezes.	88
FIGURA 5.6 - Imagem do Manganês Nano com ampliação de 30.000 vezes utilizada para determinação do tamanho das partículas, para T10.	88
FIGURA 5.7 - Histograma da distribuição do tamanho de partículas do Manganês Nano.	89
FIGURA 5.8 - Curva de distribuição da frequência acumulada para o Manganês Nano.	90
FIGURA 5.9 - Morfologia do Cálcio Nano com ampliação de 100.000 vezes.	92
FIGURA 5.10 - Imagem do Cálcio Nano com ampliação de 30.000 vezes utilizada para determinação do tamanho de partículas para T16.	92
FIGURA 5.11 - Histograma da distribuição do tamanho de partículas do Cálcio Nano.	93

FIGURA 5.12 - Curva de distribuição de frequência acumulada para o Cálcio Nano.	94
FIGURA 5.13 - Amostras de Zinco Nano evidenciando separação de fases com, respectivos, 1 e 1,8 cm de sobrenadante, após o 2º (esquerda) e 3º (direita) meses de envelhecimento.	100
FIGURA 5.14 - Amostra Zinco Nano evidenciando falta de fluidez com característica “danete” (esquerda) e com a retomada fluidez após agitação (direita), apresentada no 2º e 3º meses de envelhecimento.	101
FIGURA 5.15 – Amostras de Manganês Nano evidenciando a ausência de sinerese após 2º (esquerda) e 3º (direita) meses de envelhecimento.	102
FIGURA 5.16 – Amostras de Manganês Nano evidenciando boa fluidez do produto após 2º (esquerda) e 3º (direita) meses de envelhecimento, sem necessidade de agitação.	103
FIGURA 5.17 – Amostras de Cálcio Nano evidenciando a ausência de sinerese após 1º (esquerda), 2º (centro) e 3º (direita) meses de envelhecimento.	104
FIGURA 5.18 - Amostras de Cálcio Nano evidenciam boa fluidez do produto após 1º (esquerda), 2º (centro) e 3º (direita) meses de envelhecimento.	105
FIGURA 5.19 – Testemunha.	131
FIGURA 5.20 - Sulfato de Zinco (6,0 mg planta ⁻¹).	131
FIGURA 5.21 - Zinco Comercial (6,0 mg planta ⁻¹).	131
FIGURA 5.22 - Zinco Nano (6,0 mg planta ⁻¹).	131
FIGURA 5.23 - Zinco Nano (3,0 mg planta ⁻¹).	132
FIGURA 5.24 - Testemunha.	132
FIGURA 5.25 – Sulfato de zinco (6,0 mg planta ⁻¹).	132
FIGURA 5.26 - Zinco Comercial (6,0 mg planta ⁻¹).	133
FIGURA 5.27 - Zinco Nano (6,0 mg planta ⁻¹).	133
FIGURA 5.28 - Zinco Nano (3,0 mg planta ⁻¹).	133

FIGURA 5.29 - Plantas com sintomas de fitotoxicidade pelo tratamento com cloreto de cálcio 5 dias após a aplicação.....	134
FIGURA 5.30 - Plantas com sintomas fitotoxicidade pelo tratamento com cloreto de cálcio 10 dias após a aplicação.....	134
FIGURA 5.31 – Testemunha.	141
FIGURA 5.32 - Cálcio Comercial (200 mg planta ⁻¹).....	141
FIGURA 5.33 - Cálcio Nano (200 mg planta ⁻¹).....	141
FIGURA 5.34 - Cálcio Nano (100 mg planta ⁻¹).....	141
FIGURA 5.35 – Testemunha.	142
FIGURA 5.36 - Cálcio Comercial (200 mg planta ⁻¹).....	142
FIGURA 5.37 - Cálcio Nano (200 mg planta ⁻¹).....	142
FIGURA 5.38 - Cálcio Nano (100 mg planta ⁻¹).....	142

RESUMO

DESENVOLVIMENTO DE PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS PARA A AVALIAÇÃO DE NANOSUSPENSÕES DE FERTILIZANTES E EFEITOS SOBRE A PRODUTIVIDADE DE CULTURAS AGRÍCOLAS

Este trabalho foi dividido em três etapas: 1) produção e caracterização das nanosuspensões; 2) desenvolvimento de métodos analíticos para análise elementar de fertilizantes e tecido vegetal, comparando o espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) e o espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES); 3) realização dos ensaios agronômicos, nos quais as nanosuspensões monoelementares à base de zinco, cálcio e manganês e outros fertilizantes comerciais foram aplicados nas culturas de alface, milho e soja. Os tamanhos obtidos para as nanosuspensões foram cerca de 4, 8 e 10 vezes menores do que os produtos atuais à base de zinco, cálcio e manganês, respectivamente. Os procedimentos analíticos desenvolvidos para as análises de fertilizantes por análise direta das suspensões e pelo método oficial foram estatisticamente iguais, e equivalentes nos dois equipamentos, com intervalo de recuperação de 99 a 102%. Os resultados da análise de tecido vegetal apresentaram diferenças estatísticas para a maioria dos elementos analisados; porém a análise do material de referência certificado, folhas de macieira 1515, apresentou intervalo de recuperação de 80 a 100% para ambos equipamentos. Os experimentos agronômicos demonstraram ganho de produtividade ao redor de 15% para a aplicação das nanosuspensões de manganês e zinco, na cultura de soja, em relação aos demais produtos testados; embora o aumento de produtividade não tenha sido perceptível para a cultura do milho. Para a cultura da alface observou-se que nas aplicações do Cálcio Comercial e Cálcio Nano ($200 \text{ mg planta}^{-1}$) houve a contribuição para produção de plantas maiores e para um maior teor de cálcio acumulado.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF ANALYTICAL PROCEDURES FOR EVALUATION OF NANOSUSPENSIONS OF FERTILIZERS AND EFFECTS ON PRODUCTIVITY OF AGRICULTURAL CROPS

This study was carried out in three steps: 1) production and characterization of nanosuspensions; 2) development of analytical methods for elemental analysis of fertilizers and plant tissues and comparison between inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) and microwave induced plasma optical emission spectrometry (MIP OES); 3) agronomical experiments in which the monoelementar nanosuspensions containing zinc, calcium or manganese and other commercial fertilizers were applied in lettuce, corn and soybeans. The particle sizes for nanosuspensions were about 4, 8 and 10 times lower than commercialized products based on zinc, calcium and manganese, respectively. Analytical procedures developed for fertilizers analysis by direct analysis of the nanosuspensions and applying the official method were statistically equal and equivalent in both equipments, with recoveries interval from 99 to 102%. The results of the plant tissue analysis showed statistical differences for most of the analytes, however analysis of the certified reference material apple leaves, NIST 1515, showed recoveries from 80 to 100 % for both equipments. The agronomical experiments have shown productivity gains of around 15% for the application of manganese and zinc nanosuspensions in soybeans, compared to other products tested; although the increase in productivity has not been noticeable to corn crop. For lettuce crop was observed that commercial applications and Calcium Nano ($200 \text{ mg plant}^{-1}$) contributed for obtaining bigger plants and to a large absorption of calcium.

SUMÁRIO

Capítulo 1 - INTRODUÇÃO	1
1. INTRODUÇÃO	2
Capítulo 2 - OBJETIVOS	9
2. OBJETIVOS	10
Capítulo 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	11
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
3.1 – UMA BREVE DESCRIÇÃO HISTÓRICA DA NANOTECNOLOGIA	12
3.1.1 – CONCEITOS E DEFINIÇÕES	15
3.1.2 – APLICAÇÕES DA NANOTECNOLOGIA NO SETOR AGRÍCOLA	18
3.1.3 – NANOTECNOLOGIA E SEGURANÇA	22
3.2 – NUTRIÇÃO VEGETAL	25
3.3 – CÁLCIO E CARBONATO DE CÁLCIO	28
3.4 – MANGANÊS E CARBONATO DE MANGANÊS	29
3.5 – ZINCO E ÓXIDO DE ZINCO	31
3.6 – CARACTERIZAÇÃO BASEADA NAS TÉCNICAS DE MICROSCOPIA	32
3.7 – TESTE DE ENVELHECIMENTO ACELERADO	33
3.8 – ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP OES).....	35

3.9 - ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUZIDO POR MICRO-ONDAS (MIP OES).....	39
3.10 – ANÁLISE DIRETA DE NANOSUSPENSÕES DE FERTILIZANTES.....	41
3.11 - PREPARO DE AMOSTRAS DE TECIDO VEGETAL	49
Capítulo 4 – MATERIAIS E MÉTODOS	53
4.1 – MATERIAIS E MÉTODOS	54
4.2 - CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS NANOSUSPENSÕES	54
4.2.1 – MEV - FEG.....	54
4.2.2 – DETERMINAÇÃO DE DENSIDADE	56
4.2.3 – DETERMINAÇÃO DE pH	56
4.2.4 – DETERMINAÇÃO DE VISCOSIDADE	56
4.2.5 – CONDUTIVIDADE ELÉTRICA E ÍNDICE SALINO	57
4.2.5.1 – CONDUTIVIDADE ELÉTRICA.....	58
4.2.5.2 – ÍNDICE SALINO	58
4.2.6 – TESTE ACELERADO DE ENVELHECIMENTO	59
4.3 – ANÁLISE QUÍMICA DE FERTILIZANTES E VEGETAL	60
4.3.1 – PREPARO DE AMOSTRAS	60
4.3.1.1 – FERTILIZANTES – DETERMINAÇÃO DE Ca, Mn E Zn....	60
4.3.1.2 – NANOSUSPENSÕES – DETERMINAÇÃO DE Cd, Cr, Pb, As e Hg.....	61
4.3.1.3 – AMOSTRA DE TECIDO VEGETAL	62

4.3.2 - ESPECTRÔMETRO DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO E COM PLASMA GERADO POR MICRO-ONDAS.....	64
4.3.2.1 - ANÁLISE DE NANOSUSPENSÕES COM DIGESTÃO E SEM DIGESTÃO.....	65
4.3.2.2 - DETERMINAÇÃO DE MACRO E MICRONUTRIENTES EM TECIDO VEGETAL.....	69
4.4 –DESCONTAMINAÇÃO DO MATERIAL.....	72
4.5 – TRATAMENTO DOS RESÍDUOS	72
4.6 – PROCEDIMENTOS AGRONÔMICOS	72
4.6.1 – EFEITO DAS APLICAÇÕES DOS NUTRIENTES CÁLCIO E ZINCO NA CULTURA DA ALFACE	72
4.6.2 – EFEITO DA APLICAÇÃO DO NUTRIENTE ZINCO NA CULTURA DO MILHO.....	75
4.6.3 - EFEITO DAS APLICAÇÕES DOS NUTRIENTES MANGANÊS E ZINCO NA CULTURA DA SOJA.....	78
Capítulo 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	81
5 - CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS NANOSUSPENSÕES	82
5.1 – ZINCO NANO – AVALIAÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA EM RELAÇÃO AO TEMPO DE MOAGEM.....	82
5.1.1 – PARÂMETROS DO PRODUTO ZINCO NANO UTILIZADO NOS ENSAIOS AGRONÔMICOS.....	84
5.2 – MANGANÊS NANO - AVALIAÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA EM RELAÇÃO AO TEMPO DE MOAGEM.....	87

5.2.1 – PARÂMETROS DO MANGANÊS NANO UTILIZADO NOS ENSAIOS AGRONÔMICOS	88
5.3 – CAL NANO - AVALIAÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA EM RELAÇÃO AO TEMPO DE MOAGEM.....	91
5.3.1 - PARÂMETROS DO CÁLCIO NANO UTILIZADO NOS TESTES AGRONÔMICOS	92
5.4 - TESTE DE ENVELHECIMENTO PARA AS NANOSUSPENSÕES	98
5.5 –ANÁLISES QUÍMICAS DAS NANOSUSPENSÕES E TECIDO VEGETAL	106
5.5.1 – ANÁLISE QUÍMICA DAS NANOSUSPENSÕES	106
5.5.2 – ANÁLISE QUÍMICA DA PLANTA INTEIRA	109
5.5.3 – ANÁLISE QUÍMICA DAS FOLHAS DE MILHO.....	118
5.5.4 - DETERMINAÇÃO DO BEC, LOD E LOQ.....	121
5.6 - AVALIAÇÃO DA APLICAÇÃO DOS NANO FERTILIZANTES	124
5.6.1 – AVALIAÇÃO DA APLICAÇÃO DE ZINCO EM ALFACE..	124
5.6.2 – AVALIAÇÃO DA APLICAÇÃO DE CÁLCIO EM ALFACE	133
5.6.3 – AVALIAÇÃO DA APLICAÇÃO DE MANGANÊS E ZINCO EM SOJA	143
5.6.3.1 – AVALIAÇÃO DA APLICAÇÃO DE MANGANÊS.....	143
5.6.3.2 – AVALIAÇÃO DA APLICAÇÃO DE ZINCO	146
5.6.4 – AVALIAÇÃO DA APLICAÇÃO DE ZINCO NA CULTURA DO MILHO.....	150
Capítulo 6 - CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	155

6 – CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	156
Capítulo 7 – CONCLUSÕES.....	161
7 – CONCLUSÕES	162
Capítulo 8 – SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS	163
8 – SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS.....	164
Capítulo 9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	165
9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	166
ANEXO – OFÍCIO AGRICHEM DO BRASIL S.A.....	174

Capítulo 1 - INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

A intensificação da agricultura possibilitou uma rápida expansão da população desde 1945 ^[1], sendo que somos, atualmente, 7 bilhões de habitantes e caminhamos para um planeta com 9 bilhões em 2050 ^[2]. Diante dessa estimativa, o crescimento populacional tem levantado uma questão de interesse mundial que é a produção de alimentos e os insumos diretos e indiretos relacionados com esse processo, tais como as matérias-primas empregadas na produção de fertilizantes e os próprios fertilizantes buscando atender à crescente demanda.

A agricultura destaca-se no cenário global como a atividade que exerce a função de prover alimentos para povos e nações com a importante missão de garantir a segurança mundial, pois a escassez de alimentos poderia ocasionar conflitos entre os países produtores de alimentos e os países menos favorecidos.

A garantia de acesso de famílias carentes aos alimentos, investimentos no setor agrícola para elevar a produção, o desenvolvimento de mecanismos de levantamento e a divulgação das informações agrícolas e políticas de abastecimento seguras são algumas das recomendações do Banco Mundial para fortalecer as redes de segurança alimentar ^[3].

Nesse contexto, uma preocupação se relaciona com as fontes de matérias-primas e áreas agriculturáveis, sendo que ambas são finitas para atender uma demanda crescente. No entanto, para que se possa atender a demanda serão necessários pesquisas e desenvolvimentos tecnológicos no setor agrícola a fim de aumentar a produção e a produtividade de alimentos de maneira sustentável. Atualmente, no Brasil e no mundo, o ganho de produtividade é de 3,5% e 1,6% ao ano, respectivamente, o que representa um baixo aumento visto que a demanda de grãos no país tende a ter um aumento de cerca de 35% em 10 anos, passando dos 200 milhões de

toneladas da safra estimada 2014/2015 para cerca de 270 milhões de toneladas, sem acréscimo de área plantada que atualmente é próxima de 56 milhões de hectares ^[4].

Do ponto de vista agrônômico, uma demanda importante está no desenvolvimento de fertilizantes que proporcionem um maior rendimento na produção agrícola e um menor consumo de insumos que o Brasil importa. O Brasil é o quarto maior consumidor mundial de fertilizantes. Nos últimos 4 anos o país passou de 28,326 milhões de toneladas em 2011 para 32,209 milhões de toneladas em 2014. Somente em 2012 foram consumidos cerca de 30 milhões de toneladas de fertilizantes. Para o ano de 2015 estima-se que o consumo seja de pelo menos 30 milhões de toneladas sendo que a maior parte desses fertilizantes é importada. Essa importação representa valores próximos a 6 bilhões de dólares. Atualmente os fertilizantes podem representar, em média, de 25 a 40 % do custo variável dos principais sistemas de produção agrícola brasileiros. Segundo os dados da Sociedade Nacional de Fertilizante estima-se que 70 a 75% dos fertilizantes consumido no Brasil são importados ^[5].

Por outro lado, existem quantidades significativas de resíduos orgânicos e de agrominerais que poderiam ser utilizados como fontes de nutrientes para a agricultura brasileira e há ainda a possibilidade de aumento da eficiência no uso de fertilizantes convencionais tanto pelo desenvolvimento tecnológico de produtos mais eficientes, quanto pelo melhor manejo dos sistemas de produção.

O controle de fertilizantes realizado pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) é feito por laboratórios credenciados e se baseia em métodos testados e validados. Por sua vez, a legislação é feita para o controle dos materiais e da saúde da população. No entanto, novos materiais são frequentemente introduzidos, gerando a necessidade do estabelecimento de métodos validados conforme normas

internacionais, para que os laboratórios realizem o controle adequado, tanto do ponto de vista de saúde pública quanto da garantia da qualidade do produto. Por outro lado, o desenvolvimento de métodos analíticos também é requerido por diferentes instituições de pesquisa e setores industriais, que estudam e desenvolvem novas formas de emprego dos fertilizantes. Assim, do ponto de vista analítico, torna-se necessário o desenvolvimento de procedimentos que consumam a mínima quantidade de reagentes não agressivos ao ambiente e gerem o mínimo de resíduos.

Portanto, as ciências químicas têm um papel fundamental no suporte ao desenvolvimento dessas tecnologias e a química analítica deverá proporcionar procedimentos de medida compatíveis com a desejável sustentabilidade do sistema.

É notório que a produtividade agrícola é criticamente dependente do minucioso monitoramento de macronutrientes, micronutrientes e contaminantes e essa relação íntima já se tornou evidente desde a década de 30 do século XX quando determinações de potássio evoluíram de determinações gravimétricas para medidas por espectrometria de emissão atômica. Ainda no decorrer deste século, também ocorreu uma evolução de técnicas instrumentais analíticas com capacidade multielementar que possibilitaram determinações sequenciais ou simultâneas de elementos inorgânicos presentes em diferentes níveis de concentração, tais como a espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) e a espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS).

Na busca por inovações tecnológicas e de equipamentos mais econômicos quanto ao custo operacional, recentemente, foi desenvolvido o espectrômetro com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES[®], Agilent) [6]. Esse instrumento caracteriza-se pelo uso de nitrogênio como gás do plasma e pela possibilidade de determinação da maioria dos elementos que

geralmente são medidos por FAAS, ETAAS, ICP OES e ICP-MS. Contudo, apesar da elevada capacidade analítica, do MIP OES, a sua sensibilidade e a capacidade de resistir a interferências espectrais, provenientes de diferentes matrizes, ainda precisam ser melhores avaliadas. Como vantagem destaca-se o uso de nitrogênio extraído do ar, tornando desnecessário o emprego de argônio, acetileno ou óxido nítrico^[7].

O Brasil, como potência agrícola, tem um papel de destaque mundial na produção de alimentos. O desenvolvimento de novas tecnologias agrícolas, com o devido suporte de medições dos insumos e produtos gerados, será crucial para evitar que a busca por novas fronteiras agrícolas possa atingir o estágio de causar danos ambientais indesejáveis em áreas pristinas e que exercem importante papel no controle de condições climáticas.

O desenvolvimento de nanosuspensões de fertilizante líquidos é uma estratégia de uma agricultura sustentável, pois esse produto tem como principal objetivo aumentar a eficiência de aplicação e maior absorção e, conseqüentemente, proporcionar ganho de produtividade nas culturas.

A Agrichem do Brasil, empresa especializada em nutrição vegetal, compartilha da necessidade do desenvolvimento tecnológico agrícola brasileiro e de soluções sustentáveis para a produção de fertilizantes engajando-se em um projeto inovador na produção de nanosuspensões de fertilizantes líquidos de alta tecnologia. Esse produto tem como principal objetivo diminuir a dosagem da aplicação e aumentar a absorção a fim de possibilitar uma alta eficiência agrônômica devido às suas características nanométricas do tamanho de partícula e a tecnologia de suspensão.

Neste trabalho, foram produzidas e estudadas nanosuspensões monoelementares de cálcio, zinco e manganês e utilizaram-se as culturas de soja, milho e alface. Foram aplicados as nanosuspensões de cálcio e zinco,

separadamente, na alface; zinco e manganês aplicados separadamente na soja e, ainda, aplicação de zinco na cultura de milho.

As culturas de milho e soja foram escolhidas devido à importância econômica na produção de grãos do país e a necessidade que essas culturas têm dos nutrientes zinco e manganês, respectivamente.

O plantio de soja e milho representam, respectivamente, cerca de 56 e 26% da área total cultivada no país ^[8] sendo que a soja é responsável por 48,5% e o milho por 39,1% do total de grãos produzidos ^[9], referentes a 210,5 milhões de toneladas de grãos estimados para a safra de 2015/2016.

Dentre os micronutrientes utilizados pela cultura de soja e milho, o manganês e o zinco são os elementos que frequentemente apresentam maior deficiência em solos de cerrado, com reflexo no crescimento e na produção dessas culturas ^[10]. No Brasil, o zinco é o nutriente mais limitante para produção de milho ^[11], principalmente para esse tipo de solo, que apresenta baixa fertilidade, elevada acidez, baixos teores de matéria orgânica entre outros fatores.

A alface foi escolhida por ser a hortaliça folhosa de maior valor comercial no Brasil ^[12] e uma das mais importantes hortaliças consumidas no mundo ^[13]. A escolha do cálcio deve-se ao fato de que a sua deficiência ocasiona distúrbios fisiológicos como o *tipburn*, ou seja, “queima dos bordões” que compromete a produção e a qualidade comercial e nutricional da planta. Aproveitaram-se os mesmos experimentos para avaliação dos efeitos do zinco na soja e na alface.

A importância de um projeto nesse âmbito está fundamentada na sustentabilidade considerando-se a sociedade, o meio ambiente e a economia.

É impossível pensar em sustentabilidade sem considerar o aspecto social, o ser humano. Este projeto busca desenvolver tecnologias nas áreas analítica e agrônômica que contribuam para o aumento de

produtividade na produção de alimentos e atendam a crescente demanda a sociedade.

Outro ponto, não menos importante, é a questão ambiental que será beneficiada com a não expansão das aéreas de manejo e plantio, visando evitar o desmatamento e a degradação de áreas nativas; a redução e a otimização da utilização dos recursos naturais como as matérias-primas empregadas na fabricação dos fertilizantes, a diminuição do consumo energético devido ao aumento da produtividade, diminuindo o transporte de grandes volumes de fertilizantes assim como a diminuição das embalagens e, conseqüentemente, o aumento da produção agrícola.

Por outro lado, fecha se o ciclo da sustentabilidade com o ganho econômico, contexto no qual a empresa está inserida, e que proporciona benefícios próprios e globais pelo lançamento de um produto inovador no mercado, aumentando as vendas e a lucratividade, satisfazendo os investidores, divulgando e se autopromovendo como empresa inovadora e sustentável, posicionando-se em um novo patamar de competitividade no mercado do agronegócio.

Capítulo 2 - OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

O trabalho desenvolvido tem como objetivo avaliar se a utilização de nanofertilizantes em suspensão podem proporcionar um ganho significativo de produtividade pelo ganho de eficiência e redução das doses, tornando-se uma prática sustentável tanto para o produtor agrícola quanto ao meio ambiente. Para isso, o trabalho foi dividido em três etapas: 1) produção e caracterização das nanosuspensões; 2) desenvolvimento de métodos analíticos para análise elementar usando ICP OES e MIP OES; 3) realização dos ensaios agronômicos, nos quais as nanosuspensões e outros fertilizantes comerciais foram aplicados em diferentes culturas e os resultados foram comparados.

Capítulo 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 – UMA BREVE DESCRIÇÃO HISTÓRICA DA NANOTECNOLOGIA

Muito antes do surgimento do termo nanotecnologia o homem vislumbrava entender e manipular os elementos constituintes da matéria em um nível atômico ou nanométrico seja no século V A.C. com os grandes filósofos gregos como Leucipito de Mileto, que já fazia alusão às partículas indivisíveis e invisíveis a olho nu denominando-as de átomos. No século XIX John Dalton publica, em 1808, o seu modelo atômico denominado “Bola de Bilhar” que pressupunha que o átomo era uma minúscula esfera maciça, impenetrável, indestrutível, indivisível e sem carga. No início do século XX Ernest Rutherford propõe, em 1908, o modelo atômico similar ao sistema solar, no qual os átomos seriam constituídos por núcleos carregados positivamente e elétrons carregados negativamente os quais circundariam o núcleo e Niels Bohr, em 1915, propõe o modelo atômico no qual os elétrons circundavam o núcleo do átomo obedecendo órbitas que permitem explicar as transições espectroscópicas^[14].

Apesar de todas as contribuições filosóficas e científicas, a nanotecnologia teve seu ponto inicial em 1959, em uma reunião da American Physical Society no Instituto de Tecnologia da Califórnia (Caltech), com a palestra proferida pelo físico Richard Phillips Feynman intitulada como “There’s plenty of room at the bottom”, na qual a tradução corresponderia ao título, “Há muito espaço lá embaixo”^[15], sendo que durante a palestra foram introduzidos os primeiros conceitos de nanotecnologia^[16].

A ideia de Feynman é que o homem não precisa aceitar, unicamente, os materiais pré-existentes no universo, sendo possível criar novos materiais e desenvolver novos produtos e processos pela manipulação de átomos e moléculas, desde que as leis da natureza não sejam violadas^[15].

A partir da ideia inicial de Feynman ocorreram muitas descobertas e avanços na área da nanotecnologia, iniciando em 1974, com Norio Taniguchi, professor da Universidade de Tóquio que definiu em um artigo o termo nanotecnologia como: “Nanotecnologia consiste principalmente de um processo de separação, consolidação e de deformação dos materiais por um átomo ou molécula”, apud Fattobene [16].

Em 1981, Gerd Binnig e Heinrich Rohrer desenvolveram, no laboratório da IBM, o microscópio de varredura de tunelamento considerado um dos fatores essenciais para o desenvolvimento da nanotecnologia e sendo utilizado como ferramenta para se enxergar e manipular átomos e moléculas.

Em 1986, o conceito de nanotecnologia se populariza por Erick Drexler, primeiro cientista a se doutorar em nanotecnologia, que lança o livro “Engines of Creation”, o qual pressupõe a construção de estruturas macroscópicas átomo por átomo [17].

Com os conceitos e o desenvolvimento da tecnologia em 1985 [18] Robert Curl, Harold Kroto e Richard Smalley descobriram os fulerenos e, em 1991, o professor Sumio Iijama, descobriu os nanotubos de carbono, os quais vêm revolucionando a tecnologia mundial pelas suas diversas propriedades e aplicações.

A nanotecnologia e a nanociência referem-se ao estudo e aplicação tecnológica de estruturas de ordem nanométricas, ou seja, a bilionésima parte do metro, pela manipulação de átomos e moléculas e tratam-se de uma interdisciplinaridade entre as diversas áreas como a medicina, a biologia, as ciências farmacêuticas, a engenharia de materiais, a física, a química dentre outras, as quais possibilitaram a compreensão de fenômenos e a geração de produtos com infinitudes de aplicações em todos os ramos da atividade humana [19].

No entanto, o sucesso do desenvolvimento e da aplicação da nanotecnologia depende do domínio de várias etapas: 1) a síntese dos

nanomateriais, na qual deve se ser capaz de reproduzir o processo com alta precisão; 2) a caracterização e análise dos nanomateriais; na qual busca se conhecer as propriedades intrínsecas dos nanomateriais como composição, estrutura e morfologia e suas propriedades para aplicação; 3) a manipulação de nano-objetos; na qual os nanomateriais serão utilizados e integrados em estruturas e sistemas no nível macroscópico [20].

O processo de síntese dos nanomateriais pode ser feito de duas maneiras diferentes, a Bottom-up e a Top-down. A primeira consiste em produzir um determinado material a partir da sua unidade básica, um átomo ou molécula, no qual se consegue rearranjar essas unidades uma a uma. A metodologia Top-down consiste na quebra de um sistema para que se conheçam os seus subsistemas, ou seja, parte-se de um sistema macroscópico para um sistema microscópico. 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 a elementos base.

Para a obtenção de partículas nanométricas pela estratégia Top-down deve-se proceder com a cominuição da matéria-prima com moagem de alta energia. Nesse processo estão envolvidas muitas variáveis como tipo de moinho empregado, câmara de moagem, velocidade de rotação do moinho, tempo de moagem, tipo, tamanho e distribuição das esferas empregadas na moagem, razão entre a quantidade das esferas de moagem e o material, nível de preenchimento da câmara de moagem, atmosfera do processo de moagem, agentes de controle de processo e temperatura [16].

Quanto aos moinhos, existem vários tipos como o moinho de bolas, moinho Szegvari ou moinho Atritor, moinho Atritor produção contínua, moinho Atritor horizontal, moinho vibratório e moinho planetário. Nesse trabalho empregou-se o moinho Atritor horizontal com moagem de

alta energia. No entanto, não é intuito deste trabalho discutir as particularidades de cada tipo de moinho. Informações detalhadas podem ser obtidas na referência 16.

3.1.1 – CONCEITOS E DEFINIÇÕES

É consenso geral que para uma partícula seja considerada nano essa deve possuir um tamanho na escala nanométrica. Porém, o critério de tamanho adotado para caracterizar uma nanopartícula ainda é discutido e diferentes autores trazem pontos de vista com diferenças sutis.

Muitos autores definem nanopartículas como partículas com tamanho em um intervalo de 1 a 100 nm ^{[21], [22], [23]}, porém essa definição não deixa de ser um ponto de partida crucial para a classificação das dimensões de uma ciência inovadora, mas ainda requer melhor entendimento, pois um produto nanométrico poderá manifestar diferentes propriedades físico-químicas diferente das macroscópicas não, necessariamente, neste intervalo.

Algumas organizações e comitês têm procurado entender e melhor definir os nanomateriais. Como exemplo disso, tem-se a União Europeia em consenso com o conselho - Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks (SCENIHR), a qual define que um material nanométrico deve possuir partículas com uma distribuição, em números, de 50% ou mais das partículas tendo tamanho entre 1 a 100 nm, visto que os materiais nanométricos são constituídos de muitas partículas as quais cada uma apresenta um tamanho diferente, e são melhores representados por uma distribuição em números. Em casos específicos, quando se tratar de preocupações relacionados ao meio ambiente, a saúde, a segurança ou a competitividade, pode-se adotar a distribuição do tamanho de partícula com um limiar abaixo da distribuição de 50% ^[21].

Segundo a American Society for Testing and Materials (ASTM), pela ASTM E2456-06 de 2012, nanopartículas são definidas como materiais que devem possuir pelo menos duas dimensões entre 1 e 100 nm [24].

O FDA classifica em seu Guia de Orientações - Guidance for Industry Considering Whether a FDA-Regulated Product Involves the Application of Nanotechnology, de junho 2014, nanomateriais conforme os seguintes critérios:

1) sendo materiais nos quais pelo menos uma das dimensões externa, ou interna ou na superfície da estrutura, esteja no intervalo de nanoescala de aproximadamente 1 a 100 nm;

2) em casos de materiais fora do intervalo de 1 a 100 nm, com limite superior até 1000 nm, porém desde que os produtos exibam fenômenos ou propriedades, química, física ou biológica diferentes do material macroscópico [25].

Uma outra definição, muito interessante e complementar a definição do FDA, é que nanopartículas são partículas que encontram-se em escala nanométricas, porém sem parâmetro fixo (<100 nm) ou intervalo (1 a 100 nm), mas que atendam um tamanho crítico capaz de alterar algumas de suas propriedades, distintas de partículas macroscópicas, sejam elas, mecânicas, químicas, ópticas, elétricas, magnéticas, de transporte, catalíticas, área superficial, volume etc, sendo que esse tamanho é variável para cada tipo de material. Portanto, é possível que um material seja nanométrico composto por nanopartículas acima de 100 nm e outro não seja composto por nanopartículas abaixo de 100 nm, devido a capacidade de manifestar, ou não, alterações das suas propriedades [26].

A ISO (*International Standardization Organization*) reconhece que as dimensões dos nanomateriais não terminam abruptamente em 100 nm e ressalta que com a expansão do conhecimento será necessária uma

terminologia mais robusta para a definição de nanomateriais que deverá ir além do seu tamanho e da sua forma [25]. Para melhor tratar a questão dos nano-objetos, a ISO criou em 2005, um comitê técnico ISO TC/229 (*Technical Committee*), com o objetivo de dar as diretrizes a respeito da (i) Terminologia e Nomenclatura, (ii) Medição e Caracterização, (iii) Saúde, Segurança e Meio Ambiente e (iv) Especificações de Materiais [27].

Esse comitê é constituído por 20 países, dentre eles Japão, EUA, Coréia e Brasil, incluindo outros oito países, como Argentina e Venezuela, que participam como observadores.

Em cada país os grupos de trabalhos são representados por órgãos de metrologia e padronização, cujo órgão responsável, no caso do Brasil, é o INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Normatização e Qualidade Industrial) [28].

No Brasil, a criação de um Comitê de Estudo Especial em Nanotecnologia, em 2007, pela ABNT e a participação dessa instituição junto ao Comitê Técnico ISO/TC229 permitiu ao país adotar o escopo da ISO/TC229 na qual a nanotecnologia fica definida por um ou por ambos termos que se seguem:

1. Entendimento e controle da matéria e os processos em nanoescala, tipicamente, mas não exclusivamente, inferiores a 100 nanômetros em uma ou mais dimensões em que o aparecimento de fenômenos dependentes do tamanho, geralmente, possibilitam novas aplicações;

2. Utilização das propriedades dos materiais em nanoescala que são diferentes das propriedades dos átomos e moléculas individuais e matérias a granel, para criar materiais, dispositivos e sistemas melhores que exploram essas novas propriedades [29].

3.1.2 – APLICAÇÕES DA NANOTECNOLOGIA NO SETOR AGRÍCOLA

No setor agrícola, a nanotecnologia tem o importante papel de garantir a segurança mundial por meio da produção mais sustentável de alimentos, com menor utilização de insumos, como matérias-primas e menor expansão de áreas agriculturáveis; e garantir maior produtividade com redução dos desperdícios.

Atualmente, a nanotecnologia tem assumido diferentes papéis na agricultura com a sua utilização nas áreas de nutrição de plantas, ciências ambientais e agricultura de precisão. Na área de nutrição de plantas é importante ressaltar a utilização da nanotecnologia como fontes de nutrientes como os nano-fertilizantes; carreadores em nanoescala ou nano-encapsulados; sistemas inteligentes de entrega, materiais de nano-oligo celulose, vaso de xilema micro-fabricado, nanotubos de argila e nanoherbicidas.

Quanto às ciências ambientais, a nanotecnologia tem atuado na fotocatalise, bioremediação de pesticidas resistentes, desinfetantes e tratamento de água. Na área de agricultura de precisão, a sua contribuição tem sido no campo da tecnologia de códigos de barras, Quantum Dots, ou seja, pontos quânticos, para a coloração de bactérias, entrega de genes dentro das plantas, nano-sensores wireless utilizados na determinação do nível de umidade, nano-biosensores, fertilidade do solo, indicador da nutrição da cultura e temperatura ^[24].

No âmbito de nutrição de plantas, nanopartículas de metais e óxidos metálicos, tais como nanopartículas de prata, cobre, ouro, óxido de zinco, óxido de titânio, óxido de prata, óxido de cério, óxido de ferro entre outras, têm sido estudadas a fim de avaliar a promoção de crescimento e

desenvolvimento das plantas; a supressão de doenças e a fitotoxicidade. No entanto, são poucos os micros e macronutrientes empregados nesses estudos.

A perda da produtividade agrícola ou a maior eficiência na produção, geralmente, está associada a dois fatores principais: a deficiência ou indisponibilidade de nutrientes no solo; e as doenças em plantas causadas por vírus, bactérias, fungos e nematóides.

Recentemente, estudos com nanopartículas têm demonstrado que as nanopartículas de metais e óxidos metálicos podem atuar na supressão de doenças e no melhoramento da nutrição de plantas assim como no aumento dos resultados de produtividade, porém ainda há poucos estudos sobre o assunto.

Alguns estudos realizados sobre as nanopartículas demonstram que essas podem atuar na supressão de doenças em plantas por dois mecanismos diferentes: 1) indiretamente como cofatores enzimáticos de várias reações responsáveis por produzir metabólitos capazes de inibir doenças, como por exemplo, o manganês, o cobre e o zinco responsáveis por ativar enzimas como a fenilalanina amônia-liase e a polifenol oxidases, as quais aumentam a resistência de plantas a doenças; e 2) diretamente com atividade antimicrobiana, como é o caso de nanopartículas de ZnO, MgO, TiO₂, Ag e Si [30].

Estudos realizados demonstraram que nanopartículas de ZnO foram eficientes contra diversos fungos em diversas culturas, como a redução do crescimento do *Fusarium graminearum* em feijão-da-china; inibição do crescimento de *Botrytis cinerea* e *Penicillium expansum* [30]; ambas pela má formação das hifas dos fungos, sendo esses fungos responsáveis pela formação do mofo-cinzento em frutas como maçãs, uvas e peras [23]. Outras espécies de fungos, como a *A. flavus*, *Alternaria alternate*, *F. oxysporum*, *Rhizopus stolonifer* e *Mucor plumbeus* foram estudadas, após a aplicação de ZnO, e também tiveram a sua atividade altamente inibida.

No entanto, é importante ressaltar que ainda não se conhecem os impactos negativos que as nanopartículas podem ocasionar à vida microbiana do solo sendo necessário muitos estudos para entender os impactos e os mecanismos de ação das nanopartículas.

A vantagem de utilizar-se nanopartículas como o ZnO, MgO, Fe₂O₃, CuO e Si, ao invés de Ag, TiO₂ e CeO₂ é que além de alguns desses materiais serem cofatores enzimáticos e atuarem como agente antimicrobianos, esses também são fontes de micronutrientes para as plantas.

Quanto à nutrição de plantas, também há poucos estudos a respeito das nanopartículas, porém alguns estudos demonstraram efeitos positivos das nanopartículas expostas à germinação, crescimento e produção quando comparado com as equivalentes soluções [30].

O sucesso das nanopartículas pode ser atribuído ao pequeno tamanho da partícula e ao processo de liberação mais gradual e mais controlado dos nutrientes quando comparadas com as respectivas soluções, nas quais a liberação dos nutrientes ocorre quase que instantaneamente podendo ocasionar fitotoxicidade nas culturas ou deficiência à longo prazo.

Um estudo realizado por Hernandez – Vieczas et al., apud Arruda [31], com nanopartículas de óxido de zinco em plantas de *Prosopis julifloravelutina* demonstrou que a sua aplicação apresentou resultados interessantes em que as plantas absorveram as nanopartículas de zinco produzindo aumento na atividade específica da catalase na raiz, no caule e nas folhas e da ascorbato peroxidase apenas nas folhas sem evidência de clorose, necrose, nanismo ou murchidão.

Prasad et al., apud Arruda [31], avaliaram o crescimento e a germinação de amendoim em três diferentes tratamentos: nanopartículas de zinco, solução de sulfato de zinco e testemunha, constatando que o tratamento com nanopartículas de zinco evidenciou um maior efeito estimulante no crescimento do amendoim, produção de plantas mais altas,

maior quantidade de clorofila e altas concentrações de zinco, carbono e nitrogênio nas sementes quando comparadas com a testemunha e com o tratamento de solução de sulfato de zinco. Contudo, tanto o tratamento com a solução de zinco quanto com nanopartículas melhoraram a taxa de germinação das sementes e o crescimento dos brotos e raízes em relação à testemunha.

Em um outro estudo realizado por Prasad et al. utilizando solução de quelato de zinco, em concentrações de 1000 mg L^{-1} em solo, por meio de aplicação foliar e das raízes em plantas de amendoim concluiu-se que as aplicações de ambos tipos de fertilizantes, promoveram a germinação das sementes e o vigor das mudas. Porém, as nanopartículas promoveram a manifestação de um florescimento precoce e maior teor de clorofila nas folhas, assim como aumento do crescimento do caule, das raízes e da produtividade ^[30].

Raliya e Tarfdar, apud Servin ^[30], compararam efeitos da aplicação foliar de solução de óxido de zinco e nanopartículas de ZnO, em concentrações de 10 mg L^{-1} , na cultura de grãos e observaram aumentos de 31,5% do comprimento da parte aérea, 73,5% da área das raízes, biomassa seca em 27,1%, e na produção de grãos. Aumento da clorofila em aproximadamente 3 vezes e aumento das proteínas solúveis das folhas em 27,1%, também foram observados. Quanto à atividade enzimática observaram o aumento da enzima fosfatase ácida em 73,5%, fosfatase alcalina em 48,7% e fitase em 72,4%.

Burman et al., apud Servin ^[30], estudaram comparativamente solução de óxido de zinco e sulfato de zinco com nanopartículas de óxido de zinco, em concentrações de 1,5 a 10 mg L^{-1} , aplicadas via foliar, em cultura de grão-de-bico e observaram o maior acúmulo da biomassa, com a utilização de nanopartículas em relação à solução e ao sulfato de zinco.

Em dois estudos desenvolvidos por Prased et al. 2013 e 2014, ocorreram efeitos positivos do emprego de nanopartículas de manganês comparados à solução de sulfato de manganês nas concentrações de 0,05 a 1 mg L⁻¹ aplicado nas raízes da cultura de feijão-da-china cultivadas em solução de Hoagland, constatando-se o aumento do comprimento da parte aérea e das raízes, aumento da biomassa fresca e seca, e aumento do número das raízes secundárias. Também foi observado o aumento da clorofila, fotofosforilação do caroteno, evolução do oxigênio e aumento do metabolismo do nitrogênio [30].

Embora, nesse âmbito, alguns estudos sejam realizados ainda há uma carência de estudos voltados para outros elementos como manganês e cálcio que apresentam valor nutricional à planta e que podem contribuir para o seu crescimento, desenvolvimento e aumento de produtividade.

3.1.3 – NANOTECNOLOGIA E SEGURANÇA

A avaliação dos riscos à saúde humana, animal e para o meio ambiente assim como a regulamentação dos nanomateriais são imprescindíveis devido à grande quantidade de novos produtos que são desenvolvidos e comercializados para uma infinidade de aplicações nas mais diversas áreas. Segundo a empresa Lux-Research, foram comercializados 1 trilhão de dólares em nanomateriais em 2013 [31], o que significa que a exposição humana e ambiental aos nanomateriais é crescente e impreterível [28].

As características das nanopartículas, tais como tamanho, estrutura geométrica, grande área superficial, boa resistência mecânica e atividade catalítica [32], têm importante influência sobre a interação com os

organismos vivos e em relação a potenciais riscos para a saúde humana e para o meio ambiente ^[33].

Em relação à saúde humana e animal, o pequeno tamanho das partículas pode facilitar a entrada e o acúmulo de nanopartículas nas células, no qual muito pouco se sabe a respeito da biodisponibilidade, bioacumulação, biodegradabilidade e toxicidade das nanopartículas ^[32]. Alguns estudos demonstraram que as nanopartículas são capazes de entrar nos alvéolos pulmonares, transpor barreiras biológicas e entrar nas células; em bactérias são capazes de ocasionar inibição da atividade enzimática ^[34].

Quanto ao meio ambiente, pode ocorrer contaminação de ambientes atmosféricos, terrestres e aquáticos devido a maior difusão das nanopartículas, sendo que as técnicas de tratamentos convencionais não são completamente eficazes na remoção ou inativação desses materiais, devido as suas propriedades serem completamente diferentes das macroestruturas apresentando, por exemplo, maior resistência a degradação.

No sentido de avaliar os riscos e a regulamentação dos nanomateriais, diversos países têm desenvolvido estudos, promovidos fóruns e criado grupos de discussão a respeito dessa questão. Dentre os órgãos mundiais destacam-se a USEPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos), a Organização Mundial de Padronização, ISO (International Organization Standardization), o REACH CA (Registration, Evaluation, Authorisation & Restriction of Chemicals Competent Authorities) ^[28] e o SCENIHR (The Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks) da União Européia.

Convém citar algumas iniciativas internacionais relevantes para estudos em nanotecnologia, como a criação do comitê técnico da ISO/TC229 que trata da normatização internacional e avaliação da segurança e dos riscos dos nanomateriais, o Grupo de Trabalho sobre Nanomateriais Manufaturados, criado em 2006 pela OECD (Organization for Economic

Co-operation and Development); o “Nano Risk Framework”, ou seja, Quadro de Risco Nano, desenvolvido pela Environment Defense Fund dos Estados Unidos e pela empresa DuPont, criado em 2007. Todas essas iniciativas, embora por diferentes escopos, têm os mesmos objetivos que sumariamente são a identificação, a avaliação e o gerenciamento dos potenciais riscos dos nanomateriais [27].

No Brasil, a questão da regulamentação da nanotecnologia envolve o Conselho Interministerial, constituído por nove ministérios e também pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), sendo que Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI) financia seis redes de pesquisas para estudos sobre nanotoxicologia e assuntos relacionados a legislação.

Segundo Flávio Plentz, coordenador-geral do Micro e Nanotecnologias do MCTI, a regulação deve assegurar que o produto com nanotecnologia vai ser seguro para o uso como qualquer outro no mercado. A regulação ainda deve envolver a segurança jurídica às empresas que desenvolvem produtos com nanotecnologia para que essas saibam o que precisam cumprir para que seus produtos possam estar no mercado [35].

Evidentemente, ainda cabem muitos estudos para o melhor entendimento e para propostas de medidas seguras quanto ao desenvolvimento, às aplicações e aos tratamentos dos nanomateriais, visto que a nanotecnologia é uma vertente do mercado mundial, estimado em trilhões de dólares anualmente e que vem ganhando muita expressão.

Portanto, é importante ressaltar que toda e qualquer inovação tecnológica acarreta algum tipo de risco inerente e o que a torna viável é o conhecimento de como maximizar os seus benefícios e minimizar os seus riscos, mas para isso é crucial que os níveis dos riscos aceitáveis e a rapidez na avaliação dos resultados estejam, respectivamente, bem definidos e consolidados [31].

3.2 – NUTRIÇÃO VEGETAL

A nutrição vegetal é muito importante do ponto de vista de evitar doenças e o mau desenvolvimento das culturas podendo além de prevenir problemas como a perda de produtividade, problemas de deficiência de determinados elementos na dieta dos seres humanos e animais.

Quanto à nutrição mineral, os nutrientes estão classificados em macronutrientes primários (N, P e K) e secundários (Ca, Mg e S), consumidos pelas plantas em grandes quantidades, na ordem de kg ton^{-1} produzida, e micronutrientes (B, Cl, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn, Co e Si) ^[36], os quais são consumidos pelas plantas em pequenas quantidades, na ordem de g ton^{-1} produzida ^[37].

A divisão entre micro e macronutrientes não está relacionada com uma menor ou maior essencialidade, sendo que a perda de produtividade pode ser ocasionada pelo elemento presente em menor quantidade. Neste caso, mesmo com o aumento dos demais elementos a produtividade não será aumentada. Essa condição é denominada Lei do Mínimo, a qual foi proposta pelos pesquisadores Sprengel e Liebig ^[37].

Os minerais utilizados na produção de fertilizantes podem ser provenientes de diversas fontes, como sulfatos, cloretos, nitratos, quelatos, óxidos e carbonatos. No entanto, conforme ilustrado na Figura 3.1, os produtos fabricados com óxidos e carbonatos têm apresentado a liberação de nutriente mais gradual, diminuindo o efeito de fitotoxicidade e apresentando ação mais prolongada que os fertilizantes produzidos com outras matérias-primas ^[38].

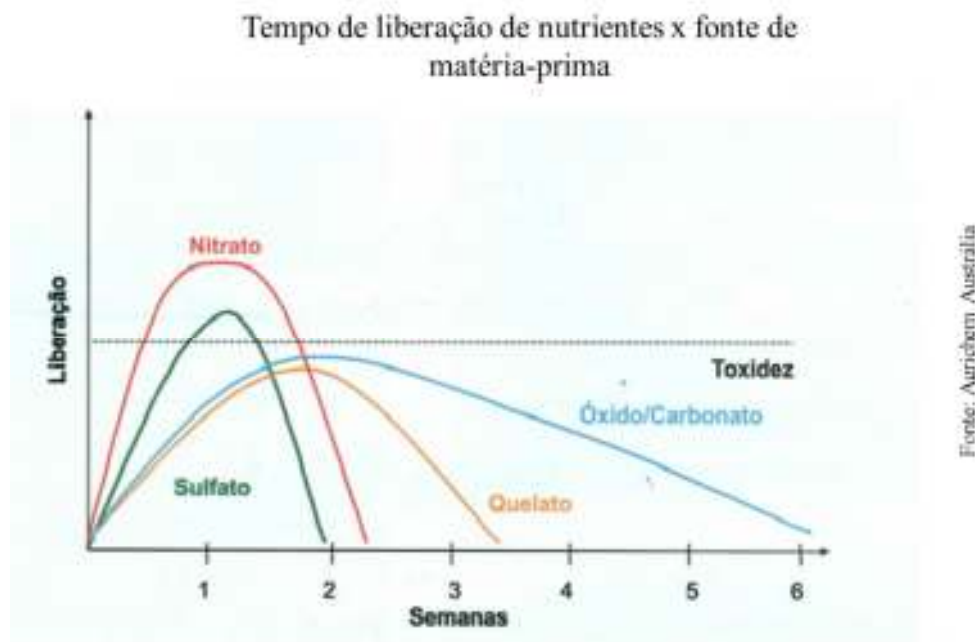


FIGURA 3.1 - Tempo de liberação de nutrientes em função da fonte de matéria-prima.

Além do efeito de fitotoxicidade outro provável problema relacionado à utilização de sulfatos, cloratos e nitratos é a queima e a redução da germinação pelo uso de elevadas doses na aplicação foliar [16].

Neste trabalho de mestrado as nanosuspensões de cálcio, manganês e zinco foram produzidas a partir do carbonato de cálcio, carbonato de manganês e óxido de zinco, sendo que todas essas matérias-primas possuem grau alimentício ou farmacêutico em relação a sua pureza e baixíssimas concentrações de contaminantes tais como chumbo, cádmio, crômio, arsênio e mercúrio.

Na legislação os limites permitidos [39] assim como os limites estipulados pela Agrichem para essas matérias-primas e produtos acabados estão descritos, respectivamente, nas Tabelas 3.1 e 3.2, na qual é possível observar que os limites estabelecidos pela empresa são inferiores aos exigidos pelo MAPA, o que demonstra a preocupação que a empresa tem com a saúde humana e com o meio ambiente.

TABELA 3.1 - Limites de As, Cd, e Cr, Hg e Pb para matérias-primas e produtos acabados estipulados pelo MAPA

Limites MAPA (mg/kg)					
Produtos/ Matérias-primas	As	Cd	Pb	Cr	Hg
Carbonato de Cálcio	10	20	100	200	0,2
Carbonato de Manganês	4.000	450	10.000	22.000	440
Óxido de Zinco	4.000	450	10.000	40.000	800
Cal Comercial	10	20	100	200	0,2
Manganês Comercial	10	20	100	200	0,2
Zinco Comercial	10	20	100	200	0,2

TABELA 3.2 - Limites de concentração para As, Cd, e Cr, Hg e Pb para matérias-primas e produtos acabados estipulados pela Agrichem

Limites Agrichem (mg/kg)					
Produtos/ Matérias-primas	As	Cd	Pb	Cr	Hg
Carbonato de Cálcio	<5	<15	<15	<15	<0,2
Carbonato de Manganês	<5	<15	<45	<15	<5
Óxido de Zinco	<5	<15	<30	<15	<5
Cal Comercial	<5	<15	<15	<15	<0,2
Manganês Comercial	<5	<15	<40	<15	<0,2
Zinco Comercial	<5	<15	<20	<15	<0,2

3.3 – CÁLCIO E CARBONATO DE CÁLCIO

O cálcio é o quinto elemento mais abundante na crosta terrestre sendo encontrado em diversas formas como constituintes de rochas calcárias, tais como mármore (CaCO_3), gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), fluorita (CaF_2) e apatita ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{F})$) – fluorfosfato de cálcio [40].

Esse mineral é muito empregado em diversos segmentos industriais, seja na fabricação de tintas, no processo de curtimento de couro, no refino de petróleo, na indústria do plástico e do papel [41], na produção de cimentos, na fabricação de fertilizantes etc.

A sua importância como elemento essencial para nutrição vegetal foi demonstrada em meados 1860 por Sachs e Knop [42] e atualmente é conhecido que o cálcio possui diversos papéis atuando como elemento estrutural da parede celular, sendo indispensável para manutenção da estrutura e funcionamento da membrana celular [43]; como elemento regulatório da pressão osmótica e equilíbrio de cátions e ânions, na divisão e extensão celular e como segundo mensageiro do citoplasma.

A deficiência de cálcio causa necrose dos tecidos, principalmente na extremidade das folhas novas em desenvolvimento. Na cultivar da alface a deficiência de cálcio causa um dos principais distúrbios fisiológicos que é o *tipburn*, ou seja, a “queima das bordas” [44], [45].

A fonte de cálcio utilizada pela Agrichem na produção de seus fertilizantes micronizados e nanométricos é o carbonato de cálcio, com 99% de pureza e 40% de teor de cálcio, o qual pode ser encontrado nas seguintes formas: natural denominada Ground Calcium Carbonate (GCC) e na forma precipitada denominada Precipitated Calcium Carbonate (PCC).

Na forma natural o carbonato de cálcio pode ser encontrado com três morfologias distintas, a calcita (romboédrica), aragonita (na forma de

agulha) e vaterita (esférica) ^[41]. A produção envolve extração, moagem e tamização da rocha calcária calcítica.

No entanto, a obtenção do carbonato de cálcio pelo processo PCC ocorre pela reação de calcinação do carbonato de cálcio (CaCO_3) extraídos das rochas, o qual elimina gás carbônico (CO_2) e produz a cal virgem (CaO). A cal virgem passa por um processo de hidratação sendo convertida a cal hidratada (Ca(OH)_2). Na solução de cal hidratada é borbulhado gás carbônico (CO_2) produzindo-se o carbonato de cálcio. Com o emprego desse processo pode-se controlar as condições de obtenção do carbonato de cálcio e, conseqüentemente, outras características do material produzido, tais como a pureza, a coloração, a granulometria, a densidade e a absorção de água ^[46].

3.4 – MANGANÊS E CARBONATO DE MANGANÊS

O manganês é o 12º elemento mais abundante na crosta terrestre e pode ser encontrado em mais de cem diferentes composições químicas sendo que as principais para a obtenção do manganês são os óxidos na forma de Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnOOH e o MnO_2 , sendo esse o mais importante. Além dos óxidos, o manganês pode estar presente na forma de carbonatos (MnCO_3) e silicatos (MnSiO_3) denominados de rodocrosita e rodonita, respectivamente ^[47].

Devido aos diferentes estados de oxidação que o manganês pode assumir é empregado em vários segmentos industriais, tais como baterias, agentes oxidantes para corantes, tratamento de água, farmacêutica, fungicidas, rações e fertilizantes ^[48].

No entanto, para a aplicação como matéria-prima na indústria de fertilizantes deve estar na forma de carbonato de manganês conforme IN

21 de 16/04/2008, anexo II do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA).

Nesse caso, o carbonato de manganês é obtido do processo de conversão do sulfato de manganês pela reação com carbonato de sódio. O teor mínimo do carbonato de manganês deve ser de 40%, no entanto o carbonato de manganês utilizado pela Agrichem apresenta teor de 44 % e alta pureza para a produção das suspensões micronizadas e nanométricas [49].

O manganês foi descoberto por Scheele em 1774 e a sua essencialidade na nutrição vegetal foi comprovada pelos pesquisadores Mazé e McHargue em 1915 e 1922 [50]. A importância do manganês está na participação em várias etapas no desenvolvimento da planta atuando como cofator de algumas enzimas, no metabolismo do nitrogênio e também nos compostos cíclicos como precursor na produção de alguns hormônios (auxinas), fenóis, lignina e aminoácidos aromáticos [10], proteção contra estresse oxidativo [51], na fotólise da água na reação de fotossíntese – especificamente no transporte de elétron, no metabolismo energético, na formação de cloroplastos e clorofila [52].

No entanto, a sua deficiência pode causar a redução da fotossíntese e da produtividade, podendo ser diagnosticada visualmente pela formação de manchas cloróticas entre as nervuras das folhas superiores, também pode inibir a síntese de lipídeos ou metabólitos secundários, como o ácido giberélico e os isoprenóides [53]. Na cultura de soja a adubação inadequada e a ausência do manganês afetam o desenvolvimento e a produtividade da cultura.

3.5 – ZINCO E ÓXIDO DE ZINCO

O zinco é o 23º elemento mais abundante na crosta terrestre, sendo que nos solos o teor de zinco total está distribuído na faixa de 10 a 300 mg kg⁻¹ e nem sempre ocorre em uma forma biodisponível [54].

Os principais minérios de zinco encontrados são a blenda ou esfarelita (ZnS), zincosita (ZnSO₄), smithsonita (ZnCO₃), wurtzita (ZnFeS), franklinita (ZnFe₂O₄), hidrocincita (2ZnO.3Zn(OH)₂), hopeita (Zn₃(PO₄)₂.4H₂O) e zincita (ZnO), calamita ou hemimorfita (Zn₄Si₂O₇(OH)₂.H₂O), willemita (Zn₂SiO₄), sendo os últimos dois e a esfarelita (ZnS) os principais minérios extraídos no Brasil.

O zinco é classificado como um micronutriente, pelo fato das plantas o consumirem em pequenas quantidades, porém a sua falta ocasiona grandes perdas de produtividade. A essencialidade desse elemento foi demonstrada por Sommer e Lipman em 1926 [42], mas para que as plantas possam utilizá-lo esse deve estar disponível no solo, porém a sua disponibilidade depende de fatores como a textura e mineralogia, teor de matéria orgânica, umidade, pH, condições de oxi-redução e interação entre nutrientes [55].

Nas plantas, o zinco possui diversas funções atuando como cofator enzimático responsável pela produção do triptofano, precursor do fito hormônio promotor do crescimento, o ácido indol acético (AIA) [56], na síntese de proteínas e de ácidos nucleicos e na expressão gênica, na proteção contra o estresse oxidativo [51], no desenvolvimento da florada, na produção de grãos e sementes e na maturação precoce das plantas [55].

A deficiência de zinco pode causar uma série de problemas como a clorose, que é um fito que causa o amarelamento e a necrose das folhas [57]. Além disso, o crescimento e desenvolvimento de ramos e de folhas podem ser afetados produzindo-se plantas raquíticas, menores e com

internódios curtos além da formação de folhas miúdas na extremidade dos ramos [55].

No Brasil, a principal cultura afetada pela deficiência do zinco é o cultivar de milho, principalmente para determinados tipos de solos, pois [11], [56] o zinco está mais disponível para as plantas em solos mais ácidos que alcalinos, porque em solos básicos ele está mais fortemente retido aos óxidos e hidróxidos de Fe e Al reduzindo a disponibilidade para as plantas [46]. Portanto, é fundamental a adubação para que esse micronutriente esteja disponível para a planta.

A fonte de zinco utilizada para a produção de suspensões micronizadas e nanométricas pela Agrichem, é o óxido de zinco com uma pureza de 99% e teor de 80% de zinco, o qual é obtido pelo processo francês que consiste na vaporização do zinco metálico que é oxidado por um fluxo de ar produzindo o óxido de zinco. Esse processo apresenta a vantagem em relação aos demais processos de obtenção devido ao controle mais rigoroso da pureza desse material [58].

3.6 – CARACTERIZAÇÃO BASEADA NAS TÉCNICAS DE MICROSCOPIA

A caracterização da nanopartículas quanto ao tamanho, distribuição do tamanho, morfologia, composição química, área superficial é importante para sua síntese e desenvolvimento de produto, aplicação e estudos de segurança.

Várias são as técnicas empregadas na caracterização como a técnica de espalhamento dinâmico da luz (DLS), assim como a microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e de varredura (MEV), as quais investigam o tamanho, a distribuição do tamanho e a morfologia da partícula [34], [31].

A microscopia eletrônica de varredura (MEV), técnica de caracterização empregada neste estudo, baseia-se na imagem em três dimensões das nanopartículas que é possível medir o tamanho de cada partícula separadamente, estimar a distribuição do tamanho de partícula, em número, para uma população e identificar a morfologia da nanopartícula.

É uma técnica frequentemente empregada na caracterização de metais e requer condutividade do material para analisá-lo, sendo que deve-se recobrir o material com partículas de ouro ou de grafite. Porém, essa técnica apresenta algumas dificuldades quanto ao preparo de amostra que pode conduzir a formação de aglomerados fornecendo resultados diferentes da característica real da amostra [31].

3.7 – TESTE DE ENVELHECIMENTO ACELERADO

O procedimento para o envelhecimento acelerado de produtos comerciais ou do tempo de prateleira consiste em submeter uma amostra do produto dentro de uma câmara de aquecimento sob temperaturas acima da temperatura ambiente, por um determinado período de tempo; sendo que o tempo de exposição é inversamente proporcional à temperatura escolhida, ou seja, quanto maior a temperatura menor o tempo de exposição.

Comumente, as temperaturas praticadas para essa finalidade são de 40, 45, 50 e 55 °C. Segundo consta no manual MT 46.3 de 1999 da CIPAC (Collaborative International Pesticides Analytical Council) [59], na temperatura de 40 °C, cada mês na câmara de envelhecimento equivale a 1 ano de prateleira. O tempo de acondicionamento nas câmaras diminuem 2 semanas a cada 5 °C de elevação da temperatura para equivaler ao mesmo tempo de prateleira.

A escolha da melhor temperatura a ser utilizada deve seguir um balanço entre a otimização do tempo, antecipando ao máximo a previsão de

futuros problemas de estabilidade, com a tolerância da amostra em altas temperaturas. No caso de amostras que possuem degradação térmica acima de 50°C, por exemplo, não poderão ser armazenadas nessa ou acima dessa temperatura, já que sua degradação não ocorreria sob temperatura ambiente e, portanto, seu comportamento dentro da câmara não representará adequadamente a realidade do envelhecimento em armazéns de estocagem.

Obter um procedimento que possa simular o envelhecimento de produtos comerciais dentro de seu prazo de validade em um curto período de tempo é de extrema importância para os departamentos de pesquisa e desenvolvimento e controle de qualidade de uma empresa.

Embora os dados reais de um produto em embalagens de venda e estoques em armazéns sejam preferíveis, o teste de envelhecimento acelerado fornece orientações úteis sobre o desempenho após o armazenamento, já que muitas formulações que apresentam instabilidade no teste acelerado não têm vida de prateleira satisfatória.

O envelhecimento acelerado de produtos comerciais permite a identificação das seguintes possibilidades, 1) a previsão de eventuais problemas na estabilidade de produtos comerciais durante o tempo de exposição em prateleira, indicando para a empresa produtora uma tomada de decisão como a coleta do produto ou o bloqueio do lote; 2) a identificação de problemas não observados durante o desenvolvimento de um certo produto, os quais possam ser detectados com a produção de vários lotes comerciais, apontando para a necessidade de mudanças no processo produtivo ou melhorias na formulação; 3) previsões, em um curto período de tempo, dos vários problemas de estabilidade que possam ocorrer durante o prazo de validade e/ou desenvolvimento ou mudança de uma formulação.

Dessa maneira, o teste de envelhecimento acelerado é extremamente importante, pois garante que o produto seja disponibilizado

ao mercado com qualidade e com um bom nível de segurança para os clientes.

3.8 – ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP OES)

A espectrometria de emissão óptica envolve a interação do espectro eletromagnético com a matéria, na qual a técnica baseia-se em informações analíticas provenientes das transições eletrônicas que ocorrem na camada externa de átomos e íons excitados, na região do visível e ultravioleta.

A espectrometria de emissão óptica (OES) é uma técnica espectroanalítica sustentada por uma fonte de alta energia capaz de promover transições eletrônicas pela excitação de átomos e íons do estado fundamental ao estado excitado, presentes nas amostras.

A emissão da radiação ocorre pelo decaimento energético das espécies excitadas que gera um espectro de emissão formado por fótons de luz com frequências e comprimentos de onda específicos. Esse feixe é direcionado ao espectrômetro, onde os comprimentos de onda emitidos são resolvidos e as concentrações dos elementos são determinadas pelas intensidades dos sinais de emissão.

A técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) surgiu na década de 1960 ^[60], sendo que o primeiro ICP foi comercialmente disponível em 1974 ^[61] e o primeiro equipamento foi introduzido no Brasil em 1976 ^[62]. No entanto, na literatura pode-se encontrar uma infinidade de siglas reportando-se a essa técnica, como por exemplo, ICP, ICP-OES, ICP/OES, ICP-AES, ICP/AES e ICP OES. Porém, o mais conveniente a se adotar é a sigla ICP OES.

Atualmente, a técnica de emissão óptica é largamente utilizada devido a sua característica de análise multielementar ^[63] sendo possível analisar, simultaneamente, cerca de 70 elementos ^[60] em diferentes matrizes ^[64]. Outras vantagens da técnica é a ampla faixa linear de trabalho, alta taxa de transferência de amostra e relativa tolerância aos compostos de carbono dissolvidos em solução ^[65].

O plasma é um gás parcialmente ionizado com alta densidade eletrônica, de 1 a $3 \times 10^{15} \text{ e}^- \text{ cm}^{-3}$ e alta energia de ionização, cerca de 15,8 eV, podendo alcançar temperaturas de até 10000 K, no caso de plasmas de argônio.

Essa energia é suficiente para proporcionar os processos físico-químicos nas amostras, tais como, dessolvatação, fusão, vaporização, dissociação, atomização, excitação do átomo, ionização e excitação do íon para a maioria dos elementos químicos.

A formação do plasma ocorre por meio da entrada do argônio na tocha de quartzo, que corresponde a três tubos de quartzo concêntricos com entradas independentes. O fluxo de gás e o diâmetro dos tubos são variáveis e possuem funções distintas. No tubo mais externo de 15 a 20 mm de diâmetro interno e vazão de 10 a 20 mL min⁻¹, corresponde ao fluxo responsável pela centralização do plasma e pelo isolamento térmico evitando o superaquecimento da tocha de quartzo. O tubo intermediário com vazão de 0,5 a 2,0 mL min⁻¹ corresponde ao gás auxiliar e é responsável por auxiliar o posicionamento do plasma. O tubo central, ou injetor, com vazão de 0,5 a 1,0 mL min⁻¹ corresponde ao tubo injetor do aerossol constituído pelo gás de argônio e a amostra que é introduzida no plasma.

Existem dois tipos de disposição de tocha: visão axial e radial. A diferença entre as duas é a posição de cada uma em relação ao detector, sendo que tocha na visão axial está disposta a 180° e a radial a 90° ao detector.

Após a introdução do argônio na tocha, é gerado um campo magnético alternado por meio de uma bobina de indução que está acoplada a um gerador de rádio-frequência, que geralmente opera em frequências de 27 ou 40 MHz e potências de 1 a 2 kW. A tocha posicionada concentricamente a bobina de indução recebe uma descarga de elétrons de uma bobina Tesla. Os elétrons semeados ao entrarem no campo magnético são acelerados e o movimento caótico dos elétrons no gás argônio promove a ionização parcial do gás em cátions argônio e elétrons. Esse movimento caótico dos elétrons e das partículas carregadas em um campo eletromagnético de alta frequência é o que gera e mantém o plasma.

A alta energia cinética do movimento caótico dos elétrons e do argônio é convertida em energia térmica que pode alcançar temperaturas na ordem de 10000 K.

Após o processo de formação e estabilização do plasma as amostras podem ser introduzidas para análise. Geralmente as amostras são conduzidas até o plasma por meio de um sistema de introdução de amostra que consiste em um nebulizador e uma câmara de nebulização.

O nebulizador tem a função de transformar a amostra líquida, introduzida no sistema, em um fino aerossol com tamanhos de gotículas bem pequenas, as quais serão conduzidas para o plasma.

A câmara de nebulização tem a tarefa de remover as gotículas maiores proveniente do nebulizador, evitando que elas atinjam o plasma causando variações na sua estabilidade ou até mesmo o extinguindo. As gotículas removidas são então descartadas por meio do dreno da câmara de nebulização. A utilização do nebulizador e da câmara de nebulização faz com que cerca de apenas 1 a 2 % da solução seja aspirada para o plasma sendo o restante descartado.

Existe uma infinidade de nebulizadores e câmaras de nebulização sendo que cada um é específico conforme o tipo e as

propriedades da amostra, como amostras líquidas, líquidas com alto teor de sólidos dissolvidos, solventes orgânicos, suspensões etc, e propriedades como viscosidade, tensão superficial, quantidade de sólidos dissolvidos etc.

A espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado possui diversas aplicações, tais como na área ambiental, na análise de águas, gases, resíduos sólidos e amostras biológicas, na área da medicina com a análise de contaminantes em nível traços, na área da mineração e no controle de qualidade do produto final e das matérias-primas das indústrias [66].

Dentre a utilização dessa técnica na indústria e controle de qualidade, podemos destacar o segmento do agronegócio brasileiro, no qual ICP OES vem ganhando expressão por se tratar de uma técnica multielementar na análise de diversos nutrientes e metais potencialmente tóxicos presentes em diferentes matrizes como solo, folhas, raízes, insumos agrícolas como matérias-primas, fertilizantes etc. No entanto, o ICP OES ainda não está amplamente difundido no setor do agronegócio, devido ao alto investimento de aquisição e ao custo das análises em função do valor do gás argônio empregado na geração do plasma.

No entanto, outros tipos de plasma como o plasma de nitrogênio induzido por micro-ondas poderiam ser uma alternativa quanto ao custo das análises pelo fato do gás empregado na formação do plasma ser obtido diretamente da atmosfera e introduzido no equipamento sem o custo desse consumível. Porém, o desempenho do plasma de nitrogênio em análises agronômicas ainda precisa ser melhor avaliado.

3.9 - ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUZIDO POR MICRO-ONDAS (MIP OES)

A fonte de plasma induzido por micro-ondas (MIP) começou a ser estudada por Mavrodineanu e Hughes na década de 1950 ^[67], sendo que a primeira aplicação de análise espectroquímica com o uso de MIPs foi publicada por Broida e colaboradores em 1952 ^[68].

O desenvolvimento do MIP foi marcado por duas eras, na metade da década de 1970, denominada Era do MIP de baixa pressão, na qual a descarga no MIP era obtida quase exclusivamente com gases sob pressão reduzida, e a Era do MIP para pressão atmosférica, na qual devido ao desenvolvimento da câmara ressonante T_{010} proposto por Beenakker, em 1976, não requeria descarga no MIP sob pressões reduzidas. A Era do MIP para pressão atmosférica representou um grande avanço na técnica, visto que o plasma produzido por meio de pressões reduzidas apresentava uma série de dificuldades para aplicações em análises de rotina. No entanto, atualmente, devido a estabilidade e as características do plasma o MIP é utilizado como fonte de excitação para espectrometria de emissão óptica (OES) e de ionização para a espectrometria de massa (MS) ^[68].

A geração do plasma no MIP é semelhante ao ICP, sendo que a formação do plasma ocorre pela entrada do gás em uma cavidade estreita, sob pressão atmosférica, bem como, pressão reduzida. Os gases empregados na formação do plasma podem ser gases nobres, nitrogênio, ar, oxigênio, ou dióxido de carbono. Após a introdução do gás na cavidade é gerado um campo eletromagnético em uma cavidade ressonante, produzido por meio de uma rádio-frequência de 2.45 GHz, proveniente da ação de um magnetron, com uma potência de 20 a 250 W aplicada na cavidade ^[67]. Dependendo do tipo da cavidade, da geometria do plasma e do gás empregado na geração do

plasma podem-se obter potências variando de 70 a 1500 W e potências mais baixas de 1 a 40 W, no caso de um microplasma ^[69].

Os elétrons são semeados no gás por um material condutor e ao entrarem em contato com o campo eletromagnético são acelerados, e assim como ocorre no ICP, o movimento caótico dos elétrons no gás nitrogênio promove a ionização parcial do gás em cátions e elétrons. O movimento caótico dos elétrons e das partículas carregadas em um campo eletromagnético de alta frequência é o que gera e mantém o plasma. A alta energia cinética do movimento caótico dos elétrons e do gás é convertida em energia térmica que pode alcançar diferentes temperaturas dependendo do gás que é empregado na geração do plasma.

Tipicamente emprega-se o argônio e hélio, no entanto, muitos estudos vêm sendo realizados sobre o emprego de nitrogênio na geração do plasma, o qual tem ganho muita importância devido a semelhança com o plasma de hélio.

O plasma de nitrogênio pode ser uma boa alternativa como fonte de excitação e ionização em espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES) em relação aos outros tipos de plasmas, assim como para o plasma de argônio. Porém, é necessário que sejam realizados estudos que comprovem o bom desempenho e a capacidade analítica para diferentes concentrações e tipos de matrizes, pois as condições energéticas desse tipo de plasma é diferente do plasma de argônio empregado, usualmente, no ICP OES.

Plasmas de nitrogênio possuem temperaturas na ordem de 5400 a 5500 K, densidade eletrônica de $5,0 \times 10^{13} \text{ e}^- \text{ cm}^{-3}$ ^[70] e energia de ionização de cerca de 14,5 eV, que quando comparadas com o ICP com temperaturas de excitação na ordem 7500 K, densidade eletrônica de 1,0 a $3,0 \times 10^{15} \text{ e}^- \text{ cm}^{-3}$ e energia de ionização de cerca de 15,8 eV, podem ser cruciais na

determinação de alguns elementos e matrizes que requerem condições mais energéticas.

Alguns estudos demonstraram a versatilidade da utilização do MIP para diferentes elementos e matrizes de insumos agrícolas, como por exemplo, em um estudo preliminar da avaliação do equipamento de MIP demonstrou a aplicação para a determinação de vários elementos como Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, and Zn em tecido vegetal e Ca, K, Mg e Na em amostras de diesel, apud Amais ^[63]. Wei Li et al. ^[64], em 2013, determinaram cobre, ferro, manganês e zinco em alimento animal e fertilizante. Nesse mesmo ano, Teodoro et al ^[7], determinaram cobre, ferro, manganês, zinco, cádmio e chumbo em solos. Ambos os trabalhos compararam os resultados do MIP com o ICP OES e FAAS e os autores concluíram que o MIP apresentou melhor sensibilidade que FAAS e que pode oferecer resultados comparáveis ao ICP OES, para as matrizes testadas, podendo ser empregado na análise de rotina de laboratórios do segmento agrícola.

No entanto, é prematuro afirmar que o MIP será amplamente empregado em análises de rotina de laboratórios do segmento agrícola, devido aos poucos trabalhos realizados na área e a diversidade e complexidade das amostras desses materiais, tais como fertilizantes, solos, tecido vegetal etc.

3.10 – ANÁLISE DIRETA DE NANOSUSPENSÕES DE FERTILIZANTES

Segundo o MAPA, fertilizantes em suspensão correspondem a produto fluido com partículas sólidas em suspensão, podendo ser apresentado com fases, no caso de suspensões heterogêneas, ou sem fases no estado líquido, pastoso e gel, no caso de suspensões homogêneas. Para este

trabalho todas as suspensões utilizadas, suspensões micronizadas e nanosuspensões, eram homogêneas. Suspensões homogêneas correspondem a dispersões compostas de uma fase líquida, que é uma solução verdadeira ou apenas um dispersante, e outra fase de sólidos em suspensão, mas que fica homogeneamente dispersa na fase líquida; a dispersão fluida homogênea pode apresentar separação de fases, mas só após longo período de decantação, mas a homogeneidade da suspensão deve ser recomposta facilmente por agitação. A viscosidade das dispersões homogêneas varia desde a viscosidade da água até a dos géis coloidais ^[71].

Para a análise das suspensões o Manual de Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes e Corretivos, do MAPA – IN 03/2015 ^[72], determina que o preparo da amostra seja feito pesando-se uma massa do fertilizante, a qual é submetida a um processo de digestão ácida sob aquecimento, em algumas etapas. Esse procedimento está descrito em detalhes no preparo de amostras. Em geral, a análise por espectrometria envolvendo plasmas e chamas, exceto com a utilização de fornos de grafite, possui uma etapa de conversão das amostras sólidas em soluções, frequentemente utilizando digestão ácida sob aquecimento, porém uma alternativa seria a introdução e leitura direta das suspensões no ICP OES e no MIP OES, pois os plasmas, geralmente, apresentam elevadas temperaturas capaz de promover a vaporização, atomização e excitação da amostra.

A análise direta de suspensões vem sendo estudada por muitos pesquisadores, desde meados da década de 70, como uma alternativa para minimizar a manipulação, contaminação e perdas das amostras. As amostras podem ser provenientes de diversas fontes, tais como ambientais (sedimentos e solos), alimentícias (bebidas), biológicas (folhas e sangue), minerais ou geológicas (rochas), industriais (fertilizantes) entre outras.

Alguns fatores são importantes na análise direta de suspensões, tais como o 1) preparo da suspensão e introdução da amostra, 2) estabilidade e homogeneização da suspensão, 3) pré-tratamento da suspensão, 4) tamanho de partículas, 5) concentração da suspensão e 6) estratégia de calibração.

Na etapa de preparo é importante determinar a massa do material a ser pesada em função da concentração do analito, do volume final da diluição e da sensibilidade analítica que se deseja obter. Uma alta concentração do material, pode contribuir com severos efeitos de matriz assim como instabilidade ou extinção do plasma, enquanto uma concentração menor minimiza esses efeitos. Por outro lado, quando trabalha-se com uma baixa concentração pode-se ter uma perda de sensibilidade. Alguns estudos demonstram que o ideal seria trabalhar com concentrações abaixo de 0,1% m/v.

Provavelmente, uma das etapas mais críticas da análise direta de suspensões seja a estabilidade da amostra e a sua homogeneização, visto que a amostra tende a sedimentar. O processo de sedimentação está relacionado a quatro fatores 1) viscosidade do meio diluente, 2) diâmetro das partículas das amostras, 3) densidades do meio diluente e 4) densidade do material sólido^[73]. No entanto, o processo de sedimentação pode ser evitado pela homogeneização da amostra, por agitação mecânica, magnética, ultrassônica ou borbulhamento de gás, ou pela adição de agentes estabilizantes como hexametáfosfato, pirofosfato de sódio, Triton X-100, glicerol, etanol, Antifoam B, trietanolamina, entre outros. A escolha dos agentes estabilizantes e a concentração estão relacionadas com a concentração das suspensões, o tamanho de partícula, e os analitos que serão determinados, para que os agentes não sejam um contaminante ou interferente nas análises. Em geral, utilizam-se concentrações de agentes na faixa de 0,01 a 0,5% v/v^[46]. O processo de homogeneização e/ou estabilidade da amostra devem garantir a representatividade da mesma.

Em alguns casos, a homogeneização e a estabilização podem não ser suficientes para garantir a homogeneidade e a representatividade - sendo necessário o emprego de um pré-tratamento da amostra, no qual consiste em adicionar-se uma solução de ácido diluído.

O tamanho de partícula é um parâmetro extremamente importante na análise, visto que, pode afetar a precisão e exatidão das medidas. Partículas grandes podem afetar negativamente o transporte, o processo de nebulização, atomização e excitação, podendo causar o entupimento do sistema de introdução de amostras. Segundo SILVA e NÓBREGA ^[74], partículas grandes podem não atingir o plasma e quando atingem podem não ser totalmente atomizadas e excitadas. Em geral, o melhor tamanho de partícula para se trabalhar com ICP OES é abaixo de 10 µm, pois somente partículas abaixo desse tamanho são transportadas eficientemente pelo sistema de introdução de amostras ^[75].

Quanto à calibração nas análises diretas das suspensões, várias estratégias podem ser avaliadas 1) suspensões preparadas utilizando material de referência certificado (CRM), 2) soluções aquosas ou 3) o método das adições de padrão.

Ao utilizar-se a calibração com suspensões a vantagem é a compatibilização de matriz, porém um desafio é encontrar um material compatível com o qual está se analisando, pois nem sempre se conhece a amostra ou muitas vezes não há materiais de referência certificados com as características similares da mesma. SILVA E NÓBREGA ^[74] observaram ao analisar suspensões de argila diretamente em ICP OES, com configuração axial, utilizando calibração com suspensões, que os resultados foram discordantes e inesperados; embora usando um CRM similar à composição química e distribuição do tamanho de partículas das amostras. Análise por difração de raio X evidenciou-se que as estruturas morfológicas eram

diferentes e, assim, concluiu-se que tanto a composição química quanto a morfologia da argila influenciaram as medidas analíticas.

DI DONATO ^[46], em 2011, em estudo de análise direta de suspensões micronizadas em ICP OES com configuração radial avaliou a calibração utilizando suspensões de óxido de zinco. A amostra empregada no estudo correspondia a fertilizante à base de óxido de zinco e amostras e suspensões de calibração possuíam distribuição de tamanho de partículas inferior a 3 μm . As suspensões e as amostras foram preparadas em solução de ácido clorídrico 0,012 mol L⁻¹ e possuíam a mesma estrutura morfológica. Os resultados da análise direta das suspensões das amostras foram comparados com os resultados do método oficial, empregando digestão ácida e aquecimento, sendo, que ambos foram estatisticamente concordantes. Porém, nesse caso conheciam-se as estruturas morfológicas e a composição química das amostras e dos padrões de calibração, as quais eram as mesmas e estavam facilmente acessíveis.

No caso, da calibração usando soluções aquosas, essa pode ser convenientemente utilizada, porém para que se alcancem resultados comparáveis entre as soluções de calibração e as suspensões das amostras, a distribuição das partículas deve possuir um valor médio de até 2 μm ^[76], isso garante que o processo de transporte, a eficiência de nebulização, a vaporização e a atomização das suspensões sejam semelhantes entre as soluções e as suspensões.

Porém, estudos conduzidos por Goodall, relacionaram a densidade do material com o tamanho de partícula e demonstraram que para as suspensões apresentarem recuperações semelhantes às das soluções a distribuição do tamanho de partícula deve ser de 2,9 e 1,5 μm para densidades de 1 e 7 g mL⁻¹ ^[73].

O emprego de soluções aquosas para calibração apresenta como desvantagem a falta de compatibilização da matriz, porém as vantagens são

que não se necessita conhecer as propriedades da amostra, como a sua morfologia e também evita-se a necessidade de ter que empregar materiais de referências certificados, que podem elevar o custo da análise e nem sempre são fáceis de serem encontrados ou adquiridos com as mesmas propriedades da amostra. No entanto, quando adota-se esse tipo de calibração deve-se atentar e atender os parâmetros de distribuição do tamanho de partícula da amostra, o qual é crucial para se obter um bom desempenho analítico.

Avaliando por esse lado, as nanosuspensões com tamanhos inferiores a 2 ou 2,9 μm poderiam ser adequadamente analisadas pela calibração com a utilização de soluções aquosas.

Na análise direta de suspensões, o sistema de introdução de amostras é um ponto crítico na análise tanto por ICP OES quanto por MIP OES, pois pode interferir na precisão e exatidão das análises, que podem ser afetadas por propriedades físicas da amostra, tais como viscosidade, tensão superficial, tolerância de sólidos dissolvidos e tamanho de partículas, que afetam o processo de nebulização. Além das propriedades físicas da amostra, as condições do sistema de introdução de amostra, como condições das mangueiras de transporte, fluxo da bomba peristáltica, manutenção e limpeza do nebulizador e da câmara de nebulização também contribuem para variações dos resultados, portanto deve-se realizar verificações periódicas.

O sistema de introdução de amostra é constituído pelo nebulizador, pela câmara de nebulização e pelo tubo central da tocha de quartzo. O nebulizador tem a função de formar um fino aerossol constituído de pequenas gotículas de solução, as quais são introduzidas na câmara de nebulização. Dentre os principais nebulizadores estão o nebulizador com ranhura em V, o concêntrico, o de fluxo cruzado e o ultrassônico.

Geralmente, as gotículas formadas pelo nebulizador não têm uma uniformidade de tamanho, sendo função da câmara de nebulização

eliminar as gotículas de tamanhos maiores permitindo que apenas as gotículas menores sejam conduzidas para o plasma. Apenas cerca de 2% de todo o volume aspirado pela bomba são conduzidos para o plasma, sendo o restante destinado para descarte.

Dentre as câmaras de nebulização as principais são a ciclônica e a Sturman-Master.

Os nebulizadores e as câmaras de nebulização mais apropriados para a análise de suspensões, como no caso das suspensões de fertilizantes micronizados e nanosuspensões, incluem o nebulizador com ranhura em V e a câmara Sturman-Master.

O nebulizador com ranhura em V é um tipo de nebulizador pneumático capaz de suportar amostras contendo altos de teor de sólidos dissolvidos. Nesse tipo de nebulizador o aerossol é formado a partir do bombeamento da amostra por ação de uma bomba peristáltica através do tubo de entrada do nebulizador, a qual passa por um orifício fino e escorre por um sulco em formato de V até um orifício, abaixo, por onde sai um fluxo de gás argônio. O contato da amostra com o fluxo de argônio forma um fino aerossol introduzido na câmara de nebulização Sturman-Master.

A câmara Sturman-Master é uma câmara do tipo duplo passo, pois o aerossol é forçado a passar pela câmara e atingir a extremidade de um tubo cilíndrico, posicionado na vertical, para que possa ser conduzido ao plasma. Além do mecanismo de dupla passagem, a superfície do interior da câmara é rugosa especificamente para reter as gotículas maiores proveniente do aerossol que ao entrarem em contato com a superfície condensam e são direcionadas para o dreno ^[60]. Esses dois mecanismos garantem que apenas o aerossol com pequenas partículas seja direcionado ao plasma evitando perturbações da sua estabilidade.

O nebulizador OneNeb, o qual incorpora a tecnologia Flow Blurring[®], tem um princípio de formação de aerossol diferente dos

nebulizadores pneumáticos, que consiste na formação da mistura líquido-gás, por uma geometria específica desse nebulizador (Figura 3.2), na qual a amostra líquida introduzida no nebulizador por ação de uma bomba peristáltica entra em contato diretamente com o fluxo de gás, na posição H, formando um fino aerossol na região D.

Esse aerossol formado possui as vantagens de ser mais homogêneo e com gotículas mais finas, na ordem de micrômetros e nanômetros; ser monodisperso e reprodutível, o que faz com que o OneNeb possua um desempenho analítico superior aos nebulizadores pneumáticos [77], resultando em melhor sensibilidade, precisão e acurácia [78].

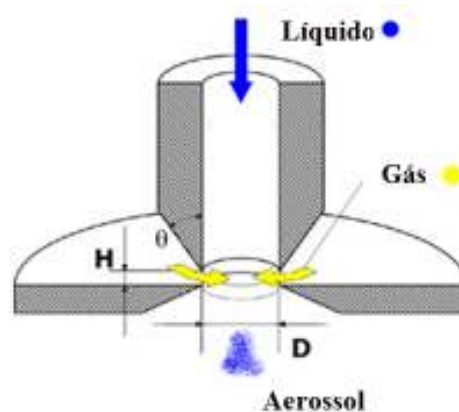


FIGURA 3.2 - Esquema de formação do aerossol pela tecnologia Flow Blurring.

A função da câmara ciclônica, utilizada neste trabalho associado ao OneNeb, é fazer a separação das gotículas menores e maiores pelo uso da força centrífuga, a qual gera um ciclone no interior da câmara, permitindo que somente as gotículas menores atinjam o plasma, sendo as gotículas maiores descartadas. A utilização desse tipo de câmara possibilita um aumento de sensibilidade de 50% [60]. Esse tipo de câmara está disponível em duas configurações a de simples passo e a de duplo passo que além da força centrífuga empregada para impedir a passagem das gotículas maiores faz

com que o aerossol atinja a extremidade de um tubo vertical que conduz a amostra até o plasma, dificultando ainda mais a passagem dessas gotículas de maior tamanho.

3.11 - PREPARO DE AMOSTRAS DE TECIDO VEGETAL

O preparo de amostras é uma das etapas mais crítica e que mais consome tempo no processo de análise química. Portanto, é importante planejar e escolher adequadamente o melhor procedimento de preparo considerando os analitos a serem determinados, a minimização das etapas de manipulação a fim de evitar perdas ou contaminação das amostras, o menor consumo de reagentes, a obtenção de limites de detecção e quantificação satisfatórios ao ensaio e se o preparo é fácil, rápido, barato e preciso.

A determinação de micro e macronutrientes nos tecidos vegetais constitui uma das principais ferramentas para avaliar o estado nutricional das plantas a fim de se adotar medidas assertivas quanto a adubação. Essa avaliação é normalmente realizada nas folhas, visto que essa reflete melhor a questão da nutrição da planta, como a deficiência ou o excesso de nutrientes [79].

Há vários métodos utilizados para a análise de micro e macronutrientes em plantas, porém, em geral, tem-se empregado os métodos espectrométricos, com exceção da determinação do nitrogênio. Todos os resultados são referentes ao teor de cada elemento expressos em função da massa seca dos tecidos foliares. Portanto, para a realização dessas determinações é necessário preparar a amostra, que consiste na sua mineralização.

Esse preparo pode ser feito de duas maneiras, via seca, que se baseia na calcinação da amostra em forno mufla a 500 - 550 °C com posterior solubilização das cinzas em soluções diluídas ácidas ou alcalinas, ou por via

úmida, na qual emprega-se digestão em meio ácido. Esse tipo de preparo utiliza agentes oxidantes, tais como ácidos e peróxidos de hidrogênio, sendo que a digestão pode ocorrer de duas maneiras, em sistema aberto, por meio de chapa aquecedora ou bloco digestor, ou por digestão em sistema fechado em forno por radiação micro-ondas.

Dependendo do que se deseja analisar a digestão por micro-ondas é mais conveniente, pois pode-se conseguir condições mais enérgicas para a mineralização da amostra além de minimizar perdas de analitos voláteis e possíveis contaminações.

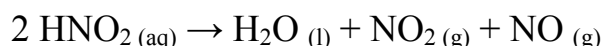
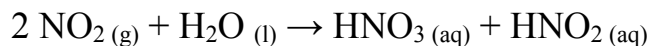
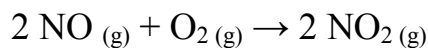
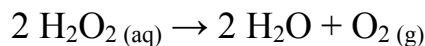
Com a digestão via úmida podem-se determinar os seguintes elementos N, P, K, Ca, S, Mg, Cu, Fe, Mn, Zn, Al, Na, Cr, Ni, V, Pb, Cd, Co e Mo e no caso de utilizar-se digestão em sistema fechado pode-se determinar adicionalmente elementos como o Sb, As, B, Hg, Se e os halogênios, os quais podem ser perdidos parcialmente ou completamente por volatilização ^[79].

O ácido, convencionalmente, empregado na digestão assistida por radiação micro-ondas é o ácido nítrico, devido a sua simples manipulação, facilidade de purificação e pela eficiente oxidação de compostos orgânicos em amostras biológicas ^[80], tais como tecidos animais e vegetais, e no caso das determinações serem conduzidas em ICP - MS, o ácido nítrico não é uma fonte de interferências espectrais.

O emprego desse ácido pode ser tanto na forma concentrada quanto diluída em digestões em sistema fechado.

A utilização do ácido nítrico concentrado produz uma série de compostos gasosos pela decomposição térmica e reação com o oxigênio, sendo que o principal produto é o NO₂, que contribuem para o aumento da pressão do sistema e pouco contribuem para o aumento efetivo da temperatura ^[80]. No caso, do ácido nítrico diluído o principal produto proveniente da oxidação da matéria orgânica é o NO ^[81], que na presença de

oxigênio se transforma em NO₂, e em meio aquoso forma novamente o ácido nítrico e o ácido nitroso mantendo esse equilíbrio dinâmico dentro do frasco fechado, conforme as reações abaixo:



O oxigênio utilizado na regeneração do ácido pode ser proveniente da sua adição na forma gasosa dentro do tubo de digestão ou pela adição de peróxido de hidrogênio ou ainda pela presença de ar no frasco de digestão.

A utilização de soluções de ácido diluído possui a vantagem de se reduzir a quantidade de reagentes empregado nas análises, obter-se melhores resultados do branco analítico e ambientalmente ser procedimento mais correto e mais amigável ^[82].

Nesse sentido, recentes estudos têm demonstrado que a utilização de soluções diluídas com a adição de peróxido de hidrogênio tem excelentes resultados em digestões, as quais possuem baixo percentual de carbono orgânico residual, que é um dos principais parâmetros utilizado para avaliar a eficiência das digestões de amostras orgânicas.

Conforme demonstrado por Bizzi et al. ^[82] no estudo de digestão de amostras biológicas utilizando soluções de ácido nítrico diluído e peróxido de hidrogênio, concluiu-se que é possível digerir eficientemente 500 mg de leite em pó e fígado bovino utilizando 1 mol L⁻¹ de ácido nítrico e 3 mL de H₂O₂ 30% v/v e 1,5 mol L⁻¹ de ácido nítrico e 2,5 mL de H₂O₂ 30% v/v, respectivamente, para determinações usando ICP OES e ICP-MS.

Em um estudo conduzido por Castro et al. ^[81] para a digestão de 250 mg de amostras de café em pó, visando medidas posteriores por ICP

OES, utilizou-se concentração de ácido nítrico superior a $3,5 \text{ mol L}^{-1}$ e 1,0 mL de H_2O_2 30% v/v comprovando que soluções de ácido nítrico diluído são usadas com sucesso para digestão de planta em forno de micro-ondas com frascos fechados. Em outro estudo, avaliou-se a acurácia em material de referência certificado, de farelo de milho e folhas de espinafre, quando soluções de ácido nítrico 2 mol L^{-1} e 1 mL de H_2O_2 30% v/v foram empregadas na digestão por micro-ondas das amostras, concluindo que materiais de plantas podem ser eficientemente digeridos nessas condições.

Em procedimentos oficiais utilizados rotineiramente nas análises de tecido vegetal, por digestão em forno de micro-ondas, tem-se empregado ácido nítrico 10 mol L^{-1} e 2,0 mL de H_2O_2 30% v/v para 250 mg de amostra ^[79]. Porém, conforme os estudos citados, pode ser conveniente a adoção de um método com a utilização de uma massa maior que 250 mg de amostra e um ácido mais diluído e com maior volume de peróxido de hidrogênio. Neste sentido esse trabalho utilizou um método de digestão com ácido nítrico 7 mol L^{-1} e 5,0 mL de peróxido de hidrogênio obtendo bons resultados e acurácia analítica ao analisar um material de referência certificado de folhas de macieira.

Capítulo 4 – MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 – MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho desenvolvido possui como objetivo geral avaliar o ganho de produtividade agrícola ao utilizar nanofertilizantes, porém para que isso seja possível o trabalho divide-se em três etapas quanto aos materiais e métodos correspondentes a 1) caracterização das nanosuspensões; 2) desenvolvimento de métodos analíticos para análise elementar usando ICP OES e MIP OES; 3) realização dos ensaios agronômicos, nos quais as nanosuspensões e outros fertilizantes comerciais foram aplicados em diferentes culturas e os resultados foram comparados.

Os materiais como reagentes, vidrarias e equipamentos utilizados na execução do método serão descritos, oportunamente, conforme a sua aplicação.

4.2 - CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS NANOSUSPENSÕES

4.2.1 – MEV - FEG

A análise de caracterização das nanosuspensões foi realizada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (MEV-FEG), no microscópio Inspect F50 da marca FEI, do LIEC – Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica do Departamento de Química da UFSCar.

Durante o processo de caracterização do material, primeiramente, objetivou-se determinar o melhor tempo de moagem em função do menor tamanho de partícula. Para isso, o procedimento seguido foi a retirada de uma amostra do fertilizante em intervalos de tempo de 1 h durante o processo de moagem, sendo as amostras caracterizadas por análise

de microscopia eletrônica de varredura para posterior contagem das partículas e determinação da distribuição do tamanho.

As amostras das nanosuspensões, *in natura*, foram fornecidas ao laboratório de caracterização que procedeu com a homogeneização, por agitação mecânica, retirada de uma gota da amostra e solubilização em 10 mL de água desionizada, em frascos apropriados e devidamente tampados, os quais foram submetidos ao tratamento com ultrassom, por 2 min, a fim de garantir que não houvesse agregação das partículas e as mesmas estivessem dispersas na água. Após o processo com o ultrassom, retirou-se uma gota da amostra e adicionou-se sobre as placas de silício, as quais foram submetidas a estufa a temperatura de 40 °C, para secagem, por um período de 15 min. Após a secagem as placas com as amostras foram colocadas sobre um suporte e introduzidas dentro do microscópio eletrônico para a análise.

As imagens do material geradas pela microscopia eletrônica de varredura, correspondente ao óxido de zinco, carbonato de manganês e carbonato de cálcio, foram avaliadas para determinação do tamanho de partícula utilizando-se o programa ImageJ, versão ImageJ 1.36b, da National Institutes of Health, EUA, no qual cada partícula foi medida individualmente a fim de produzir uma quantidade de dados suficientes para o tratamento estatístico, i.e. cerca de 600 medidas para cada amostra, quando possível.

Após a determinação do tamanho de partícula os resultados do tamanho de partícula gerados foram tratados estatística e graficamente utilizando os programas Excel versão 2013, da Microsoft, e o Minitab Realease 14.

A análise por MEV possibilitou a obtenção dos seguintes resultados: 1) imagens da estrutura morfológica dos materiais; 2) relação do tamanho de partícula por tempo de moagem; 3) distribuição do tamanho de partículas (d_{50} e d_{90}), ou seja, 50 e 90% das partículas estão distribuídas até valor ou faixa de tamanho de partícula, respectivamente.

4.2.2 – DETERMINAÇÃO DE DENSIDADE

Para a determinação da densidade o produto foi acondicionado em frasco de polietileno tampado e imerso em banho termostático para que a temperatura do produto atingisse a temperatura menor ou igual a 28 °C, medida com termômetro digital da marca Incoterm, modelo ST 600, conforme o procedimento padrão da empresa empregado nas análises de rotina das suspensões.

A análise de densidade foi realizada pela razão da medida da massa em um volume de 1 L de produto, medido com o auxílio de uma balança da marca Urano, modelo US 20/2 Pop Light e com o auxílio de uma proveta de vidro de 1 L, respectivamente.

4.2.3 – DETERMINAÇÃO DE pH

Após a medida da densidade, retirou-se uma amostra de 250 mL em frasco plástico para a determinação de pH realizada com um auxílio de um pHmetro da marca Tecnozon, modelo MPA 210, previamente calibrado com os padrões de pH 4,00; 7,00 e 10,0 da marca Specsol, com a imersão do eletrodo combinado de vidro, da marca Analion, diretamente no produto in natura. O produto foi analisado em temperatura ambiente, menor ou igual a 28 °C.

4.2.4 – DETERMINAÇÃO DE VISCOSIDADE

Após a medida de pH, a amostra de 250 mL foi submetida à determinação de viscosidade com um auxílio de um viscosímetro da marca Brookfield, modelo RVT, na qual a amostra é posicionada abaixo do

viscosímetro e um sensor de cisalhamento (Spindle), com classificação número 3, é imerso no produto. Em seguida, aplica-se uma rotação de 20 rpm por um período de 40 s para a estabilização da medida. Após a medida verifica-se o valor na escala do viscosímetro e o multiplica por um fator de 50 para obter-se a viscosidade na unidade de centipoise.

4.2.5 – CONDUTIVIDADE ELÉTRICA E ÍNDICE SALINO

Conforme a Instrução Normativa nº 3 do MAPA, a análise de condutividade elétrica deve ser feita para fertilizantes minerais destinados à hidroponia, tratamento de sementes e soluções para pronto uso, sendo que a determinação de índice salino deve ser feita para fertilizantes para tratamento de sementes, hidroponia ou fertirrigação.

Portanto, no caso das nanosuspensões, independente da aplicação que esses produtos terão, dois aspectos importantes foram considerados para a determinação da condutividade elétrica e do índice salino das nanosuspensões, 1) trata-se do desenvolvimento de produto, no qual é importante conhecer tais propriedades; 2) trata-se de um produto nanométrico, no qual propriedades como a condutividade elétrica e o índice salino possam ter sido drasticamente alteradas, devido ao pequeno tamanho da partícula.

Essas determinações foram feitas comparativamente às suspensões dos produtos micronizados, embora para alguns dos produtos micronizados essas análises não sejam exigidas pelo MAPA.

4.2.5.1 – CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

A condutividade elétrica é a capacidade de uma solução de conduzir corrente elétrica devido à presença de íons dissolvidos ^[71], sendo diretamente proporcional à concentração de sais em solução ^[72], expresso em miliSiemens por centímetro (mS cm^{-1}).

Para a determinação da condutividade elétrica utilizou-se um condutímetro da marca Tecnopon, modelo MCA 150, com o eletrodo de platina com constante da célula igual a 1, previamente verificado com uma solução de referência de condutividade de $146,9 \text{ mS cm}^{-1}$ da marca Specsol.

A medida da condutividade elétrica foi realizada imergindo o eletrodo em uma amostra de 250 mL do produto *in natura*, registrando-se o valor da medida indicado pelo condutímetro.

O produto foi analisado em temperatura ambiente, menor ou igual a $28 \text{ }^\circ\text{C}$, pois o condutímetro dispõe de termopar não necessitando deixar a amostra em banho termostático a temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ para a medida.

4.2.5.2 – ÍNDICE SALINO

O índice salino é a medida da tendência de um determinado fertilizante, em aumentar a pressão osmótica da solução do solo ^[83], em comparação com o nitrato de sódio ^[71]. A medida é feita por comparação direta da condutividade elétrica da massa de 1 g da amostra em 100 mL de água desionizada com uma solução de nitrato de sódio 10 g L^{-1} em água, ambas com unidades em mS cm^{-1} , que arbitrariamente tem índice adimensional 1 e equivale a 100 % de salinidade.

O valor do índice salino é obtido pela razão da condutividade elétrica do fertilizante pela condutividade elétrica da solução de nitrato de sódio multiplicado por 100 e o resultado expresso em percentagem.

4.2.6 – TESTE ACELERADO DE ENVELHECIMENTO

Para o desenvolvimento deste trabalho o método de envelhecimento acelerado adotado foi feito a temperatura de 40 °C por 3 meses em câmara de aquecimento, da marca Splabor, modelo, SP-101/290, com um volume de 250 mL para cada amostra das nanosuspensões de cálcio, zinco e manganês.

A temperatura escolhida tem-se mostrado adequada para os produtos da linha comercial da empresa, já que o comportamento físico-químico dos produtos acondicionados a 40 °C possui uma boa proximidade daqueles acondicionados sob temperatura ambiente, constatação feita ao longo de vários anos de análises e comparações dos produtos nessas duas condições.

As amostras provenientes do teste de envelhecimento foram submetidas, mensalmente, a análises físico-químicas como, densidade, pH, viscosidade e análises sensorial como, aspecto, cor, fluidez, presença de precipitado e formação de sinérese, ou seja, a expulsão gradativa da água da suspensão decorrente de interações sob alta temperatura e ao tempo de incubação.

4.3 – ANÁLISE QUÍMICA DE FERTILIZANTES E VEGETAL

4.3.1 – PREPARO DE AMOSTRAS

4.3.1.1 – FERTILIZANTES – DETERMINAÇÃO DE Ca, Mn E Zn

Para controle de qualidade foram analisados, no ICP OES, os fertilizantes convencionais, sulfato de zinco, sulfato de manganês e cloreto cálcio; os fertilizantes comerciais da empresa correspondentes às suspensões micronizadas, Cal Comercial, Zinco Comercial e Manganês Comercial; e as suspensões nanométricas, Cal Nano, Zinco Nano e Manganês Nano.

Para finalidade do estudo as nanosuspensões foram analisadas comparativamente no ICP OES e no MIP OES por dois processos de digestão 1) digestão conforme o método oficial e 2) sem digestão, na qual efetuou-se uma simples diluição da amostra para a leitura.

As amostras de fertilizantes foram preparadas conforme os métodos oficiais descritos pela Instrução Normativa 03 de 26 de janeiro de 2015 ^[72], na qual para a análise do sulfato de zinco, sulfato de manganês e cloreto de cálcio empregou-se o procedimento dos fertilizantes solúvel em água e para análise das suspensões micronizadas e nanométricas empregou-se o procedimento de determinação de teor total.

Quando um fertilizante é solúvel em água, sólido ou líquido, o seu preparo é simplesmente a diluição em água na proporção de 1:100 v/v. Portanto, pesou-se, em triplicata, uma massa de 2,5 g em balança analítica, da marca Toledo e modelo AR2140, em béquer de 100 mL e transferiu-se, quantitativamente, essa massa para um balão volumétrico de 250 mL,

completando-se o volume do balão volumétrico com água desionizada e homogeneizando a solução para posterior retirada de uma alíquota e análise.

No caso das suspensões, pesou-se, em triplicata, uma massa da amostra de 0,5 g, utilizando balança analítica, da marca Toledo e modelo AR 2140, em béquer de 100 mL e adicionou-se 10 mL de ácido clorídrico p.a, da marca Merck. Cobriu-se o béquer com vidro relógio colocando-o em chapa de aquecimento, da marca Jung, a temperatura branda, até quase a secura. Em seguida, retirou-se o béquer da chapa, deixou esfriar e adicionou-se 20 mL de uma solução de HCl (1+5 v/v). Retornou-se a amostra na chapa por mais 15 min sob temperatura branda. Após a retirada da amostra da chapa e resfriamento, essa foi transferida quantitativamente para um balão de 250 mL e o volume completado com água desionizada. Homogeneizou-se a solução para posterior retirada de uma alíquota e análise. Nos dois casos, uma prova em branco também foi conduzida conforme o procedimento.

Para a análise direta das nanosuspensões pesou-se, em triplicata, uma massa de 0,100 g para um balão volumétrico de 100 mL, transferindo-se quantitativamente a massa e ajustou-se o volume do balão com água desionizada para posterior retirada de uma alíquota de 2 mL para balão volumétrico de 50 mL, completado com água desionizada, e análise.

4.3.1.2 – NANOSUSPENSÕES – DETERMINAÇÃO DE Cd, Cr, Pb, As e Hg

Para controle de qualidade, as amostras das nanosuspensões foram preparadas para a determinação de cádmio, crômio, chumbo pesando-se uma massa de 1 g, em triplicata, em béquer de 200 mL. Em seguida, adicionou-se 15 mL de ácido nítrico concentrado p.a, e 5 mL de ácido clorídrico concentrado p.a, ambos da marca Merck. Cobriu-se a amostra com vidro de relógio e a colocou sob aquecimento à temperatura de 95 °C, em

chapa aquecedora, marca Jung, até o desaparecimento dos vapores castanhos, proveniente da reação do ácido nítrico com o ácido clorídrico. Após a digestão cessou-se o aquecimento, aguardou-se o resfriamento das amostras e procedeu-se a filtração das amostras, em papel de filtro faixa branca, marca Química Moderna, diretamente para balão volumétrico de 100 mL, os quais tiveram os volumes ajustados com água desionizada. Repetiu-se esse mesmo procedimento para dez brancos.

Para as determinações de arsênio e mercúrio utilizaram-se as estratégias de geração de hidretos e geração de vapor frio, respectivamente. Repetiu-se esse mesmo procedimento para dez brancos.

Todas as análises foram conduzidas conforme procedimento oficial do MAPA, sendo analisadas apenas por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

4.3.1.3 – AMOSTRA DE TECIDO VEGETAL

As amostras de tecido vegetal foram constituídas pelas amostras de planta inteira e de folhas provenientes da cultura do milho com aplicação de zinco, que consistiu de seis tratamentos; 1) testemunha ou controle, 2) aplicação do sulfato de zinco ($7,7 \text{ mg planta}^{-1}$), 3) Zinco Comercial ($7,7 \text{ mg planta}^{-1}$), 4) Zinco Nano ($7,7 \text{ mg planta}^{-1}$), 5) Zinco Nano ($3,85 \text{ mg planta}^{-1}$), 6) Zinco Nano ($1,54 \text{ mg planta}^{-1}$). A análise da planta inteira foi realizada usando ICP OES e MIP OES. No entanto, a análise das folhas foi feita apenas no ICP OES com a finalidade de comparação entre o estado nutricional da cultura para os diferentes tratamentos.

Foram realizados dois tipos de amostragem, 1) planta inteira (parte aérea), com quatro plantas coletadas aleatoriamente, ou seja, 2 plantas por tratamento e 2 plantas por bloco de repetição, cortadas rente à superfície do solo correspondendo a um total de 16 plantas por tratamento, nas quais 4

plantas foram escolhidas aleatoriamente para compor uma única amostra por tratamento; 2) amostra foliar composta pela sexta folha com quatro repetições por parcela, na qual escolheram-se, aleatoriamente, três repetições para análises.

Os materiais coletados foram enxaguados em água desionizada e colocados em estufa com circulação forçada de ar a 65 °C por 72 h para a obtenção da massa seca. Posteriormente, as amostras foram moídas com o auxílio de um moinho do tipo Wiley (malha 20 mesh).

As amostras foram submetidas ao processo de digestão com emprego de ácido nítrico diluído e peróxido de hidrogênio. Atualmente, vários estudos estão sendo efetuados no sentido de reduzir a quantidade de reagentes e empregar reagentes diluídos nos processos de digestão, pois esses para fins analíticos geram melhores brancos analíticos e ambientalmente são procedimentos mais corretos e mais amigáveis [82]. Nesse sentido utilizou-se um procedimento de digestão com 7 mol L⁻¹ de ácido nítrico e 5,0 mL de peróxido de hidrogênio.

As amostras de tecido foliar da planta inteira e das folhas, previamente moídas e acondicionadas em frascos plásticos PET, foram amostradas homogeneizando mecanicamente a amostra com o auxílio de uma espátula e vertendo-se sucessivas vezes o frasco a 180° a fim de minimizar segregação do material pela diferença de granulometria e tornar a amostra mais homogênea possível ao ser coletada a massa.

Pesou-se, em triplicata, em balança analítica, uma massa de aproximadamente 0,5 g de amostra e transferiu-se para frascos reacionais de TFM-PTFE. Em seguida, adicionou-se, com o auxílio de uma micropipeta 5,0 mL de ácido nítrico sub-destilado, com concentração de 7 mol L⁻¹, e 5,0 mL de peróxido de hidrogênio 30%, ambos da marca Synth.

Os frascos foram fechados e submetidos à digestão em forno com radiação micro-ondas, Speedwave Four, Berghof GmbH, Eningen,

Alemanha, equipado com 12 tubos de TFM-PTFE (40 mL, 230 °C e 40 bar). Sendo que a pressão e a temperatura foram monitoradas em cada frasco reacional durante a digestão.

O seguinte programa de aquecimento foi aplicado: (i) temperatura ambiente até 120 °C com rampa de aquecimento de 5 min, (ii) temperatura de 120 °C por 5 min, (iii) temperatura até 160 °C com rampa de aquecimento de 5 min, (iv) temperatura de 160 °C por 5 min, (v) temperatura até 200 °C com rampa de aquecimento de 5 min, (vi) temperatura de 200 °C por 5 min, (vii) etapa de resfriamento de 3 min.

Após a etapa de resfriamento, as amostras digeridas foram transferidas, quantitativamente, com sucessivas lavagens do frasco reacional, com pequenas porções de água desionizada para tubo Falcon de 50 mL, no qual o volume final foi ajustado com água desionizada para 50 mL. Efetuou-se o mesmo procedimento para 10 brancos e para o material de referência certificado, folhas de macieira (NIST 1515).

Os macronutrientes (P, K, Ca, Mg e S) e micronutrientes (B, Cu, Fe, Mn, Mo, Co e Zn) foram determinados nos digeridos.

4.3.2 - ESPECTRÔMETRO DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO E COM PLASMA GERADO POR MICRO-ONDAS

As determinações de cálcio, manganês e zinco nas nanosuspensões digeridas e sem digestão, micro e macronutrientes da planta inteira foram efetuadas por ICP OES com configuração radial, modelo 715 ES, da marca Varian disponível no laboratório da Agrichem, e também por MIP OES com configuração axial, modelo 4200, da marca Agilent, disponível na Embrapa Pecuária Sudeste, em São Carlos. Para ambas as

análises utilizaram-se os mesmos digeridos. As análises de folha foram conduzidas apenas no ICP OES.

4.3.2.1 - ANÁLISE DE NANOSUSPENSÕES COM DIGESTÃO E SEM DIGESTÃO

A determinação de Ca, Mn e Zn nas nanosuspensões com e sem digestão foram conduzidas em ICP OES com câmara de nebulização Sturman-Master, nebulizador com ranhura em V e tocha de quartzo com tubo central de 2 mm de diâmetro. Também conduziu-se a determinação de As, Cd, Cr, Hg e Pb no ICP OES, não para fins comparativos, mas apenas para controle de qualidade das nanosuspensões. Nesse caso, utilizou-se uma câmara de nebulização ciclônica e um nebulizador concêntrico. No MIP OES o sistema de introdução de amostra utilizado para a análise das nanosuspensões com e sem digestão foi a câmara ciclônica, nebulizador OneNeb[®] e tocha de quartzo.

As condições de operação dos equipamentos estão descritas nas tabelas 4.1 a 4.3.

TABELA 4.1 - Parâmetros operacionais para determinação de Ca, Mn e Zn nas nanosuspensões com digestão e sem digestão por ICP OES

Parâmetros	Ca	Mn	Zn
Gerador de rádio frequência (MHz)	40	40	40
Potência aplicada (kW)	1,20	1,10	1,20
Vazão do gás do plasma (L min ⁻¹)	15,0	15,0	15,0
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	1,50	1,50	1,50
Pressão de nebulização (kPa)	170	190	190
Vazão de introdução da amostra (mL min ⁻¹)	1,0	1,0	1,0
Tempo de estabilização (s)	15	15	15
Tempo de leitura (s)	5	5	5
Replicatas	2	2	2
Linhas de emissão (nm)	317,933	294,921	213,857
Tempo de limpeza (s)	10	10	10

Para a análise das suspensões utilizaram-se soluções de calibração monoelementares, pois os procedimentos foram otimizados especificamente para cada elemento.

TABELA 4.2 - Parâmetros operacionais para determinação de As, Cd, Cr, Hg e Pb nas nanosuspensões por ICP OES

Parâmetros	As	Hg	Cd, Cr e Pb
Gerador de rádio frequência (MHz)	40	40	40
Potência aplicada (kW)	1,30	1,30	1,30
Vazão do gás do plasma (L min ⁻¹)	15,0	15,0	15,0
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	1,50	1,50	1,50
Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹)	140	140	180
Vazão da amostra (mL min ⁻¹)	6 a 8	6 a 8	-----
Vazão do ácido (mL min ⁻¹)	0,5 a 1,2	0,5 a 1,2	-----
Vazão da solução redutora (mL min ⁻¹)	1 a 2	1 a 2	-----
Tempo de estabilização (s)	20	15	15
Tempo de leitura (s)	30	30	15
Replicatas	3	2	2
Linhas de emissão (nm)	228,812	253,652	226,502 267,716 217,000
Tempo de limpeza (s)	30	30	10

As soluções de calibração empregada correspondem a soluções multielementares de Cd, Cr e Pb, nas concentrações de 0,1; 0,2; 0,3 e 0,4 mg L⁻¹.

Para a determinação de arsênio e de mercúrio empregou-se um acessório, VGA 77, da marca Agilent, para a geração de hidretos e vapor frio, e soluções de calibração contendo 0,1; 0,2; 0,3 e 0,4 mg L⁻¹.

TABELA 4.3 - Parâmetros operacionais para determinação de Ca, Mn e Zn nas nanosuspensões com digestão e sem digestão por MIP OES

Parâmetros		Ca, Mn e Zn	
Frequência do Magnetron (MHz)		2450	
Potência aplicada (kW)		1,0	
Câmara de nebulização		Ciclônica	
Nebulizador		OneNeb	
Vazão de introdução da amostra (mL min ⁻¹)		2	
Tempo de estabilização (s)		15	
Tempo de leitura (s)		15	
Replicatas		3	
Tempo de limpeza (s)		30	

Analito	Linha de emissão	Posição de visualização	Vazão do nebulizador (L min ⁻¹)
Ca	317,933	20	0,5
Mn	293,931	10	0,5
Zn	206,200	0	0,3

Argônio (99,996%, Air Liquid) foi empregado para a geração do plasma em ICP OES e no caso do MIP OES o nitrogênio utilizado para gerar o plasma foi extraído diretamente da atmosfera usando um gerador de nitrogênio, modelo 4107, da Agilent.

No MIP OES a otimização da vazão do nebulizador e a posição de visualização foram realizadas automaticamente pelo equipamento, selecionando a função *optimize* e utilizando a primeira solução analítica de calibração.

As soluções analíticas utilizadas para a determinação das nanosuspensões, com digestão e sem digestão, dos elementos Ca, Mn e Zn foram 5, 10, 15 e 20 mg L⁻¹; 3, 6, 9 e 12 mg L⁻¹ e 10, 20, 30 e 40 mg L⁻¹, respectivamente.

4.3.2.2 - DETERMINAÇÃO DE MACRO E MICRONUTRIENTES EM TECIDO VEGETAL

A determinação de P, K, Ca, Mg, S, B, Cu, Fe, Mn, Mo, Co, Si e Zn, da planta inteira e do material de referência certificado, folhas de macieira, NIST 1515, foi conduzida usando ICP OES com câmara ciclônica e nebulizador concêntrico e também usando MIP OES com câmara ciclônica e nebulizador OneNeb. As condições de operação dos dois equipamentos e os comprimentos de onda utilizados para as determinações dos analitos estão listadas nas Tabelas 4.4 e 4.5. As análises de folhas foram feitas apenas no ICP OES nas mesmas condições que a planta inteira e o CRM.

TABELA 4.4 - Parâmetros operacionais para determinação de micro e macronutrientes na planta inteira, folhas de milho e CRM por ICP OES

Parâmetros	ICP OES
Gerador de rádio frequência (MHz)	40
Potência aplicada (kW)	1,30
Vazão do gás do plasma (L min ⁻¹)	15,0
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	1,50
Pressão de nebulização (kPa)	170
Câmara de nebulização	Ciclônica
Nebulizador	Concêntrico – Seaspray
Configuração	Radial
Vazão de introdução da amostra (mL min ⁻¹)	1,0
Tempo de estabilização (s)	15
Tempo de leitura (s)	5
Replicatas	2
Tempo de limpeza (s)	10
Analito	Linha de Emissão (nm)
P (I)	213,618
K (I)	766,491
Ca (II)	317,933
Mg (II)	279,553
S (I)	181,972
B (I)	249,678
Cu (I)	327,395
Fe (II)	238,204
Mn (II)	293,931
Mo (II)	202,032
Co (II)	228,615
Zn (I)	213,857
Si (I)	288,158

I: Linha Atômica, II: Linha Iônica

TABELA 4.5 - Parâmetros operacionais para determinação de micro e macronutrientes na planta inteira, folhas de milho e CRM por MIP OES

Parâmetros		MIP OES	
Frequência do Magnetron (MHz)		2450	
Potência aplicada (kW)		1,0	
Câmara de nebulização		Ciclônica	
Nebulizador		OneNeb	
Vazão de introdução da amostra (mL min ⁻¹)		2	
Configuração		Axial	
Tempo de estabilização (s)		15	
Tempo de leitura (s)		15	
Replicatas		3	
Tempo de limpeza (s)		30	
Analito	Linha de emissão (nm)	Posição de Visualização	Vazão do nebulizador (L min ⁻¹)
P (I)	214,915	-10	0,65
K (I)	766,491	10	1
Ca (II)	396,847	0	0,8
Mg (II)	279,553	10	0,6
S (I)	182,562	0	0,7
B (I)	249,772	0	0,55
Cu (I)	324,754	-10	0,85
Fe (II)	259,940	0	0,6
Mn (II)	257,610	0	0,65
Mo (I)	379,825	-10	1
Co (I)	350,228	-10	0,85
Zn (I)	213,857	0	0,65

I: Linha Atômica, II: Linha Iônica

As soluções analíticas utilizadas para P, K, Ca, Mg, S e Si continham 5,0; 10,0; 25,0; 50,0 e 75,0 mg L⁻¹; para B, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn e Co continham 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 2,0; 3,0 e 4,0 mg L⁻¹.

4.4 –DESCONTAMINAÇÃO DO MATERIAL

Todas as vidrarias empregadas nas análises foram lavadas previamente com uma solução de detergente neutro 2% v/v enxaguadas com água desionizada e colocadas em banho de detergente por 2 h. Em seguida, foram enxaguadas com água desionizada e colocadas em banho de ácido nítrico 10% v/v, por um período de 2 h para descontaminação. Após a descontaminação, as vidrarias foram enxaguadas com água desionizada e secas para posterior uso.

4.5 – TRATAMENTO DOS RESÍDUOS

Todo resíduo gerado decorrente do estudo foi incorporado ao resíduo do processo produtivo sendo o tratamento realizado na Estação de Tratamento de Efluentes da própria empresa.

4.6 – PROCEDIMENTOS AGRONÔMICOS

4.6.1 – EFEITO DAS APLICAÇÕES DOS NUTRIENTES CÁLCIO E ZINCO NA CULTURA DA ALFACE

O trabalho foi realizado em casa-de-vegetação no Departamento de Fitopatologia (UFLA), localizada no município de Lavras-MG, nos meses de maio a julho de 2015, com a cultura da alface, cultivar Crespa.

Foram realizados dois estudos com a aplicação foliar, individualmente, do cálcio e do zinco em alface em sistema de solução nutritiva, conforme Figura 4.1.



FIGURA 4.1 - Sistema de solução nutritiva.

Cada experimento foi conduzido em esquema fatorial $2 \times 3 \times 5$, constituído de três repetições, cinco tratamentos e duas concentrações de zinco e duas concentrações de cálcio na solução nutritiva (20% e 50% da força iônica), conforme as Tabelas 4.6 e 4.7.

A parcela experimental foi constituída por três plantas em vasos individuais com capacidade para 1,7 L, totalizando 90 vasos. Foi utilizada solução nutritiva proposta por Hoagland & Arnon (1950), em duas concentrações do nutriente em estudo (20% e 50%). Não se utilizou uma solução a 0%, pois a ausência do nutriente poderia ocasionar a morte das plantas.

As mudas foram colocadas em solução de adaptação a 20% de força iônica por 4 dias. Posteriormente, foram transferidas para solução a 50% de força iônica por 5 dias e, finalmente, para solução definitiva de cultivo a 100% de força iônica. A solução nutritiva foi trocada entre a primeira e a segunda coletas.

A aplicação dos tratamentos (Tabelas 4.6 e 4.7) foi realizada 5 dias após o transplante das mudas, com uso de pulverizador manual, em máxima pressão, gastando-se 5,5 mL de calda por planta. Para evitar a ocorrência de deriva, ou seja, a dispersão do fertilizante pulverizado através do ar, foi utilizada uma cortina plástica, ao redor de cada parcela, no

momento da aplicação. As coletas foram realizadas aos 10, 15 e 20 dias após transplante (DAT). Após cada coleta, as plantas foram lavadas em água desionizada para retirada do excesso do zinco e cálcio não absorvido.

Para cada tratamento, foram realizadas amostragens destrutivas por parcela para análise de massa fresca de parte aérea. Em seguida, as amostras foram acondicionadas em sacos de papel e mantidas em estufa, com ventilação forçada por 72 h sob temperatura de 65 °C para quantificação de massa seca. As amostras foram encaminhadas para laboratório para determinação da concentração de nutrientes através de análises de tecidos da parte aérea.

Os dados foram submetidos à análise de variância, sendo as médias comparadas pelo teste de Scott-Knott, ao nível de 5% de probabilidade.

TABELA 4.6 - Relação de produtos e doses de aplicação de cálcio para a cultura de alface.

Produto/Tratamento	Dose por tratamento (mg planta⁻¹)	Conc. de Ca no produto % (m/m)	Conc. de Ca no produto % (m/v)
Testemunha	-----	-----	-----
CaCl ₂	200	27	-----
Cálcio comercial	200	25	43,5
Cálcio Nano	200	25	43,5
Cálcio Nano	100	25	43,5

TABELA 4.7 - Relação de produtos e doses de aplicação de zinco para a cultura da alface

Produto/Tratamento	Dose por tratamento (mg planta⁻¹)	Conc. de Zn no produto % (m/m)	Conc. de Zn no produto % (m/v)
Testemunha	-----	-----	-----
ZnSO ₄	6,0	21	-----
Zinco comercial	6,0	50	100
Zinco Nano	6,0	50	110
Zinco Nano	3,0	50	110

4.6.2 – EFEITO DA APLICAÇÃO DO NUTRIENTE ZINCO NA CULTURA DO MILHO

O experimento foi instalado em área com histórico de 5 anos de produção de grãos, no município de Ibiá (Minas Gerais, Região do Alto Paranaíba, coordenadas: 19°29'11''S; 46°39'23'' W; altitude 975 m). A semeadura ocorreu no dia 7 de fevereiro de 2015, em sistema de plantio direto sucedendo a cultura da soja. O cultivar utilizado foi o híbrido simples de milho “Impacto Viptera” (Syngenta Seeds Ltda. São Paulo, SP).

A caracterização da fertilidade do solo foi realizada por meio de amostragens na camada superficial, até 20 cm de profundidade, analisadas pelo Laborsolo Laboratórios (Londrina-PR).

A adubação inicial, realizada junto com a operação de semeadura, consistiu de 200 kg ha⁻¹ de NPK 07-39-06. Foi aplicado como adubação de cobertura 150 kg ha⁻¹ de 35-00-12, contendo ureia com inibidores de volatilização. O manejo de plantas daninhas foi realizado com duas aplicações de herbicida, sendo 4 L ha⁻¹ de Atrazina (500 g triazina L⁻¹, pré-emergente) e 0,4 L ha⁻¹ de Callisto (480 g mesotriona L⁻¹, pós-

emergente). A precipitação pluvial estimada ao longo do ciclo foi de 852 mm, temperatura média de 21 °C de acordo com dados fornecidos pelo Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), Estação Automática de Araxá-MG.

Os tratamentos foram constituídos de três fontes de zinco com seis aplicações, conforme descritos na tabela 4.8.

TABELA 4.8 - Relação de produtos e doses de aplicação de zinco para a cultura do milho

Produto/Tratamento	Dose por tratamento (mg planta⁻¹)	Conc. de Zn no produto % (m/m)	Conc. de Zn no produto % (m/v)
Testemunha	-----	-----	-----
ZnSO ₄	7,7	21	-----
Zinco comercial	7,7	50	100
Zinco Nano	7,7	50	110
Zinco Nano	3,85	50	110
Zinco Nano	1,54	50	110

**Considerando extração de 45g ton⁻¹ de Zn com uma população de 70.000 planta ha⁻¹ e produtividade de 12 ton⁻¹ ha⁻¹.

A aplicação dos tratamentos foi realizada quando as plantas estavam no estágio vegetativo, com 4 folhas completamente desenvolvidas, no dia 1 de abril de 2015. Para tal, foi utilizado pulverizador costal motorizado à gasolina modelo Yamaha LS-937, operando em máxima pressão, com calda equivalente a 100 L ha⁻¹.

Cada parcela experimental foi constituída de 8 linhas de 5 m de comprimento, com espaçamento de 0,5 m entre linhas, totalizando 17,5 m² por parcela. A área escolhida para instalação do experimento apresentava população de plantas uniforme, que foi avaliada individualmente em cada parcela, gerando uma média de 54.720 plantas ha⁻¹.

No estágio fenológico de 8 folhas completas, 30 dias após aplicação dos tratamentos contendo zinco, foram realizados dois tipos de

amostragem: 1) planta inteira (parte aérea), com 4 plantas coletadas aleatoriamente nas linhas centrais de cada parcela, cortadas rentes à superfície do solo; 2) amostra foliar composta pela sexta folha (duas folhas acima da que foi aplicado os tratamentos contendo zinco), com 4 repetições por parcela. Os materiais coletados foram enxaguados em água desionizada e colocados em estufa com circulação forçada de ar, a 65 °C, até atingir massa constante. Posteriormente, as amostras foram moídas em moinho tipo Wiley (malha 20 mesh) e analisadas quanto à composição nutricional (macro e micronutrientes), por meio de digestão e medidas por ICP OES.

Quanto às amostras da planta inteira, das 16 plantas coletadas por tratamento foram escolhidas aleatoriamente 4 plantas correspondendo a uma única amostra por tratamento, as quais depois de moídas e digeridas foram analisadas em ICP OES e MIP OES.

A colheita foi realizada em 28 de agosto de 2015, com os grãos apresentando teor de água médio de 14% m/m. As espigas foram primeiramente coletadas e despalhadas manualmente. Em seguida, as espigas foram debulhadas em debulhador manual para avaliação da massa de 1000 sementes, por meio da pesagem de 8 repetições de 100 sementes (Regras para Análise de Sementes, 2009) e do rendimento final de grãos, com teor de água ajustado para 13% m/m.

O delineamento estatístico utilizado foi o de blocos ao acaso, com 4 repetições por tratamento.

Para a análise de produtividade foi realizado a MMS (massa de mil sementes) e avaliação e a quantidade de sacos.ha⁻¹.

Os dados foram submetidos a análise estatística de comparação das médias pelo teste de Tukey com níveis de significância de 5%.

4.6.3 - EFEITO DAS APLICAÇÕES DOS NUTRIENTES MANGANÊS E ZINCO NA CULTURA DA SOJA

O experimento com a cultura de soja foi realizado em área experimental na Fazenda Luiza, localizada no município da Lagoa da Confusão (TO), nos meses de junho a setembro de 2015.

Foram realizados dois ensaios experimentais, separados, com os nutrientes manganês e zinco, aplicado via folha. A cultivar de soja utilizada foi a ST820, plantada no dia 02/06/2015 e população de 511.000 plantas ha⁻¹. No dia 07/07/2015 foram realizadas as aplicações dos tratamentos.

Cada experimento foi conduzido em Delineamento de Blocos ao Acaso (DBC), com 5 tratamentos e 4 repetições. Os tratamentos, de cada experimento, estão descritos nas Tabelas 4.9 e 4.10. Cada parcela experimental foi constituída por 4 linhas de 1,5 m de comprimento e espaçamento de 0,45 m, totalizando uma área de 2,03 m². A aplicação dos tratamentos foi realizada no estágio V4, com uso de pulverizador manual, em máxima pressão e vazão de 100 L ha⁻¹. Para quantificar os teores dos nutrientes nas plantas foram realizadas as análises foliares. As coletas das plantas foram realizadas aos 15 e 60 dias após a aplicação. Após cada coleta, as plantas foram lavadas em água desionizada para retirada do excesso do manganês e zinco não absorvido. Para cada tratamento, foram realizadas amostragens destrutivas, no qual as amostras foram acondicionadas em sacos de papel e encaminhados para estufa, com ventilação forçada, onde permaneceram por 72 h, sob temperatura de 65 °C, para quantificação de massa seca. As amostras foram encaminhadas para o laboratório da Laborsolo, localizado no município de Londrina (PR).

Além dessas avaliações, realizou-se a análise da massa de 1000 sementes (MMS) e a produtividade em sacos ha⁻¹, de cada tratamento. A

análise química dos nutrientes no grão de soja foi efetuada a fim de avaliar o acúmulo de manganês e zinco nos respectivos tratamentos.

Os dados foram submetidos à análise de variância, sendo as médias comparadas pelo teste de Scott-Knott, ao nível de 5% de probabilidade.

TABELA 4.9 – Relação de produtos e doses de aplicação de manganês para a cultura da soja

Produto/Tratamento	Dose por tratamento (mg planta⁻¹)	Conc. de Mn no produto % (m/m)	Conc. de Mn no produto % (m/v)
Testemunha	-----	-----	-----
Sulfato de Manganês	0,29	31	-----
Manganês Comercial	0,29	27	50,5
Manganês Nano	0,29	25	42,3
Manganês Nano	0,145	25	42,3

**Considerando extração de 34 g Mn ton⁻¹ de grãos.

TABELA 4.10 – Relação de produtos e doses de aplicação de zinco para a cultura da soja

Produto/Tratamento	Dose por tratamento (mg planta⁻¹)	Conc. de Zn no produto % (m/m)	Conc. de Zn no produto % (m/v)
Testemunha	-----	-----	-----
Sulfato de Zinco	0,196	21	-----
Maxi Zinc	0,196	50	100
Maxi Zinc Nano	0,196	50	110
Maxi Zinc Nano	0,098	50	110

**Considerando extração de 43 g Zn ton⁻¹ de grãos.

Capítulo 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5 - CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS NANOSUSPENSÕES

As nanosuspensões foram caracterizadas por MEV e os resultados obtidos para cada tempo de moagem correspondem a: 1) imagens da estrutura morfológica dos materiais, 2) relação do tamanho de partícula por tempo de moagem e 3) distribuição do tamanho de partícula para 50 e 90% da população (d_{50} e d_{90}). As nanosuspensões também foram caracterizadas para densidade, pH, viscosidade, condutividade elétrica e índice salino.

Devido à grande quantidade de dados gerados por produtos nos diferentes tempos de moagem, as imagens de MEV e os demais parâmetros serão apresentados apenas para as amostras utilizadas nos estudos agronômicos.

Todos os tempos de moagem foram codificados por questão de confidencialidade dos resultados obtidos no estudo.

Todos os resultados foram submetidos à análise estatística de comparação das médias pelo teste de Tukey com níveis de significância de 5%.

5.1 – ZINCO NANO – AVALIAÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA EM RELAÇÃO AO TEMPO DE MOAGEM

A Tabela 5.1, apresenta todos os resultados no processo de avaliação das medidas em função do tempo de moagem, como d_{50} , d_{90} , mediana, média e coeficiente de correlação, sendo que o d_{50} e d_{90} foram obtidos por meio de cálculos da equação do gráfico da distribuição acumulada para cada tempo de moagem.

TABELA 5.1 - Resultados da distribuição d_{50} e d_{90} para o Zinco Nano extraídos da equação do gráfico, mediana, média e coeficiente de correlação

Tempo de moagem (h)	d_{50} (nm)	d_{90} (nm)	Mediana (nm)	Média (nm)	R^2
T1	-----	-----	-----	356,7	-----
T2	-----	-----	-----	310,0	-----
T3	-----	-----	-----	272,5	-----
T4	-----	-----	-----	271,4	-----
T5	-----	-----	-----	270,7	-----
T6	-----	-----	-----	260,8	-----
T7	-----	-----	-----	235,9	-----
T8	224,1	433,0	224,7	251,8 ^d	0,9875
T9	203,6	407,9	198,5	226,9 ^{bc}	0,9701
T10	210,7	404,3	213,5	229,8 ^c	0,9681
T11	180,8	372,9	183,2	195,7 ^a	0,9354
T12	184,6	387,7	183,5	201,7 ^a	0,9560
T13	186,3	383,7	188,0	205,2 ^a	0,9617
T14	190,6	385,9	187,2	209,0 ^{ab}	0,9579
T15	213,1	402,2	215,5	231,1 ^c	0,9649
T16	212,2	401,4	212,1	229,7 ^c	0,9626

Médias com mesma letra na coluna não diferem pelo teste Tukey ($p \leq 0,05$).

Os dados sobre o valor médio para as amostras de T1 a T7 foram fornecidos pelo laboratório de caracterização, portanto não foi possível aplicar análise estatística e gerar o gráfico dessas medidas para comparação com os demais resultados.

5.1.1 – PARÂMETROS DO PRODUTO ZINCO NANO UTILIZADO NOS ENSAIOS AGRONÔMICOS

O produto utilizado nos ensaios agronômicos foi produzido com um tempo de moagem T16 e os resultados da análise por MEV são apresentados nas Figuras 5.1 e 5.2, nas quais pode-se verificar, respectivamente, a morfologia do material com uma ampliação de 120.000 vezes e a ilustração de uma imagem utilizada no processo de contagem manual do tamanho das partículas.

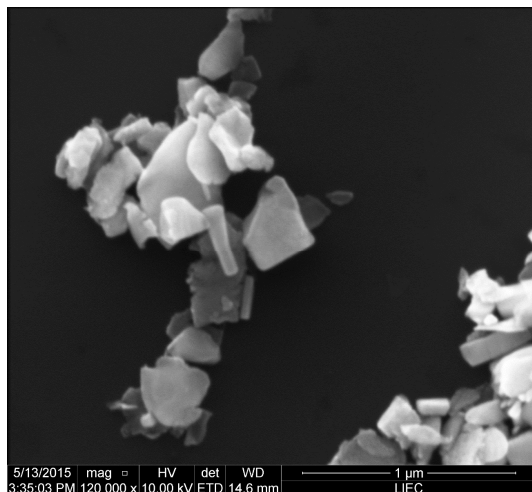


FIGURA 5.1 - Morfologia do Zinco Nano com ampliação de 120.000 vezes.

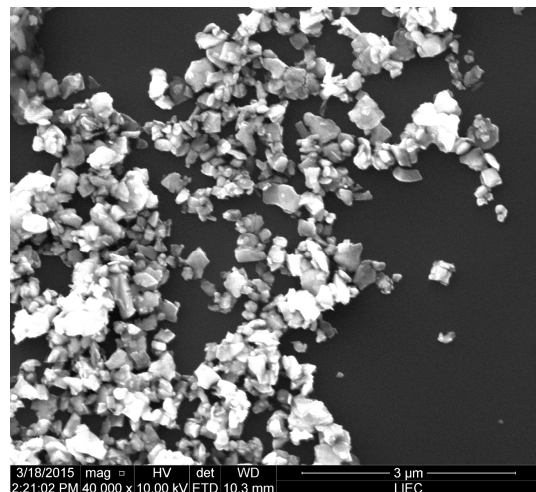


FIGURA 5.2 - Imagem do Zinco Nano com aproximação de 40.000 vezes utilizada para determinação do tamanho das partículas para T16.

TABELA 5.2 - Distribuição do tamanho de partícula do Zinco Nano para o tempo de moagem, T16

Intervalo tamanho de partículas (nm)	Tamanho de partículas (nm)	Contagem (unidade)	Frequência (%)	Frequência acumulada (%)
≤ 100	100	10	2	2
101 a 150	150	65	13	15
151 a 200	200	97	20	35
201 a 250	250	84	17	53
251 a 300	300	66	14	66
301 a 350	350	55	11	78
351 a 400	400	44	9	87
401 a 450	450	23	5	91
451 a 500	500	12	2	94
≥ 501	550	30	6	100
Soma		486	100	

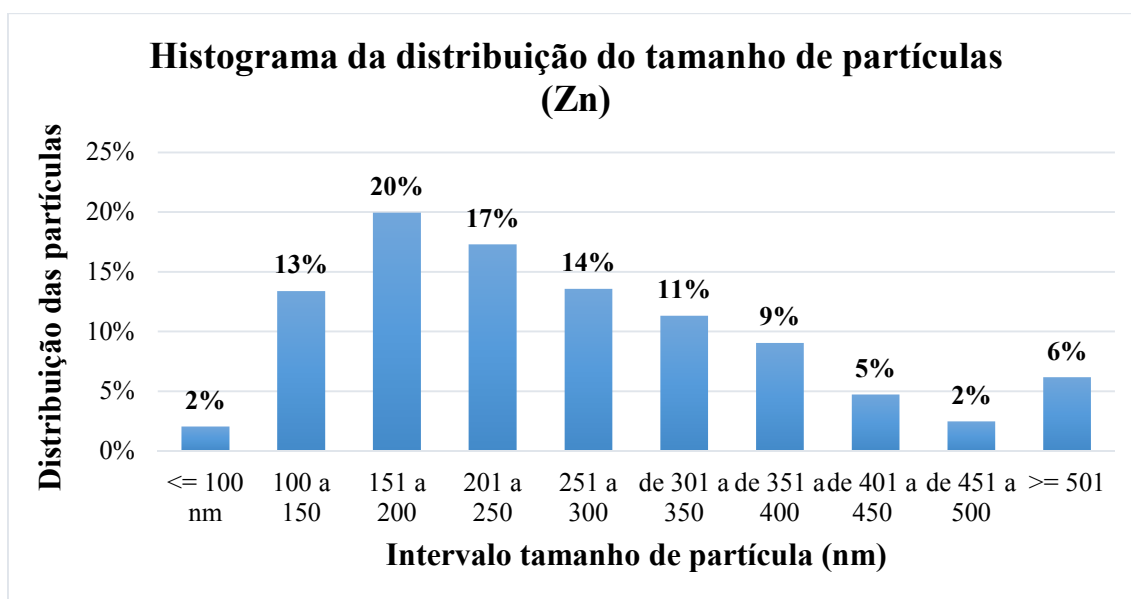


FIGURA 5.3 - Histograma da distribuição do tamanho de partículas do Zinco Nano.

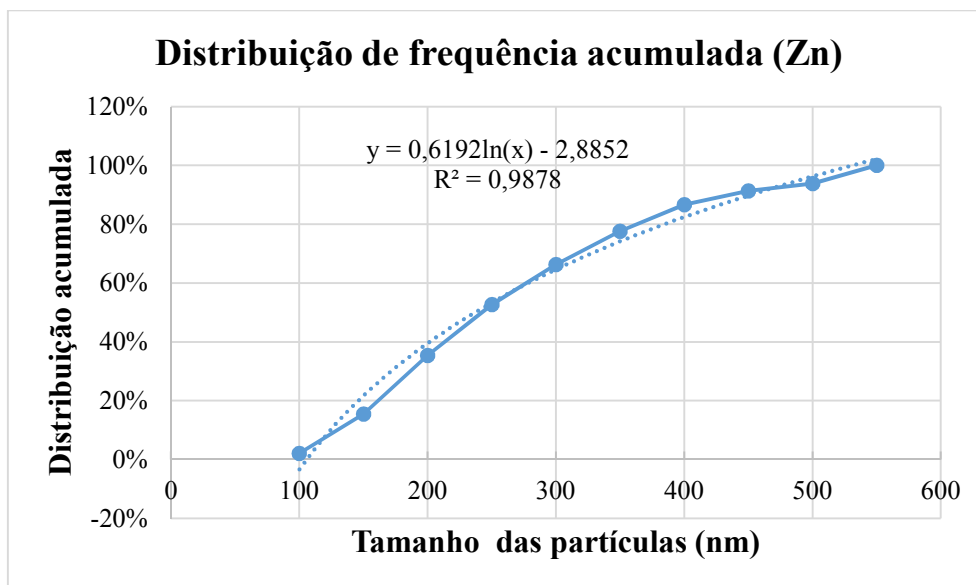


FIGURA 5.4 - Curva de distribuição de frequência acumulada do Zinco Nano.

TABELA 5.3 - Resultados estatísticos para o Zinco Nano: média, mediana, número de partículas desvio padrão, d_{50} e d_{90}

Parâmetro	
Média (nm)	267,7
Mediana (nm)	244,3
N (partículas)	486
Desvio padrão (nm)	122,6
d_{50} (nm)	236,8
d_{90} (nm)	451,7

A Tabela 5.4 apresenta parâmetros físico-químicos para o sulfato de zinco, Zinco Comercial e Zinco Nano aplicados nos ensaios agronômicos.

TABELA 5.4 - Parâmetros físico-químicos dos fertilizantes (Zn)

Parâmetros	Sulfato de Zinco	Zinco Comercial	Zinco Nano
Densidade (kg L ⁻¹)	Não aplicável	2,11	2,21
pH	Não aplicável	8,94	10,3
V ₂₀ (cp)	Não aplicável	2450	100
C.E (mS cm ⁻¹)*	Não aplicável	7,68	10,3
I.S (%)	35,3	1,06	0,0014
d ₅₀ (nm)	Não aplicável	840	236,8
d ₉₀ (nm)	Não aplicável	1893	451,7

*Medida direta da condutividade no produto *in natura*.

5.2 – MANGANÊS NANO - AVALIAÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA EM RELAÇÃO AO TEMPO DE MOAGEM

A Tabela 5.5 apresenta todos os resultados no processo de avaliação das medidas em função do tempo de moagem, como d₅₀, d₉₀, mediana, média, e coeficiente de correlação, sendo que o d₅₀ e d₉₀ foram obtidos por meio de cálculos da equação do gráfico da distribuição acumulada para cada tempo de moagem.

TABELA 5.5 - Resultados da distribuição d₅₀ e d₉₀ para o Manganês Nano extraídos da equação do gráfico, mediana, média e coeficiente de correlação

Tempo de moagem (h)	d ₅₀ (nm)	d ₉₀ (nm)	Mediana (nm)	Média (nm)	R ²
T4	280,9	546,8	303,7	333,4 ^c	0,9520
T6	217,6	438,3	224,0	249,7 ^a	0,9906
T7	245,4	477,6	247,2	287,9 ^b	0,9881
T8	262,5	502,8	268,4	307,5 ^b	0,9774
T9	**	**	**	**	**
T10	273,8	491,6	292,7	314,6 ^c	0,9326

Médias com mesma letra na coluna não diferem pelo teste Tukey (p≤0,05).

** Não foi possível efetuar o tratamento pela formação de um filme da amostra na foto. Não houve coleta de amostra para o tempo de moagem T5.

5.2.1 – PARÂMETROS DO MANGANÊS NANO UTILIZADO NOS ENSAIOS AGRONÔMICOS

O produto utilizado nos ensaios agronômicos foi produzido com um tempo de moagem T10 e os resultados da análise por MEV são apresentados nas Figuras 5.5 e 5.6, nas quais pode-se verificar, respectivamente, a morfologia do material com uma ampliação de 100.000 vezes e a ilustração de uma imagem utilizada no processo de contagem manual do tamanho das partículas.

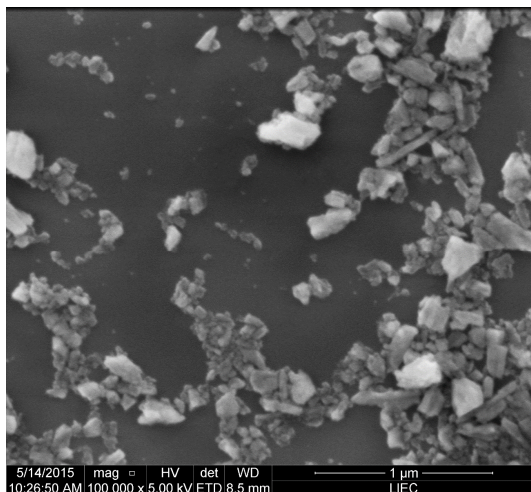


FIGURA 5.5 - Morfologia do Manganês Nano com ampliação de 100.000 vezes.

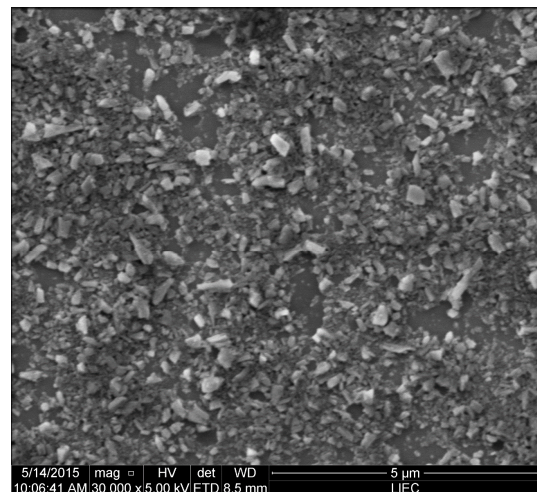


FIGURA 5.6 - Imagem do Manganês Nano com ampliação de 30.000 vezes utilizada para determinação do tamanho das partículas, para T10.

TABELA 5.6 - Distribuição do tamanho de partículas do Manganês Nano para o tempo de moagem, T10

Intervalo tamanho de partículas (nm)	Tamanho de partículas (nm)	Contagem (unidade)	Frequência (%)	Frequência acumulada (%)
≤ 100	100	118	17	17
101 a 150	150	169	25	42
151 a 200	200	146	22	64
201 a 250	250	97	14	78
251 a 300	300	59	9	87
301 a 350	350	25	4	91
351 a 400	400	32	5	95
401 a 450	450	9	1	97
451 a 500	500	12	2	99
≥ 501	550	10	1	100
Soma		677	100	

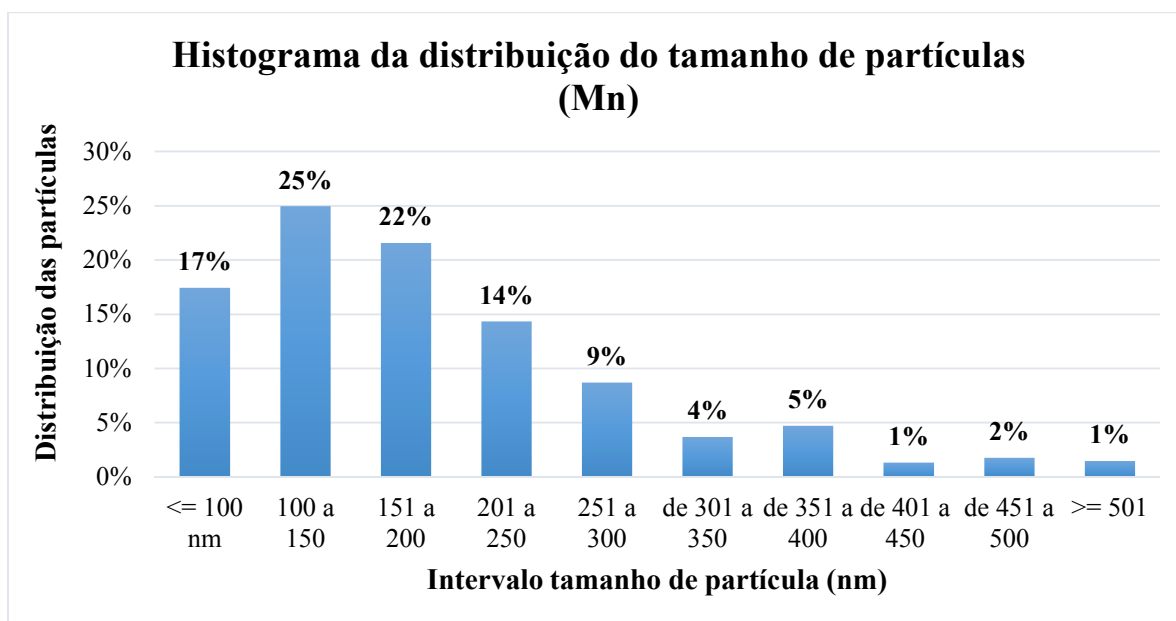


FIGURA 5.7 - Histograma da distribuição do tamanho de partículas do Manganês Nano.

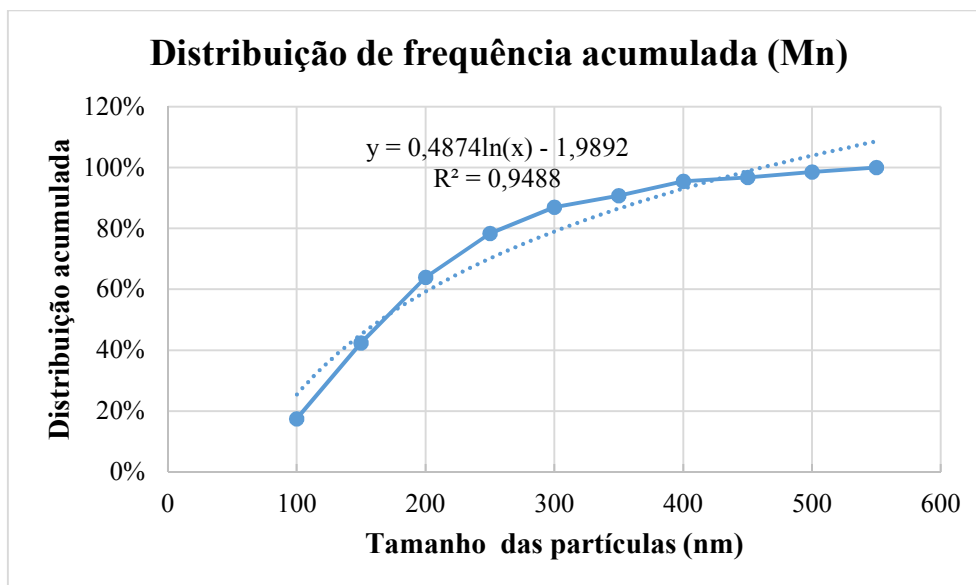


FIGURA 5.8 - Curva de distribuição da frequência acumulada para o Manganês Nano.

TABELA 5.7 - Resultados estatísticos Manganês Nano, média, mediana, número de partículas desvio padrão, d_{50} e d_{90}

Parâmetro	
Média (nm)	190,8
Mediana (nm)	165,8
N (partículas)	677
Desvio padrão (nm)	114,9
d_{50} (nm)	165,2
d_{90} (nm)	375,3

A Tabela 5.8 contém os parâmetros físico-químicos para o sulfato de manganês, Manganês Comercial e do Manganês Nano aplicados nos ensaios agronômicos.

TABELA 5.8 - Parâmetros físico-químico dos fertilizantes (Mn)

Parâmetros	Sulfato de Manganês	Manganês Comercial	Manganês Nano
Densidade (kg L ⁻¹)	Não aplicável	1,87	1,69
pH	Não aplicável	7,81	8,64
V ₂₀ (cp)	Não aplicável	3500	Acima da escala
C.E (mS)*	Não aplicável	9,90	2,51
I.S (%)	49,8	2,27	0,64
d ₅₀ (nm)	Não aplicável	1821	165,2
d ₉₀ (nm)	Não aplicável	3754	375,3

*Medida direta da condutividade no produto *in natura*.

5.3 – CAL NANO - AVALIAÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA EM RELAÇÃO AO TEMPO DE MOAGEM

A Tabela 5.9 apresenta todos os resultados no processo de avaliação das medidas em função do tempo de moagem, como d₅₀, d₉₀, mediana, média, e coeficiente de correlação, sendo que o d₅₀ e d₉₀ foram obtidos por meio de cálculos da equação do gráfico da distribuição acumulada para cada tempo de moagem.

TABELA 5.9 - Resultados da distribuição d₅₀ e d₉₀ para o Cal Nano extraídos da equação do gráfico, mediana, média e coeficiente de correlação

Tempo de moagem (h)	d ₅₀ (nm)	d ₉₀ (nm)	Mediana (nm)	Média (nm)	R ²
T11	240,3	565,2	254,8	301,4 ^c	0,9680
T12	151,3	485,6	135,1	226,0 ^{ab}	0,9684
T13	151,0	389,5	140,3	198,9 ^a	0,8771
T14	202,4	454,1	199,6	248,8 ^b	0,9925
T15	151,3	468,5	176,3	225,0 ^{ab}	0,9788
T16	168,7	407,7	165,3	207,0 ^a	0,9898

Médias com mesma letra na coluna não diferem pelo teste Tukey (p≤0,05).

5.3.1 - PARÂMETROS DO CÁLCIO NANO UTILIZADO NOS TESTES AGRONÔMICOS

O produto utilizado nos ensaios agronômicos foi produzido com um tempo de moagem T16 e os resultados da análise por MEV são apresentados nas Figuras 5.9 e 5.10, nas quais pode-se verificar, respectivamente, a morfologia do material com uma ampliação de 100.000 vezes e a ilustração de uma imagem utilizada no processo de contagem manual do tamanho das partículas.

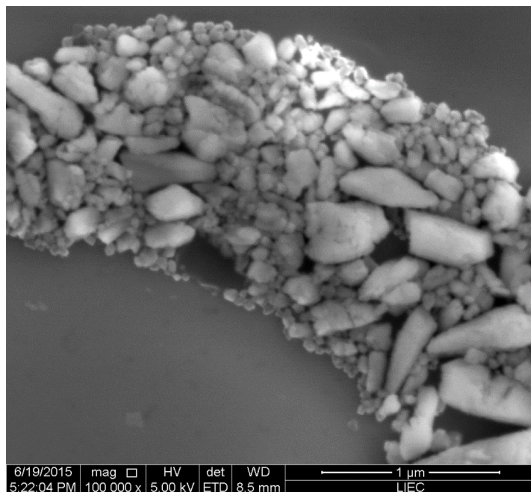


FIGURA 5.9 - Morfologia do Cálcio Nano com ampliação de 100.000 vezes.

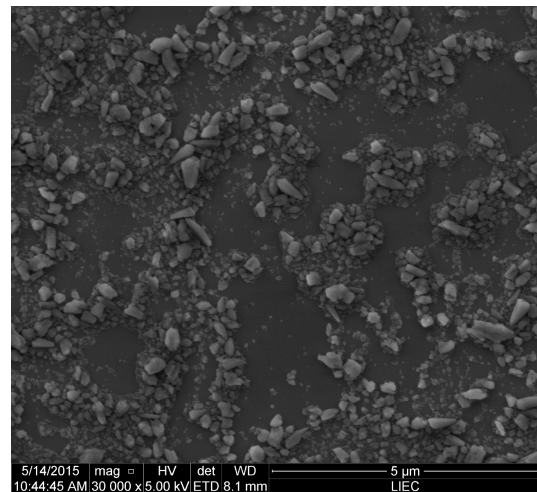


FIGURA 5.10 - Imagem do Cálcio Nano com ampliação de 30.000 vezes utilizada para determinação do tamanho de partículas para T16.

TABELA 5.10 - Distribuição do tamanho de partículas do Cálcio Nano para o tempo de moagem, T16

Intervalo tamanho de partículas (nm)	Tamanho de partículas (nm)	Contagem (unidade)	Frequência (%)	Frequência acumulada (%)
≤ 100	100	173	27	27
101 a 150	150	137	22	49
151 a 200	200	107	17	65
201 a 250	250	78	12	78
251 a 300	300	59	9	87
301 a 350	350	31	5	92
351 a 400	400	22	3	95
401 a 450	450	11	2	97
451 a 500	500	2	0	97
≥ 501	550	17	3	100
Soma		637	100	

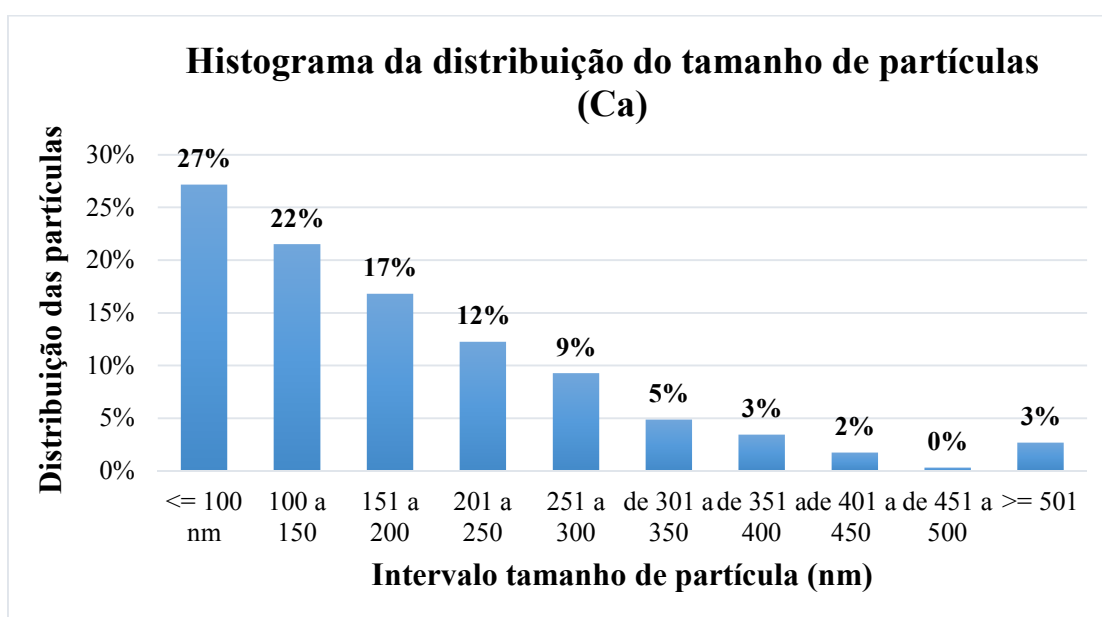


FIGURA 5.11 - Histograma da distribuição do tamanho de partículas do Cálcio Nano.

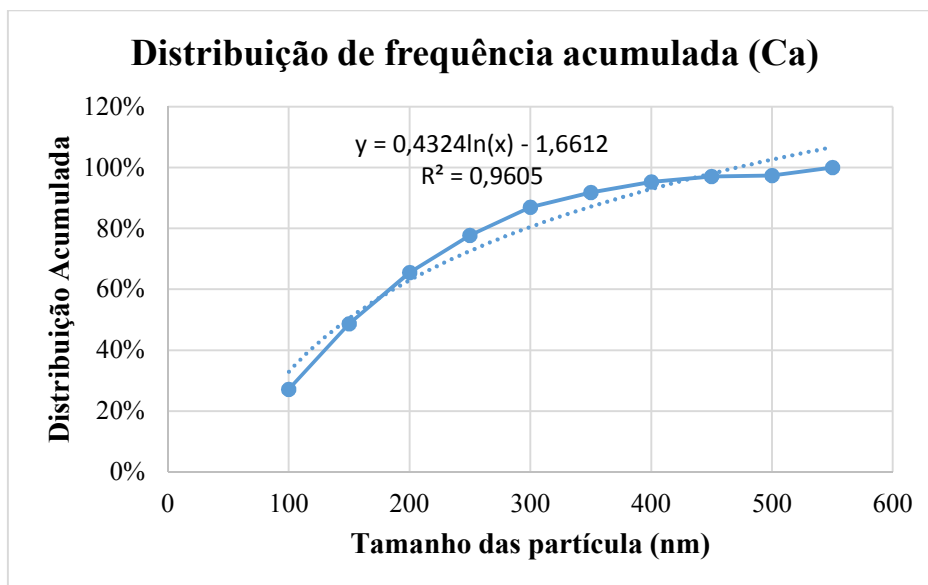


FIGURA 5.12 - Curva de distribuição de frequência acumulada para o Cálcio Nano.

TABELA 5.11 - Resultados estatísticos Cálcio Nano, média, mediana, número de partículas desvio padrão, d_{50} e d_{90}

Parâmetro	
Média (nm)	178,1
Mediana (nm)	152,9
N (partículas)	637
Desvio padrão (nm)	117,4
d_{50} (nm)	148,1
d_{90} (nm)	373,6

A Tabela 5.12 contém parâmetros físico-químicos para o cloreto de cálcio, Cálcio Comercial e Cálcio Nano aplicados nos ensaios agronômicos.

TABELA 5.12 - Parâmetros físico-químico dos fertilizantes (Ca)

Parâmetros	Cloreto de Cálcio	Cal Comercial	Cal Nano
Densidade (kg L⁻¹)	Não aplicável	1,74	1,74
pH	Não aplicável	8,97	12,9
V₂₀ (cp)	Não aplicável	1800	3325
C.E (mS)*	Não aplicável	1,83	2,00
I.S (%)	108,6	0,54	1,68
D50 (nm)	Não aplicável	1169	148,1
D90 (nm)	Não aplicável	3019	373,6

*Medida direta da condutividade no produto *in natura*.

Conforme pode-se observar nas Tabelas 5.1, 5.5 e 5.9, a comparação estatística entre as médias foi feita por análise ANOVA com teste de Tukey para nível de significância de 5 %. Além disso, calcularam-se a mediana e os parâmetros de d_{50} e d_{90} pela equação do gráfico da distribuição de frequência acumulada (Figuras 5.4, 5.8 e 5.12). Embora tenha-se utilizado as médias para comparação estatística entre os resultados é conhecido que, para esse caso, a medida que melhor representa o tamanho das partículas é a mediana, pois mais se aproxima do valor real do tamanho de partícula e é uma boa aproximação do parâmetro d_{50} , isso porque a distribuição não é uma distribuição normal, e porque a média inclui muitos *outliers* que podem distorcer os valores médios dos resultados. A contribuição dos *outliers* pode ser observada nos altos valores dos desvios padrão (Tabelas 5.3, 5.7 e 5.11) que, não necessariamente, refletem os erros das medidas, mas sim variações no processo de moagem que contribuem com partículas, ora grandes, ora pequenas, as quais influenciam na contagem e na distribuição do tamanho de partículas.

No processo de moagem observa-se que para o Zinco Nano para os tempos T15 e T16 e para o Manganês Nano para tempos acima de T6 horas de moagem ocorreu um leve aumento do tamanho de partícula que,

provavelmente, pode estar associado a contribuição de fatores como a aglomeração ou amostragem. Para o cálcio isso não foi observado.

Em geral, pode-se constatar que após um determinado tempo de moagem não há uma diminuição significativa dos tamanhos de partículas e é possível identificar que as médias dos tamanhos passam a ter, sistematicamente, valores próximos, podendo-se inferir uma limitação na capacidade de moagem do equipamento para produzir partículas com tamanho inferiores aos determinados.

Quanto à análise por MEV, conforme observado nas Figuras 5.1 e 5.5 para o Zinco e Manganês Nano não foi possível atribuir uma estrutura bem definida dos materiais provavelmente porque o processo de moagem gera muitos fragmentos. Particularmente, no caso do manganês as partículas formaram uma espécie de um filme, o que dificultou muito, ou como no caso do tempo T9 impediu a determinação do tamanho das partículas. O filme formado pode ser devido às características do dispersante utilizado ou pelas características dessas partículas em se aglomerarem.

Quanto ao Cal Nano observa-se na Figura 5.9 que a partícula de carbonato de cálcio tem um padrão cônico para tamanhos acima de 500 nm. Porém, quando essa estrutura é quebrada, no processo de moagem são formados muitos pequenos fragmentos e não se observa uma estrutura bem definida.

As Figuras 5.2, 5.6 e 5.10 ilustram as diferentes formas e a diversidade do tamanho das partículas utilizadas na determinação do tamanho das partículas.

Neste tipo de avaliação o processo de amostragem é crucial, pois os resultados são altamente dependentes dessa etapa e, nesse caso, são vários os processos de amostragem que afetam a determinação do tamanho de partícula, iniciando-se pela amostragem na coleta das amostras físicas do produto nos diversos tempos de moagem, a amostragem para a análise por

MEV, assim como o preparo e homogeneização das amostras e, por fim, a amostragem na contagem das partículas nas imagens geradas por MEV.

As Tabelas 5.2, 5.6 e 5.10 e as Figuras 5.3, 5.7 e 5.11 ilustram o perfil da distribuição do tamanho de partículas. As Figuras 5.4, 5.8 e 5.12 contêm as informações necessárias para a determinação dos parâmetros de tamanho de partículas nos produtos pela equação do gráfico, a qual foi utilizada para se calcular o tamanho de partículas para a distribuição da população em 50 (d_{50}) e 90 % (d_{90}). Adotou-se um modelo de curva logarítmica sendo possível obter-se uma boa relação entre a linha de tendência e a curva do gráfico conforme demonstrado pelos coeficientes de correlação. A comparação da mediana com o d_{50} , nas Tabelas 5.1, 5.5 e 5.9, também mostra uma concordância entre os resultados obtidos pela equação do gráfico e pela determinação dos tamanhos das partículas.

Conforme observa-se nas Tabelas 5.4, 5.12 e 5.8 houve uma redução de cerca de 4, 8 e 10 vezes nos tamanhos de partículas em relação aos produtos comerciais, i.e. Zinco Comercial, Cal Comercial, Manganês Comercial, respectivamente. Observa-se, também, que ocorreu uma significativa diminuição do índice salino dos produtos nanométricos quando comparados com os demais, exceto para o Cal nano. Para a condutividade não se observou uma relação direta com a diminuição do tamanho de partícula. A densidade, o pH e a viscosidade são parâmetros intrínsecos da formulação e não há uma relação tão explícita com os tamanhos de partículas.

As Tabelas 5.3, 5.7 e 5.11 trazem os resultados estatísticos das medidas dos produtos, podendo-se observar o desvio-padrão e o número de partículas contadas para o tratamento estatístico dos resultados das amostras empregadas nos ensaios agronômicos.

5.4 - TESTE DE ENVELHECIMENTO PARA AS NANOSUSPENSÕES

Todos os resultados das análises físico-químicas referente aos 3 meses de teste de envelhecimento das nanosuspensões de zinco, manganês e cálcio estão descritos, respectivamente, nas Tabelas 5.13, 5.14 e 5.15.

TABELA 5.13 - Propriedades físico-químicas das amostras de Zinco Nano envelhecidas durante 1, 2 e 3 meses

Tempo de Envelhecimento (mês(es))	pH	Densidade (kg L⁻¹)	Viscosidade (cp)	Concentração Zn (%) (m/m)
0	10,3	2,21	150	50,1
1	10,2	2,21	325	*
2	10,3	2,22	375	*
3	10,4	2,23	575	*

*Não há a necessidade de determinação do teor visto que esse não é alterado.

TABELA 5.14 - Propriedades físico-químicas das amostras de Manganês Nano envelhecidas durante 1, 2 e 3 meses

Tempo de Envelhecimento (mês(es))	pH	Densidade (kg L⁻¹)	Viscosidade (cp)	Concentração Mn (%) (m/m)
0	8,64	1,69	Excedeu a escala	24,8
1	9,07	1,75	Excedeu a escala	*
2	9,12	1,75	Excedeu a escala	*
3	9,08	1,75	Excedeu a escala	*

*Não há a necessidade de determinação do teor visto que este não é alterado.

TABELA 5.15 - Propriedades físico-químicas das amostras de Cálcio Nano envelhecidas durante 1, 2 e 3 meses

Tempo de Envelhecimento (mês(es))	pH	Densidade (kg L⁻¹)	Viscosidade (cp)	Concentração Ca (%) (m/m)
0	12,9	1,74	3325	25,1
1	13,0	1,75	Excedeu a escala	*
2	13,0	1,75	Excedeu a escala	*
3	13,0	1,75	Excedeu a escala	*

*Não há a necessidade de determinação do teor visto que este não é alterado.

A fluidez, a presença de precipitado e a presença de sinérese também foram avaliadas sensorialmente para as amostras envelhecidas.

A fluidez foi avaliada pelo escoamento uniforme do produto ao verter o frasco e pela ausência de resistência ao bastão de vidro ao inseri-lo no produto.

A presença de precipitado foi verificada ao se inserir um bastão de vidro na amostra até tocar o fundo do frasco, a fim de avaliar a presença de materiais particulados ou uma espessa massa de produto que indicaria a presença de precipitado.

A sinérese foi avaliada visualmente pela presença de separação de fases nas amostras.

Todas as amostras correspondentes a cada mês de teste de envelhecimento foram fotografadas, porém para as nanosuspensões de zinco e manganês não há evidências fotográficas referente ao 1º mês envelhecimento.

Os resultados das análises de envelhecimento do Zinco Nano são resumidos na Tabela 5.16.

TABELA 5.16 - Resultados das análises de envelhecimento do Zinco Nano

Período (mês(es))/ Características	Fluidez	Precipitado	Sinerese	Após a agitação
1	Sim	Não	Sim	Melhora a fluidez e desaparece a sinerese
2	Não	Não	Sim (1cm)	Melhora a fluidez e desaparece a sinerese
3	Não	Não	Sim (1,8 cm)	Melhora a fluidez e desaparece a sinerese

A Figura 5.13 ilustra a formação da sinerese no 2º e no 3º mês, com respectivos 1 e 1,8 cm de camada.



FIGURA 5.13 - Amostras de Zinco Nano evidenciando separação de fases com, respectivos, 1 e 1,8 cm de sobrenadante, após o 2º (esquerda) e 3º (direita) meses de envelhecimento.

A Figura 5.14 mostra a falta de fluidez do produto após o 2º e 3º meses de envelhecimento e a retomada da fluidez após a agitação.



FIGURA 5.14 - Amostra Zinco Nano evidenciando falta de fluidez com característica “danete” (esquerda) e com a retomada fluidez após agitação (direita), apresentada no 2º e 3º meses de envelhecimento.

Todas as amostras apresentaram camada de sinerese, inclusive a de 1 mês de envelhecimento. Porém, como evidenciado na figura 5.13, a amostra envelhecida por 3 meses apresentou maior camada de sinerese que a amostra envelhecida por 2 meses, demonstrando que este aspecto tende a se intensificar com o tempo. Embora todas as amostras apresentassem baixa fluidez, nenhuma apresentou precipitação e a fluidez retornava após agitação do frasco, embora com um aumento de viscosidade, conforme pode-se observar na tabela 5.13.

Os resultados das análises de envelhecimento do Manganês Nano são resumidos na tabela 5.17.

TABELA 5.17 - Resultados das análises de envelhecimento do Manganês Nano

Período Características	(mês(es))/ Fluidez	Precipitado	Sinerese	Após a agitação
1	Viscoso	Não	Não	Melhora a fluidez
2	Viscoso	Não	Não	Melhora a fluidez
3	Viscoso	Não	Não	Melhora a fluidez

A Figura 5.15 mostra a ausência de formação de sinerese para o 2º e 3º meses, porém há uma leve camada de oxidação que é dificilmente visualizada nas fotos.



FIGURA 5.15 – Amostras de Manganês Nano evidenciando a ausência de sinerese após 2º (esquerda) e 3º (direita) meses de envelhecimento.



FIGURA 5.16 – Amostras de Manganês Nano evidenciando boa fluidez do produto após 2º (esquerda) e 3º (direita) meses de envelhecimento, sem necessidade de agitação.

Para os 3 meses de teste de envelhecimento nenhuma amostra apresentou precipitação ou formação de sinerese FIGURA 5.15.

A fluidez do produto foi avaliada vertendo-o em outro recipiente e constatou-se que para todos os ensaios de envelhecimento o produto apresentou boa fluidez, no entanto, restava uma quantidade de produto nas paredes do frasco.

Não foi constatada nenhuma formação de sinerese para os testes de envelhecimento, porém para o 2º e 3º meses observou-se uma leve oxidação na superfície.

Após a agitação do produto observou-se uma melhora na fluidez do produto e o desaparecimento da oxidação, porém a amostra mostrou-se bastante viscosa, conforme a Tabela 5.14, ficando acima da escala de medida do instrumento.

Os resultados das análises de envelhecimento do Cal Nano são resumidos na Tabela 5.18.

TABELA 5.18 - Resultados das análises de envelhecimento do Cal Nano

Período Características	(mês(es))	Fluidez	Precipitado	Sinerese	Após a agitação
	1	Viscoso	Não	Não	Melhora a fluidez
	2	Viscoso	Não	Não	Melhora a fluidez
	3	Viscoso	Não	Não	Melhora a fluidez

A Figura 5.17 mostra a ausência da formação de sinerese para todos o período do teste de envelhecimento.



FIGURA 5.17 – Amostras de Cálcio Nano evidenciando a ausência de sinerese após 1º (esquerda), 2º (centro) e 3º (direita) meses de envelhecimento.

Pela Figura 5.18 pode-se observar que o Cal Nano apresentou uma boa fluidez, mesmo após 3 meses de envelhecimento.

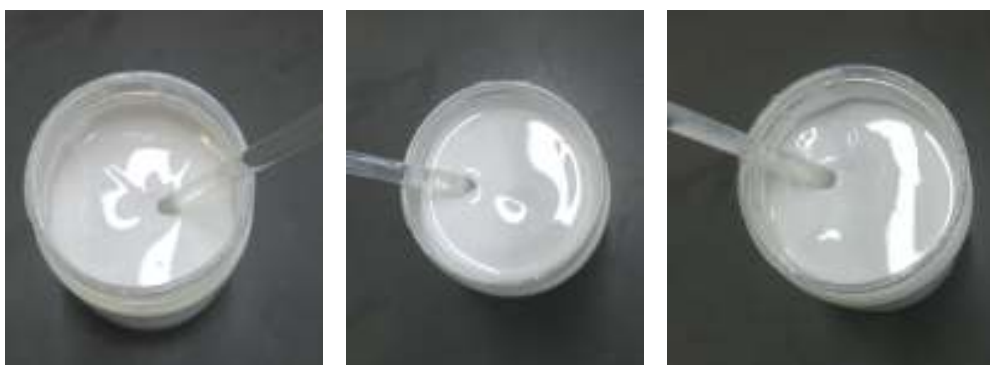


FIGURA 5.18 - Amostras de Cálcio Nano evidenciam boa fluidez do produto após 1º (esquerda), 2º (centro) e 3º (direita) meses de envelhecimento.

Nenhuma das amostras apresentaram precipitação ou formação de sinerese e todas demonstraram boa fluidez.

Após a agitação do produto observou-se uma melhora na fluidez do produto, porém a amostra mostrou-se bastante viscosa, conforme a Tabela 5.15, ficando acima da escala de medida do instrumento.

Embora as amostras tenham apresentados variações quanto ao aspecto foi observado que a maioria das não conformidades são minimizadas ou eliminadas após a agitação dos produtos, porém o único parâmetro que não é melhorado é a viscosidade.

De modo geral os produtos mostraram-se muito estáveis nas condições aos quais foram submetidos, porém pode-se trabalhar na formulação a fim de melhorar a fluidez e diminuir o aumento da viscosidade dos produtos para deixá-los estáveis por mais tempo.

Por se tratar de produtos com tamanhos de partículas tão diminutos esperava-se que os mesmos fossem menos estáveis com tendências de aglomeração das partículas e precipitação. Portanto, comercialmente, as condições de estabilidade dos produtos atenderiam, visto

que não houve precipitação e as variações de aspecto são retomadas com uma simples agitação do produto.

5.5 –ANÁLISES QUÍMICAS DAS NANOSUSPENSÕES E TECIDO VEGETAL

5.5.1 – ANÁLISE QUÍMICA DAS NANOSUSPENSÕES

A comparação estatística entre ICP OES e MIP OES nas amostras de planta inteira e nas nanosuspensões foi realizada pelo teste t Student pareado com nível de confiança de 95%. A escolha por esse teste estatístico é justificada pelo fato de não se atribuir nenhum dos métodos como gerador do valor atribuído como verdadeiro e pelas análises terem sido realizadas nos mesmos extratos das amostras. Antes da comparação estatística pelo teste t aplicou-se um teste F para avaliação da equivalência da variância, no qual apenas resultados com variâncias equivalentes tiveram seus valores comparados. Apenas os resultados do boro para aplicação com Zinco Nano 1,54 mg e o cálcio para a Testemunha apresentaram divergências no teste F.

Quanto às análises de nanosuspensões usando os dois equipamentos, todos os elementos apresentaram resultados estatisticamente iguais, tanto no processo de digestão da amostra pelo método oficial de preparo (Tabelas 5.19 e 5.20) quanto na introdução direta das suspensões diluídas. Nota-se que não foi necessário o emprego de nenhum agente estabilizante, sendo que apenas a agitação foi o suficiente para garantir a homogeneização das amostras.

TABELA 5.19 - Determinação de Ca, Mn e Zn em nanosuspensões digeridas por ICP OES e MIP OES (média \pm desvio padrão, n = 3)

ICP OES (com digestão)			MIP OES (com digestão)	
Elementos	λ (nm)	Resultado (%)	λ (nm)	Resultado (%)
Zn	213,857	50,9 \pm 0,2 ^a	206,200	50,1 \pm 1,4 ^a
Mn	294,921	24,7 \pm 0,1 ^a	293,931	24,8 \pm 0,6 ^a
Ca	317,933	25,1 \pm 0,3 ^a	317,933	24,3 \pm 0,2 ^a

Médias com mesma letra não diferem pelo teste t pareado ($p \leq 0,05$).

TABELA 5.20 – Determinação de Ca, Mn e Zn em nanosuspensões sem digestão por ICP OES e MIP OES (média \pm desvio padrão, n = 3)

ICP OES (sem digestão)			MIP OES (sem digestão)	
Elementos	λ (nm)	Resultado (%)	λ (nm)	Resultado (%)
Zn	213,857	50,6 \pm 1,4 ^a	206,200	49,8 \pm 1,2 ^a
Mn	294,921	24,8 \pm 0,4 ^a	294,921	24,9 \pm 0,3 ^a
Ca	393,366	25,6 \pm 0,3 ^a	317,933	24,6 \pm 0,5 ^a

Médias com mesma letra não diferem pelo teste t pareado ($p \leq 0,05$).

Quando os resultados obtidos pela digestão são comparados com ou sem digestão, para um mesmo método, observa-se que tanto para o ICP OES (Tabela 5.21) quanto para o MIP OES (Tabela 5.22) todos os resultados foram concordantes. Na ausência de um material de referência certificado calculou-se o intervalo de recuperação comparando-se o método de análise direta com o método de preparo oficial no ICP OES e no MIP OES e o que se obteve (Tabelas 5.21 e 5.22) foi um intervalo adequado com recuperações entre 99 e 102%.

Pode-se concluir que tanto ICP OES como MIP OES apresentaram desempenhos equivalentes na análise das nanosuspensões digeridas e sem digestão. Analiticamente, a utilização de procedimentos de preparo de amostra mais simples que não envolvam várias etapas de manipulação, utilização de reagentes caros e nocivos ao meio ambiente e aos

analistas é preferível porque apresenta vantagens, tais como evitar a contaminação ou perdas durante o preparo de amostra, possibilidade de obtenção de melhores limites de detecção e quantificação nas análises, diminuição do custo das análises pela utilização de reagentes em menores volumes ou pela sua não utilização, procedimento ambientalmente mais sustentável, menor exposição do analista a reagentes químicos e diminuição do tempo de preparo.

TABELA 5.21 - Teores determinados de Ca, Mn e Zn em nanosuspensões digeridas e análise direta por ICP OES (média \pm desvio padrão, n = 3)

ICP OES com digestão			ICP OES sem digestão		
Elementos	λ (nm)	Resultado (%)	λ (nm)	Resultado (%)	Recuperação (%)
Zn	213,857	50,9 \pm 0,2 ^a	213,857	50,6 \pm 1,4 ^a	99,4
Mn	294,921	24,7 \pm 0,1 ^a	294,921	24,8 \pm 0,4 ^a	100,4
Ca	317,933	25,1 \pm 0,3 ^a	393,366	25,6 \pm 0,3 ^a	102,0

Médias com mesma letra não diferem pelo teste t pareado ($p \leq 0,05$).

TABELA 5.22 - Teores determinados de Ca, Mn e Zn em nanosuspensões digeridas e análise direta por MIP OES (média \pm desvio padrão, n = 3)

MIP OES com digestão			MIP OES sem digestão		
Elementos	λ (nm)	Resultado (%)	λ (nm)	Resultado (%)	Recuperação (%)
Zn	206,200	50,1 \pm 1,4 ^a	206,200	49,8 \pm 1,2 ^a	99,4
Mn	293,931	24,8 \pm 0,6 ^a	294,921	24,9 \pm 0,3 ^a	100,4
Ca	317,933	24,3 \pm 0,2 ^a	317,933	24,6 \pm 0,5 ^a	101,2

Médias com mesma letra não diferem pelo teste t pareado ($p \leq 0,05$).

As determinações de metais foram realizadas pelos métodos oficiais apenas no ICP OES, como controle de qualidade do produto (Tabela 5.23), que demonstrou níveis baixos de cádmio, crômio, chumbo, arsênio e mercúrio nas nanosuspensões. Um ponto importante a ser considerado para

a obtenção de níveis de metais tão baixos empregando-se uma grande quantidade de matéria-prima para produzir as nanosuspensões com altos teores dos nutrientes (Ca: 25, Mn: 25 e Zn: 50% m/m) é o grau de pureza da matéria-prima. Como a Agrichem prioriza a qualidade de seus produtos e se preocupa com os seus clientes, as matérias-primas utilizadas são de graus farmacêuticos e alimentícios, sendo que os níveis de metais dos produtos finais e matérias-primas estão abaixo dos permitidos pelo MAPA (Tabela 3.1).

TABELA 5.23 - Determinação de metais pesados em ICP OES (n=3)

Produtos/ Elementos	λ (nm)	Zinco Nano	Manganês Nano	Cálcio Nano
As (mg kg⁻¹)	228,812	1,14	< 0,0062	< 0,0062
Cd (mg kg⁻¹)	226,502	3,46	2,62	< 0,0115
Cr (mg kg⁻¹)	267,716	7,68	36,77	< 0,0109
Pb (mg kg⁻¹)	217,000	< 0,0719	37,85	< 0,0719
Hg (mg kg⁻¹)	253,652	< 0,00501	< 0,00501	< 0,00501

Limites de Quantificação: As 0,0062 mg kg⁻¹, Cd 0,0115 mg kg⁻¹, Cr 0,0109 mg kg⁻¹, Pb 0,0719 mg kg⁻¹ e Hg 0,00501 mg kg⁻¹.

5.5.2 – ANÁLISE QUÍMICA DA PLANTA INTEIRA

Quanto à determinação dos micros e macronutrientes nos extratos das amostras da planta inteira de milho empregada nas análises para comparação do ICP OES e do MIP OES, os resultados são comparados entre as colunas e na mesma linha para os seis tratamentos realizados na cultura do milho (Tabelas 5.24 e 5.25), no qual resultados destacados em negrito e sem destaque correspondem, respectivamente, ao MIP OES e ao ICP OES.

TABELA 5.24 - Resultados comparativos da determinação de macronutrientes em planta inteira (g kg^{-1}), empregando ICP OES e MIP OES (média \pm desvio padrão, $n = 3$)

Tratamento / Elemento	Ca (317,933 nm)	Ca (396,847 nm)	K (766,491 nm)	K (766,491 nm)	Mg (279,553 nm)	Mg (279,553 nm)
Testemunha	$3,28 \pm 0,06^a$	$3,54 \pm 0,01^b$	$34,4 \pm 0,8^a$	$39,1 \pm 0,8^b$	$2,32 \pm 0,06^a$	$2,68 \pm 0,06^b$
Sulfato de Zinco (7,7 mg planta ⁻¹)	$3,43 \pm 0,11^a$	$3,82 \pm 0,08^b$	$45,9 \pm 0,4^a$	$50,7 \pm 0,3^b$	$2,53 \pm 0,13^a$	$2,90 \pm 0,10^b$
Zinco Comercial (7,7 mg planta ⁻¹)	$3,75 \pm 0,06^a$	$4,05 \pm 0,09^b$	$40,4 \pm 1,0^a$	$45,9 \pm 1,3^b$	$2,81 \pm 0,07^a$	$3,21 \pm 0,03^b$
Zinco Nano (7,7 mg planta ⁻¹)	$3,30 \pm 0,07^a$	$3,52 \pm 0,09^b$	$37,1 \pm 0,2^a$	$41,6 \pm 0,3^b$	$2,55 \pm 0,02^a$	$2,81 \pm 0,08^b$
Zinco Nano (3,85 mg planta ⁻¹)	$3,50 \pm 0,13^a$	$3,85 \pm 0,12^b$	$44,7 \pm 1,9^a$	$49,9 \pm 0,6^b$	$2,74 \pm 0,11^a$	$3,07 \pm 0,16^b$
Zinco Nano (1,54 mg planta ⁻¹)	$3,40 \pm 0,03^a$	$3,73 \pm 0,04^b$	$45,1 \pm 2,4^a$	$49,4 \pm 2,0^a$	$2,70 \pm 0,20^a$	$2,97 \pm 0,12^a$

Médias com mesma letra não diferem pelo teste t pareado ($p \leq 0,05$).

TABELA 5.24 – Continuação - Resultados comparativos da determinação de macronutrientes em planta inteira (g kg^{-1}), empregando ICP OES e MIP OES (média \pm desvio padrão, $n = 3$)

Tratamento / Elemento	P (213,618 nm)	P (214,915 nm)	S (181,972 nm)	S
Testemunha	$3,28 \pm 0,05^a$	$3,05 \pm 0,11^b$	$1,66 \pm 0,03$	----
Sulfato de Zinco (7,7 mg planta⁻¹)	$3,82 \pm 0,13^a$	$3,41 \pm 0,13^b$	$2,14 \pm 0,06$	----
Zinco Comercial (7,7 mg planta⁻¹)	$3,52 \pm 0,07^a$	$3,13 \pm 0,12^b$	$1,87 \pm 0,03$	----
Zinco Nano (7,7 mg planta⁻¹)	$3,28 \pm 0,05^a$	$2,88 \pm 0,07^b$	$1,81 \pm 0,03$	----
Zinco Nano (3,85 mg planta⁻¹)	$3,62 \pm 0,10^a$	$3,10 \pm 0,09^b$	$2,05 \pm 0,07$	----
Zinco Nano (1,54 mg planta⁻¹)	$3,47 \pm 0,20^a$	$2,96 \pm 0,16^b$	$1,92 \pm 0,07$	----

Médias com mesma letra não diferem pelo teste t pareado ($p \leq 0,05$).

TABELA 5.25 - Resultados comparativos da determinação de micronutrientes em planta inteira (mg kg^{-1}), empregando ICP OES e MIP OES (média \pm desvio padrão, $n = 3$)

Tratamento/ Elemento	B (249,678 nm)	B (249,772 nm)	Co (228,615 nm)	Co (350,228 nm)	Cu (327,395 nm)	Cu (324,754 nm)
Testemunha	$3,9 \pm 0,2^a$	$4,0 \pm 0,3^a$	$< 0,03$	$< 0,2$	$7,2 \pm 0,3^a$	$10,1 \pm 0,8^b$
Sulfato de Zinco (7,7 mg planta⁻¹)	$5,2 \pm 0,1^a$	$3,8 \pm 0,3^b$	$< 0,03$	$< 0,2$	$8,9 \pm 1,2^a$	$11,7 \pm 1,2^b$
Zinco Comercial (7,7 mg planta⁻¹)	$4,0 \pm 0,4^a$	$3,8 \pm 0,1^a$	$< 0,03$	$< 0,2$	$7,4 \pm 0,3^a$	$11,5 \pm 1,2^b$
Zinco Nano (7,7 mg planta⁻¹)	$4,4 \pm 0,1^a$	$3,4 \pm 0,4^b$	$< 0,03$	$< 0,2$	$6,9 \pm 0,5^a$	$11,4 \pm 0,8^b$
Zinco Nano (3,85 mg planta⁻¹)	$3,8 \pm 0,2^a$	$3,3 \pm 0,2^a$	$< 0,03$	$< 0,2$	$7,8 \pm 0,5^a$	$13,9 \pm 0,7^b$
Zinco Nano (1,54 mg planta⁻¹)	$4,6 \pm 0,1^a$	$4,5 \pm 0,9^a$	$< 0,03$	$< 0,2$	$7,9 \pm 0,3^a$	$14,4 \pm 0,3^b$

Médias com mesma letra não diferem pelo teste t pareado ($p \leq 0,05$).

TABELA 5.25 - Continuação - Resultados comparativos da determinação de micronutrientes em planta inteira (mg kg⁻¹), empregando ICP OES e MIP OES (média ± desvio padrão, n = 3)

Tratamento / Elemento	Fe (238,204 nm)	Fe (259,940 nm)	Mn (293,931 nm)	Mn (257,610 nm)	Mo (202,032 nm)	Mo (379,825 nm)
Testemunha	171,3 ± 4,5 ^a	156,5 ± 9,2^a	25,1 ± 0,9 ^a	29,3 ± 1,7^b	<0,1	<0,03
Sulfato de Zinco (7,7 mg planta ⁻¹)	181,9 ± 16,1 ^a	158,8 ± 15,4^a	22,2 ± 0,8 ^a	26,5 ± 1,8^b	<0,1	<0,03
Zinco Comercial (7,7 mg planta ⁻¹)	145,5 ± 9,7 ^a	134,1 ± 9,3^a	21,7 ± 0,7 ^a	28,2 ± 0,4^b	<0,1	<0,03
Zinco Nano (7,7 mg planta ⁻¹)	137,8 ± 5,0 ^a	129,5 ± 6,3^a	20,4 ± 0,3 ^a	26,2 ± 0,5^b	<0,1	<0,03
Zinco Nano (3,85 mg planta ⁻¹)	176,6 ± 27,4 ^a	154,7 ± 22,4^a	21,1 ± 0,6 ^a	25,8 ± 0,8^b	<0,1	<0,03
Zinco Nano (1,54 mg planta ⁻¹)	114,8 ± 11,9 ^a	98,7 ± 9,3^a	22,5 ± 0,6 ^a	27,5 ± 1,0^b	<0,1	<0,03

Médias com mesma letra não diferem pelo teste t pareado (p≤0,05).

TABELA 5.25 - Continuação - Resultados comparativos da determinação de micronutrientes em planta inteira (mg kg⁻¹), empregando ICP OES e MIP OES (média ± desvio padrão, n = 3)

Tratamento/ Elemento	Si (288,158 nm) (g kg⁻¹)	Si (251,611 nm) (g kg⁻¹)	Zn (213,857 nm)	Zn (213,857 nm)
Testemunha	2,73 ± 0,10 ^a	2,83 ± 0,24^a	33,0 ± 0,7 ^a	29,2 ± 1,5^b
Sulfato de Zinco (7,7 mg planta⁻¹)	4,53 ± 0,15 ^a	4,50 ± 0,25^a	42,2 ± 1,2 ^a	35,9 ± 2,0^b
Zinco Comercial (7,7 mg planta⁻¹)	2,82 ± 0,23 ^a	3,10 ± 0,10^a	44,2 ± 3,0 ^a	41,4 ± 2,4^a
Zinco Nano (7,7 mg planta⁻¹)	2,65 ± 0,09 ^a	2,88 ± 0,12^a	37,0 ± 2,5 ^a	34,9 ± 2,2^a
Zinco Nano (3,85 mg planta⁻¹)	2,84 ± 0,13 ^a	3,08 ± 0,12^a	37,5 ± 2,0 ^a	33,8 ± 1,6^a
Zinco Nano (1,54 mg planta⁻¹)	3,18 ± 0,07 ^a	3,43 ± 0,10^a	36,3 ± 3,4 ^a	32,2 ± 2,5^a

Médias com mesma letra não diferem pelo teste t pareado (p≤0,05).

Os resultados foram, estatisticamente discordantes para a maioria dos elementos nos dois equipamentos, exceto para o silício, ferro, zinco e algumas determinações de boro.

No caso, da divergência estatística, essa pode ter ocorrido, pois os desvios padrão obtidos nos dois equipamentos foram baixos, indicando que ambos apresentam uma ótima precisão. No entanto, esses pequenos valores contribuem para que o desvio padrão agrupado ($s_{agrupado}$), equação 1, também seja baixo.

Como na determinação do $t_{calculado}$, equação 2, o $s_{agrupado}$ compõe o denominador da expressão, pequenos valores desse desvio contribuirão para um alto valor de $t_{calculado}$, conforme pode-se observar nas expressões abaixo do $s_{agrupado}$ e do $t_{calculado}$.

$$\text{Equação 1) } s_{agrupado} = \sqrt{\frac{\sum(X_{i1} - \bar{X}_1)^2 + \sum(X_{i2} - \bar{X}_2)^2 + \dots + \sum(X_{ik} - \bar{X}_k)^2}{N - k}}$$

$$\text{Equação 2) } t_{calculado} = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{s_{agrupado}} \times \sqrt{\frac{N_1 \times N_2}{N_1 + N_2}}$$

Onde, $\bar{X}_1, \bar{X}_2, \dots, \bar{X}_k$, são médias de cada conjunto de análises e $X_{i1}, X_{i2}, \dots, X_{ik}$ são valores individuais de cada conjunto. N_1, N_2, \dots, N_k , correspondem ao número total de medidas para cada conjunto [86].

As vezes a obtenção de desvios padrão baixos não refletem as variações observadas na rotina dos laboratórios, podendo estar condicionado a fatores relacionados às variações ambientais do laboratório, (temperatura, umidade etc..) e a fatores relacionados a pessoas e equipamentos (manipulação, intensidade do plasma, potência do micro-ondas etc...). Uma maneira de minimizar e obter desvios mais robustos seria intercalar as replicatas nos processos de pesagem, digestão e análise, diferentemente do que foi feito convencionalmente, sendo que todas essas etapas foram

realizadas sequencialmente entre as replicatas de uma mesma amostra. Dessa maneira, contempla-se mais amplamente variações que possam ter ocorrido em todos os processos e em diferentes circunstâncias.

Analisando os resultados comparando as linhas dos diferentes tratamentos não era esperado que houvesse variação para todos os analitos, exceto para o zinco, visto que a cultura recebeu apenas a aplicação foliar de zinco em diferentes doses. As pequenas variações que ocorreram para os demais elementos entre um tratamento e outro podem ser oriundas da distribuição heterogênea desses nutrientes no solo.

No caso, dos nutrientes como o molibdênio e o cobalto não foi possível a quantificação devido às baixas concentrações.

Não foi possível fazer a comparação dos teores de enxofre entre o ICP OES e o MIP OES, visto que é necessário um acessório para a análise desse elemento e esse acessório não foi adquirido para o equipamento.

Os resultados de silício correspondem ao silício solúvel, visto que não foi empregado nenhuma digestão com ácido fluorídrico para a obtenção do silício total.

Para verificação da acurácia dos dois métodos, utilizou-se um material de referência certificado folhas de macieira NIST 1515, sendo utilizado o teste t Student para comparação entre o valor experimental e o valor verdadeiro para 95% de confiança (Tabela 5.26) ^[87]. A maioria dos teores determinados por ICP OES foram concordantes com os teores certificados, exceto para boro, ferro e manganês; quanto ao MIP OES todos os teores determinados foram concordantes com os teores certificados. Para os dois equipamentos foi obtida uma recuperação para o material de referência certificado com valores de 80 a 120%, com exceção do fósforo e do zinco no MIP OES.

TABELA 5.26 - Resultados comparativos da determinação do CRM, folhas de macieira 1515, obtidos por ICP OES e MIP OES (média \pm desvio padrão, n = 2)

Elementos	ICP OES	Recuperação (ICP OES) (%)	MIP OES	Recuperação (MIP OES) (%)	CRM
Ca (%)	1,564 \pm 0,056 ^a	102,5	1,507 \pm 0,016 ^a	98,8	1,526 \pm 0,015
Mg (%)	0,272 \pm 0,004 ^a	100,4	0,258 \pm 0,003 ^a	95,2	0,271 \pm 0,008
P (%)	0,160 \pm 0,003 ^a	100,6	0,119 \pm 0,006 ^a	74,8	0,159 \pm 0,011
K (%)	1,59 \pm 0,01 ^a	98,8	1,68 \pm 0,11 ^a	104,3	1,61 \pm 0,02
B ($\mu\text{g g}^{-1}$)	30 \pm 0,2 ^b	111,1	25 \pm 0,5 ^a	92,6	27 \pm 2
Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	5,52 \pm 0,18 ^a	97,9	6,27 \pm 0,18 ^a	111,2	5,64 \pm 0,24
Fe ($\mu\text{g g}^{-1}$)	68 \pm 0,5 ^b	81,9	74 \pm 1,8 ^a	89,2	83 \pm 5
Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	44 \pm 0,1 ^b	81,5	47 \pm 1,4 ^a	87,0	54 \pm 3
Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	11,9 \pm 0,8 ^a	95,2	9,9 \pm 0,6 ^a	79,2	12,5 \pm 0,3

Médias com mesma letra não diferem pelo teste t ($p \leq 0,05$) comparação entre valor experimental e conhecido.

Pode-se concluir pelos resultados obtidos da análise do CRM que o método de digestão empregando 5 mL de ácido nítrico 7 mol L⁻¹ e 5 mL de peróxido de hidrogênio 30 % v/v foi eficiente para digerir 500 mg da amostra de planta inteira (folha e caule, exceto raiz).

As divergências para os elementos boro, ferro e manganês no CRM nas medidas por ICP OES foram avaliadas, porém não se conseguiu estabelecer os fatores que ocasionaram essas variações, visto que o laboratório participa de um programa interlaboratorial no qual obteve proficiência em todos esses elementos. Uma hipótese seria que o

equipamento não passava por uma manutenção preventiva a quase 1 ano, a qual seria realizada no mês seguinte.

Embora a análise da planta inteira de milho demonstre discordância estatística entre os resultados nos dois equipamentos, isso não é observado na análise do CRM podendo-se inferir que tanto o ICP OES quanto o MIP OES geraram exatidão comparáveis. Assim, as discrepâncias observadas entre as concentrações de alguns analitos determinados por ambas técnicas decorrem de eventuais dificuldades de medidas que podem ser decorrentes da introdução de amostras, de processos nos plasmas de argônio e de nitrogênio e, além disso, de efeitos causados por fundo espectral. Contudo, a explicação desses efeitos está além dos objetivos dessa dissertação e pode-se afirmar que os resultados analíticos são aceitáveis para fins agrônômicos usando ambas as técnicas instrumentais.

5.5.3 – ANÁLISE QUÍMICA DAS FOLHAS DE MILHO

As análises de folhas (Tabelas 5.27 e 5.28) foram realizadas a fim de verificar a absorção de zinco nos tratamentos, adicionalmente foram realizadas as análises de micro e macro nutrientes sendo essas análises realizadas somente no ICP OES. O teste estatístico empregado na comparação entre as médias foi o teste de Tukey para 95% de confiança. Não era esperado que houvesse diferença entre os tratamentos para os demais elementos, visto que a aplicação foi apenas de zinco. Os resultados da absorção de zinco entre os tratamentos serão avaliados e discutidos na seção sobre efeitos agrônômicos dos nanofertilizantes.

TABELA 5.27- Determinação de macronutrientes em folhas de milho (g kg^{-1}), por ICP OES ((média \pm desvio padrão, n = 3)

Tratamento / Elemento	Ca (396,847 nm)	K (766,491 nm)	Mg (279,553 nm)	P (213,618 nm)	S (181,972 nm)
Testemunha	3,47 \pm 0,15	33,0 \pm 2,6	2,75 \pm 0,11	3,45 \pm 0,02	2,04 \pm 0,01
Sulfato de Zinco (7,7 mg planta⁻¹)	3,38 \pm 0,33	32,9 \pm 1,6	2,52 \pm 0,05	3,42 \pm 0,13	2,06 \pm 0,09
Zinco Comercial (7,7 mg planta⁻¹)	3,68 \pm 0,21	31,8 \pm 1,8	2,70 \pm 0,25	3,52 \pm 0,16	2,18 \pm 0,09
Zinco Nano (7,7 mg planta⁻¹)	3,50 \pm 0,17	32,1 \pm 1,0	2,67 \pm 0,21	3,50 \pm 0,29	2,13 \pm 0,12
Zinco Nano (3,85 mg planta⁻¹)	3,56 \pm 0,20	33,3 \pm 1,3	2,56 \pm 0,06	3,48 \pm 0,20	2,14 \pm 0,08
Zinco Nano (1,54 mg planta⁻¹)	3,22 \pm 0,06	31,1 \pm 1,8	2,37 \pm 0,06	3,41 \pm 0,18	2,08 \pm 0,11

TABELA 5.28 – Determinação de micronutrientes em folhas de milho (mg kg^{-1}), por ICP OES (média \pm desvio padrão, n = 3)

Tratamento / Elemento	B (249,678 nm)	Co (228,615 nm)	Cu (327,395 nm)	Fe (238,204 nm)	Mn (293,931 nm)	Mo (202,032 nm)	Zn (206,200 nm)	Si (251,611 nm) (g kg^{-1})
Testemunha	2,65 \pm 0,6	< 0,03	8,7 \pm 0,2	382,1 \pm 27,5	19,7 \pm 1,9	< 0,1	20,6 \pm 0,7 ^c	4,40 \pm 0,36
Sulfato de Zinco (7,7 mg planta⁻¹)	2,93 \pm 0,5	< 0,03	8,7 \pm 0,5	338,7 \pm 22,1	19,4 \pm 0,1	< 0,1	24,3 \pm 2,4 ^{abc}	3,60 \pm 0,13
Zinco Comercial (7,7 mg planta⁻¹)	3,17 \pm 0,8	< 0,03	9,3 \pm 1,0	394,0 \pm 32,9	18,9 \pm 2,5	< 0,1	29,1 \pm 2,5 ^a	4,95 \pm 0,52
Zinco Nano (7,7 mg planta⁻¹)	2,88 \pm 0,5	< 0,03	8,7 \pm 1,0	413,7 \pm 17,3	19,6 \pm 2,1	< 0,1	26,5 \pm 1,6 ^{ab}	4,38 \pm 0,25
Zinco Nano (3,85 mg planta⁻¹)	4,94 \pm 1,3	< 0,03	9,0 \pm 0,3	375,5 \pm 23,3	20,4 \pm 2,6	< 0,1	22,2 \pm 2,4 ^{bc}	4,63 \pm 0,30
Zinco Nano (1,54 mg planta⁻¹)	4,81 \pm 1,7	< 0,03	8,4 \pm 0,7	362,9 \pm 58,4	18,4 \pm 0,8	< 0,1	21,4 \pm 2,1 ^{bc}	3,89 \pm 0,08

Médias com mesma letra na coluna não diferem pelo teste Tukey ($p \leq 0,05$).

5.5.4 - DETERMINAÇÃO DO BEC, LOD E LOQ

Os valores do BEC (Concentração equivalente ao sinal de fundo), LOD (Limite de Detecção) e LOQ (Limite de Quantificação) foram obtidos pela análise de 10 brancos analíticos autênticos da análise de tecido foliar e posterior tratamento dos dados de intensidade e concentração das 10 medidas. As Tabelas 5.29 e 5.30 contêm os valores determinados para o BEC, LOD e LOQ para cada elemento no ICP OES e no MIP OES, respectivamente.

TABELA 5.29 - Valores determinados para o BEC, LOD e LOQ para o procedimento de análises de amostras de tecido foliar por ICP OES (n = 10)

Elemento (λ – nm)	BEC (mg L⁻¹)	LOD ($\mu\text{g g}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g g}^{-1}$)
B (249,678)	0,012	0,007	0,02
Co (228,615)	0,0089	0,009	0,03
Cu (327,395)	0,0063	0,003	0,009
Fe (238,204)	0,015	0,03	0,1
Mn (293,931)	0,014	0,02	0,05
Mo (202,032)	0,014	0,03	0,1
Zn (206,200)	0,038	0,08	0,3
Zn (213,857)	0,0076	0,005	0,02
Ca (317,933)	0,26	0,03	0,09
K (766,491)	0,34	0,04	0,1
Mg (279,553)	0,069	0,0005	0,002
P (213,618)	3,3	0,2	0,8
S (181,972)	0,28	0,5	2
Si (288,158)	1,3	0,4	1

TABELA 5.30 - Valores determinados para o BEC, LOD e LOQ para o procedimento de análises de amostras de tecido foliar por MIP OES (n = 10)

Elemento (λ – nm)	BEC (mg L⁻¹)	LOD ($\mu\text{g g}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g g}^{-1}$)
B (249,772)	0,0028	0,009	0,03
Co (350,228)	0,038	0,07	0,2
Cu (324,754)	0,010	0,005	0,02
Fe (259,940)	0,0093	0,02	0,05
Mn (257,610)	0,013	0,02	0,06
Mo (379,825)	0,026	0,01	0,03
Zn (213,857)	0,0097	0,002	0,006
Ca (396,847)	0,11	0,01	0,04
K (766,491)	0,039	0,005	0,02
Mg (279,553)	0,041	0,002	0,008
P (214,915)	3,7	1,8	5,9
S (181,972)	-----	-----	-----
Si (251,611)	1,4	0,2	0,6

Conforme observado nas Tabelas 5.29 e 5.30, com exceção do fósforo, que teve um alto valor de BEC, LOD e LOQ, do cobalto e potássio, para os demais elementos os valores desses limites ficaram próximos comparando os dois equipamentos, embora as diferenças de temperatura e energia entre o plasma de argônio e nitrogênio sejam significativas.

O similar desempenho analítico do MIP OES comparado ao ICP OES nas análises de nanosuspensões, tecido vegetal (CRM) e nas determinações do BEC, LOD e LOQ, pode ser atribuída, principalmente, a dois fatores, 1) ao sistema de introdução de amostras que possui um nebulizador OneNeb, o qual utiliza a tecnologia Flow Blurring, capaz de produzir um aerossol com gotículas pequenas, na ordem de micrômetros a nanômetros, com distribuição monodispersa, homogênea e reproduzível, que de uma certa forma compensa ou minimiza a diferença de temperatura do

plasma de nitrogênio em relação ao plasma de argônio, para as matrizes de fertilizantes e de tecido vegetal analisadas neste trabalho. Sabe-se que quando as gotículas do aerossol são menores pode-se empregar menos energia para os processos de vaporização e atomização, sendo o processo de excitação limitado pela quantidade de energia fornecida pelo plasma em função do comprimento de onda do analito, ou seja, para comprimentos de onda baixos, que requerem maior quantidade de energia, o plasma de nitrogênio pode ter tido mais dificuldade para a excitação desses elementos com uma perda de sensibilidade, o que refletiria maiores limites de detecção e quantificação, como os determinados para o fósforo; 2) a configuração axial do MIP OES em relação a configuração radial do ICP OES que contribuiu para um aumento de sensibilidade do plasma de nitrogênio, mesmo para elementos determinados em baixos comprimentos de onda. Essas diferenças de configurações podem ter contribuído para que os parâmetros de desempenho tenham sido similares. Porém, devido à configuração axial e a menor energia do plasma de nitrogênio, seriam esperados efeitos de matriz mais pronunciados no MIP OES, o que refletiria em um maior valor do BEC em relação ao ICP OES, no entanto isso não foi observado, pois o MIP OES, opera com uma interface end-on^[84], isto é, um fluxo de ar introduzido frontalmente ao plasma para remoção da zona fria do plasma e, conseqüentemente, a eliminação ou minimização de interferentes espectrais^[85].

Outro fator que pode contribuir para o desempenho do MIP OES é a otimização individual para cada elemento, da posição de visualização e da vazão de nebulização.

Portanto, para as amostras estudadas neste trabalho, poderia se utilizar o MIP OES alternativamente ao ICP OES com as vantagens de não se utilizar gases caros, reduzindo o custo operacional das análises, eliminando a necessidade de transporte, estoque e abastecimento desses

gases, pois o nitrogênio que alimenta o plasma pode ser obtido diretamente da atmosfera.

Nas análises por ICP OES, o gás argônio é o consumível que mais contribuiu para o custo analítico, considerando-se que os outros itens correspondem a despesas como consumo energético, reagentes, vidrarias, consumíveis e calibração/manutenção do equipamento, salários e encargos trabalhistas dos operadores etc. O custo desse gás pode representar cerca de 45% do custo da análise, para uma base de cálculo de cerca de 500 análises por mês. A utilização do MIP OES, o qual suprime a utilização desse gás, exceto no momento da geração do plasma, pode promover uma redução de custos de 40 a 45% em relação ao plasma de argônio.

No entanto, um equipamento complementa o outro em diversos aspectos, tais como o custo operacional, tempo de análise, análise de amostras com matrizes mais complexas ou elementos com menor comprimento de onda, sendo que, dessa forma, os dois equipamentos tendem a coexistir e não competir entre si.

5.6 - AVALIAÇÃO DA APLICAÇÃO DOS NANO FERTILIZANTES

5.6.1 – AVALIAÇÃO DA APLICAÇÃO DE ZINCO EM ALFACE

Para a comparação das diferentes aplicações de zinco na alface avaliou-se a massa fresca, a massa seca e o teor de zinco na parte aérea das plantas, no período de 10, 15 e 20 dias após a aplicação (DAP) dos fertilizantes, conforme demonstrado nas Tabelas 5.31 e 5.32.

TABELA 5.31 - Massa fresca (g planta⁻¹) da parte aérea de plantas de alface cultivadas em solução nutritiva com 20% m/m zinco (média ± desvio padrão, n = 3)

Solução de Hoagland 20% m/m Zn				
Tratamento	Média Geral	Coleta 1 10 (DAP)	Coleta 2 15 (DAP)	Coleta 3 20 (DAP)
Testemunha	105,1 ± 46,8 ^a	50,7 ± 12,7 ^a	117,0 ± 13,0 ^a	147,6 ± 33,2 ^a
ZnSO₄ - (6,0 mg planta⁻¹)	108,5 ± 35,0 ^a	68,0 ± 9,5 ^a	117,3 ± 14,4 ^a	140,3 ± 22,6 ^a
Zinco comercial - (6,0 mg planta⁻¹)	107,9 ± 38,8 ^a	62,7 ± 6,6 ^a	124,3 ± 23,6 ^a	136,6 ± 26,9 ^a
Zinco Nano – (6,0 mg planta⁻¹)	108,4 ± 31,3 ^a	69,7 ± 6,0 ^a	134,3 ± 11,2 ^a	121,1 ± 18,8 ^a
Zinco Nano – (3,0 mg planta⁻¹)	109,0 ± 30,8 ^a	70,3 ± 7,9 ^a	133,8 ± 11,2 ^a	123,0 ± 12,1 ^a

Médias com mesma letra na coluna não diferem pelo teste Scott-Knott (p≤0,05).

TABELA 5.32 - Massa fresca (g planta⁻¹) da parte aérea de plantas de alface cultivadas em solução nutritiva com 50% m/m de zinco (média ± desvio padrão, n = 3)

Solução de Hoagland 50% m/m Zn				
Tratamento	Média Geral	Coleta 1 10 (DAP)	Coleta 2 15 (DAP)	Coleta 3 20 (DAP)
Testemunha	110,9 ± 47,5 ^a	54,0 ± 13,6 ^a	119,9 ± 18,5 ^a	159,0 ± 7,8 ^a
ZnSO₄ - (6,0 mg planta⁻¹)	112,8 ± 36,7 ^a	66,9 ± 4,6 ^a	129,6 ± 13,5 ^a	142,1 ± 17,8 ^a
Zinco comercial - (6,0 mg planta⁻¹)	112,6 ± 42,4 ^a	60,1 ± 2,9 ^a	130,8 ± 19,9 ^a	147,0 ± 19,6 ^a
Zinco Nano – (6,0 mg planta⁻¹)	118,2 ± 50,0 ^a	67,5 ± 8,2 ^a	110,6 ± 23,5 ^a	176,5 ± 18,3 ^a
Zinco Nano – (3,0 mg planta⁻¹)	119,2 ± 46,7 ^a	59,2 ± 12,3 ^a	140,2 ± 4,0 ^a	158,2 ± 14,5 ^a

Médias com mesma letra na coluna não diferem pelo teste Scott-Knott (p≤0,05).

Para a massa fresca e massa seca da parte aérea não foram verificadas diferenças significativas entre os tratamentos, em todas as épocas de coleta, conforme mostrado nas Tabelas 5.31, 5.32, 5.33 e 5.34. Isso pode ter acontecido porque a dose de fertilizante excedeu a quantidade do nutriente requerida pela cultura, denominada agronomicamente como dose de luxo. Os dados da quantidade de zinco por planta de alface foram retirados de uma referência mais genérica [88] do que específica para esse tipo de cultura, o que resultou em uma dose superestimada.

Neste caso, com um excesso de nutriente não foi possível observar se a diferença das fontes ou das doses do Zinco Nano a 6 mg e a 3 mg planta⁻¹ foram suficientes para aumentar a produtividade. No entanto, esses resultados trazem uma informação extremamente importante que apesar da dosagem alta não ocorreu fitotoxicidade nas plantas, principalmente para a nanosuspensão, a qual devido ao menor tamanho de partícula e a possível facilidade de penetração na planta poderia causar esse efeito de maneira mais pronunciada quando comparado com a aplicação do Zinco Comercial.

TABELA 5.33 - Massa seca (g planta⁻¹) da parte aérea de plantas de alface, cultivadas em solução nutritiva com 20% m/m de zinco (média ± desvio padrão, n = 3)

Solução de Hoagland 20% m/m Zn				
Tratamento	Média Geral	Coleta 1 10 (DAP)	Coleta 2 15 (DAP)	Coleta 3 20 (DAP)
Testemunha	5,75 ± 2,45 ^a	3,10 ± 0,59 ^a	5,81 ± 0,53 ^a	8,35 ± 1,66 ^a
ZnSO₄ - (6,0 mg planta⁻¹)	5,85 ± 1,90 ^a	3,85 ± 0,51 ^a	5,71 ± 0,45 ^a	7,99 ± 1,03 ^a
Zinco comercial - (6,0 mg planta⁻¹)	5,71 ± 1,99 ^a	3,54 ± 0,35 ^a	5,78 ± 1,19 ^a	7,79 ± 0,89 ^a
Zinco Nano – (6,0 mg planta⁻¹)	5,76 ± 1,38 ^a	4,05 ± 0,46 ^a	6,35 ± 0,36 ^a	6,89 ± 0,67 ^a
Zinco Nano – (3,0 mg planta⁻¹)	5,99 ± 1,65 ^a	3,95 ± 0,39 ^a	6,58 ± 0,40 ^a	7,43 ± 0,87 ^a

Médias com mesma letra na coluna não diferem pelo teste Scott-Knott (p≤0,05).

TABELA 5.34 - Massa seca (g planta^{-1}) da parte aérea de plantas de alface, cultivadas em solução nutritiva com 50% m/m de zinco (média \pm desvio padrão, $n = 3$)

Solução de Hoagland 50% m/m Zn				
Tratamento	Média Geral	Coleta 1 10 (DAP)	Coleta 2 15 (DAP)	Coleta 3 20 (DAP)
Testemunha	6,10 \pm 2,61 ^a	3,21 \pm 0,66 ^a	6,01 \pm 0,74 ^a	9,07 \pm 0,64 ^a
ZnSO₄ - (6,0 mg planta⁻¹)	6,02 \pm 1,84 ^a	3,83 \pm 0,15 ^a	6,55 \pm 0,55 ^a	7,67 \pm 1,21 ^a
Zinco comercial - (6,0 mg planta⁻¹)	6,01 \pm 2,11 ^a	3,56 \pm 0,11 ^a	6,39 \pm 0,65 ^a	8,09 \pm 1,28 ^a
Zinco Nano - (6,0 mg planta⁻¹)	6,20 \pm 2,39 ^a	3,94 \pm 0,60 ^a	5,60 \pm 0,70 ^a	9,06 \pm 1,22 ^a
Zinco Nano - (3,0 mg planta⁻¹)	6,38 \pm 2,36 ^a	3,51 \pm 0,76 ^a	7,04 \pm 0,21 ^a	8,58 \pm 1,20 ^a

Médias com mesma letra na coluna não diferem pelo teste Scott-Knott ($p \leq 0,05$).

Quanto às análises de zinco no tecido foliar, conforme pode-se observar nas Tabelas 5.35 e 5.36 o Zinco Nano na dose de 6 mg de Zn planta⁻¹ apresentou melhores resultados que os demais tratamentos, em solução nutritiva com 20% de força iônica, e resultados iguais ao sulfato de zinco em solução nutritiva com 50%.

TABELA 5.35 - Teor de zinco (mg kg^{-1}) na massa seca de plantas de alface, cultivadas com solução nutritiva com 20% m/m de zinco (média \pm desvio padrão, $n = 3$)

Solução de Hoagland 20% m/m Zn				
Tratamento	Média Geral	Coleta 1 10 (DAP)	Coleta 2 15 (DAP)	Coleta 3 20 (DAP)
Testemunha	$31,1 \pm 3,6^d$	$33,7 \pm 5,2^d$	$31,0 \pm 1,5^d$	$28,6 \pm 2,0^d$
ZnSO₄ - (6,0 mg planta⁻¹)	$161,8 \pm 19,6^b$	$182,1 \pm 21,1^b$	$157,1 \pm 4,5^b$	$146,1 \pm 7,3^b$
Zinco comercial - (6,0 mg planta⁻¹)	$139,1 \pm 32,7^c$	$177,4 \pm 20,9^b$	$131,1 \pm 12,6^c$	$108,8 \pm 3,6^c$
Zinco Nano - (6,0 mg planta⁻¹)	$192,6 \pm 25,8^a$	$225,2 \pm 5,2^a$	$178,3 \pm 4,34^a$	$174,1 \pm 14,4^a$
Zinco Nano - (3,0 mg planta⁻¹)	$142,1 \pm 16,7^c$	$159,0 \pm 1,8^c$	$142,1 \pm 2,9^c$	$125,1 \pm 15,5^c$

Médias com mesma letra na coluna não diferem pelo teste Scott-Knott ($p \leq 0,05$).

TABELA 5.36 - Teor de zinco (mg kg^{-1}) na massa seca de plantas de alface, cultivadas com solução nutritiva com 50% m/m de zinco (média \pm desvio padrão, $n = 3$)

Solução de Hoagland 50% m/m Zn				
Tratamento	Média Geral	Coleta 1 10 (DAP)	Coleta 2 15 (DAP)	Coleta 3 20 (DAP)
Testemunha	$36,9 \pm 8,9^d$	$45,9 \pm 8,0^c$	$36,3 \pm 4,4^c$	$28,4 \pm 2,5^c$
ZnSO₄ - (6,0 mg planta⁻¹)	$176,6 \pm 29,6^a$	$212,4 \pm 7,2^a$	$164,9 \pm 20,0^a$	$152,5 \pm 7,9^a$
Zinco comercial - (6,0 mg planta⁻¹)	$148,5 \pm 31,9^b$	$187,3 \pm 7,8^b$	$142,1 \pm 9,1^b$	$116,1 \pm 4,3^b$
Zinco Nano - (6,0 mg planta⁻¹)	$177,8 \pm 37,3^a$	$212,8 \pm 10,1^a$	$181,7 \pm 24,6^a$	$139,0 \pm 27,4^a$
Zinco Nano - (3,0 mg planta⁻¹)	$132,0 \pm 31,3^c$	$168,0 \pm 18,1^b$	$128,6 \pm 3,3^b$	$99,4 \pm 5,8^b$

Médias com mesma letra na coluna não diferem pelo teste Scott-Knott ($p \leq 0,05$).

Embora, os comentários apresentados sejam válidos considerando-se os resultados obtidos, agronomicamente, é mais interessante e correto avaliar os resultados pelo nutriente acumulado na planta, visto que cada planta terá uma área

foliar distinta, no momento da aplicação, e uma massa seca diferente. O resultado acumulado é obtido pela multiplicação do teor do nutriente determinado (mg kg^{-1}) pela massa seca da planta (kg planta^{-1}). Ao avaliar-se o resultado de zinco acumulado por planta (Tabelas 5.37 e 5.38) note-se que o Zinco Nano ($6,0 \text{ mg planta}^{-1}$), para a solução nutritiva a 20%, apresentou maior concentração em todas as três coletas, sendo estatisticamente igual ao sulfato apenas na última coleta. Na solução nutritiva 50% m/m, tanto o sulfato de zinco quanto o Zinco Nano ($6,0 \text{ mg planta}^{-1}$) apresentaram os melhores resultados, sendo estatisticamente iguais. Em ambas soluções os resultados da aplicação do Zinco Comercial e do Zinco Nano ($3,0 \text{ mg planta}^{-1}$) foram estatisticamente iguais. Isso demonstra uma tendência ao aumento da eficiência para a aplicação Zinco Nano em relação aos demais tratamentos.

TABELA 5.37 - Teor de zinco acumulado na parte aérea (mg planta^{-1}) de plantas de alface (massa seca x teor de Zn), cultivadas com 20% m/m de zinco (média \pm desvio padrão, n = 3)

Solução de Hoagland 20% m/m Zn				
Tratamento	Média Geral	Coleta 1 10 (DAP)	Coleta 2 15 (DAP)	Coleta 3 20 (DAP)
Testemunha	0,17 \pm 0,06 ^d	0,10 \pm 0,01 ^c	0,18 \pm 0,02 ^c	0,24 \pm 0,05 ^c
ZnSO₄ - (6,0 mg planta⁻¹)	0,92 \pm 0,24 ^b	0,71 \pm 0,18 ^b	0,90 \pm 0,10 ^b	1,17 \pm 0,15 ^a
Zinco comercial - (6,0 mg planta⁻¹)	0,74 \pm 0,13 ^c	0,63 \pm 0,10 ^b	0,75 \pm 0,10 ^b	0,85 \pm 0,11 ^b
Zinco Nano – (6,0 mg planta⁻¹)	1,08 \pm 0,17 ^a	0,91 \pm 0,10 ^a	1,13 \pm 0,06 ^a	1,20 \pm 0,16 ^a
Zinco Nano – (3,0 mg planta⁻¹)	0,83 \pm 0,19 ^c	0,63 \pm 0,06 ^b	0,93 \pm 0,04 ^b	0,94 \pm 0,22 ^b

Médias com mesma letra na coluna não diferem pelo teste Scott-Knott ($p \leq 0,05$).

TABELA 5.38 - Teor de zinco acumulado na parte aérea (mg planta⁻¹) de plantas de alface (massa seca x teor de Zn), cultivadas cultivadas com 50% m/m de zinco (média ± desvio padrão, n = 3)

Solução de Hoagland 50% m/m Zn				
Tratamento	Média Geral	Coleta 1 10 (DAP)	Coleta 2 15 (DAP)	Coleta 3 20 (DAP)
Testemunha	0,21 ± 0,05 ^c	0,15 ± 0,05 ^c	0,22 ± 0,02 ^b	0,26 ± 0,01 ^c
ZnSO₄ - (6,0 mg planta⁻¹)	1,02 ± 0,21 ^a	0,81 ± 0,05 ^a	1,09 ± 0,21 ^a	1,17 ± 0,17 ^a
Zinco comercial - (6,0 mg planta⁻¹)	0,84 ± 0,15 ^b	0,67 ± 0,05 ^b	0,90 ± 0,04 ^a	0,94 ± 0,14 ^b
Zinco Nano – (6,0 mg planta⁻¹)	1,03 ± 0,21 ^a	0,84 ± 0,12 ^a	1,01 ± 0,08 ^a	1,24 ± 0,17 ^a
Zinco Nano – (3,0 mg planta⁻¹)	0,78 ± 0,17 ^b	0,59 ± 0,17 ^b	0,91 ± 0,04 ^a	0,85 ± 0,10 ^b

Médias com mesma letra na coluna não diferem pelo teste Scott-Knott ($p \leq 0,05$).

No caso da cultura da alface, provavelmente, tenha ocorrido uma dificuldade de observar-se uma diferença mais significativa, na absorção do zinco nanométrico e micrométrico em relação ao sulfato de zinco, 1) pela questão da superdose empregada e 2) pelo fato dessa cultura ser de ciclo curto, e como é conhecido os fertilizantes produzidos com matérias-primas como sulfatos, cloretos, nitratos apresentam liberação mais rápida do que os fertilizantes fabricados com óxidos e carbonatos, os quais apresentam liberação de nutriente mais gradual, diminuindo o efeito de fitotoxicidade e apresentando ação mais prolongada [38].

As figuras apresentadas a seguir ilustram as plantas de alface, 15 dias após a aplicação dos tratamentos, cultivadas em solução nutritiva a 20% e 50% m/m de força iônica do nutriente zinco, respectivamente. Nota-se que não há uma diferença significativa de tamanho para as plantas correspondentes aos tratamentos.

Plantas de alface, 15 dias após a aplicação dos tratamentos, cultivadas em solução nutritiva a 20% m/m de força iônica do nutriente Zn.



FIGURA 5.19 – Testemunha.



FIGURA 5.20 - Sulfato de Zinco (6,0 mg planta⁻¹).



FIGURA 5.21 - Zinco Comercial (6,0 mg planta⁻¹).



FIGURA 5.22 - Zinco Nano (6,0 mg planta⁻¹).

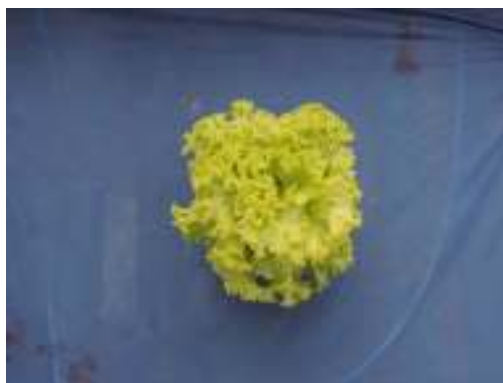


FIGURA 5.23 - Zinco Nano ($3,0 \text{ mg planta}^{-1}$).

Plantas de alface, aos 15 dias após a aplicação dos tratamentos, cultivadas em solução nutritiva a 50% m/m de força iônica do nutriente Zn.



FIGURA 5.24 - Testemunha



FIGURA 5.25 – Sulfato de zinco ($6,0 \text{ mg planta}^{-1}$).



FIGURA 5.26 - Zinco Comercial (6,0 mg planta⁻¹).

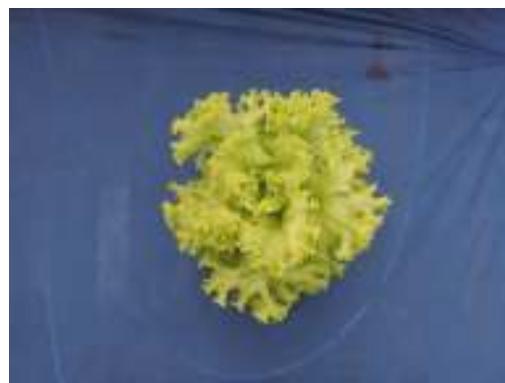


FIGURA 5.27 - Zinco Nano (6,0 mg planta⁻¹).



FIGURA 5.28 - Zinco Nano (3,0 mg planta⁻¹).

5.6.2 – AVALIAÇÃO DA APLICAÇÃO DE CÁLCIO EM ALFACE

A fim de comparar as diferentes aplicações de cálcio na alface avaliou-se a massa fresca, a massa seca e o teor de cálcio na parte aérea das plantas, no período de 10, 15 e 20 dias após a aplicação (DAP) dos fertilizantes, conforme apresentado nas tabelas a seguir. Porém, foram observados sintomas de fitotoxicidade nas plantas pulverizadas com cloreto de cálcio após a aplicação, o que prejudicou o desenvolvimento vegetativo das plantas submetidas ao

tratamento (Figuras 5.29 e 5.30). Portanto, a aplicação do cloreto de cálcio não foi considerada para efeito de comparação com os demais tratamentos.



FIGURA 5.29 - Plantas com sintomas de fitotoxicidade pelo tratamento com cloreto de cálcio 5 dias após a aplicação.



FIGURA 5.30 - Plantas com sintomas de fitotoxicidade pelo tratamento com cloreto de cálcio 10 dias após a aplicação.

Para massa seca da parte aérea em cultivo com 20% m/m de cálcio não houve diferença significativa entre os tratamentos na primeira coleta (Tabelas 5.39 e 5.40). Nas duas coletas seguintes, o tratamento Cálcio Nano proporcionou maior massa seca de plantas, seguido por Cálcio Comercial e Cálcio Nano (100

mg planta⁻¹), que foram superiores aos demais tratamentos. No cultivo com 50% m/m de cálcio, na primeira e na segunda coletas, os tratamentos não diferiram significativamente entre si. Na última coleta, os tratamentos com Cálcio Nano (200 mg planta⁻¹) e Cálcio Nano (100 mg planta⁻¹) foram significativamente superiores ao tratamento com Cálcio Comercial.

TABELA 5.39 - Massa seca (g planta⁻¹) da parte aérea de plantas de alface cultivadas em solução nutritiva com 20% m/m de cálcio (média ± desvio padrão, n = 3)

Solução de Hoagland 20% m/m Ca				
Tratamento	Média Geral	Coleta 1 10 (DAP)	Coleta 2 15 (DAP)	Coleta 3 20 (DAP)
Testemunha	2,04 ± 0,33 ^c	1,82 ± 0,31 ^a	1,95 ± 0,27 ^c	2,35 ± 0,20 ^c
Cálcio comercial - (200 mg planta⁻¹)	2,42 ± 0,28 ^b	2,19 ± 0,23 ^a	2,44 ± 0,06 ^b	2,63 ± 0,32 ^b
Cálcio Nano – (200 mg planta⁻¹)	2,76 ± 0,67 ^a	2,01 ± 0,22 ^a	2,96 ± 0,14 ^a	3,32 ± 0,60 ^a
Cálcio Nano – (100 mg planta⁻¹)	2,46 ± 0,46 ^b	2,00 ± 0,06 ^a	2,50 ± 0,13 ^b	2,87 ± 0,51 ^b

Médias com mesma letra na coluna não diferem pelo teste Scott-Knott (p≤0,05).

TABELA 5.40 – Massa seca (g planta⁻¹) da parte aérea de plantas de alface cultivadas em solução nutritiva com 50% m/m de cálcio (média ± desvio padrão, n = 3)

Solução de Hoagland 50% m/m Ca				
Tratamento	Média Geral	Coleta 1 10 (DAP)	Coleta 2 15 (DAP)	Coleta 3 20 (DAP)
Testemunha	2,93 ± 0,77 ^b	2,16 ± 0,19 ^a	2,76 ± 0,23 ^b	3,87 ± 0,12 ^b
Cálcio comercial - (200 mg planta⁻¹)	3,43 ± 0,73 ^a	2,62 ± 0,09 ^a	3,41 ± 0,02 ^a	4,27 ± 0,33 ^b
Cálcio Nano – (200 mg planta⁻¹)	3,73 ± 1,17 ^a	2,48 ± 0,29 ^a	3,73 ± 0,86 ^a	4,98 ± 0,02 ^a
Cálcio Nano – (100 mg planta⁻¹)	3,48 ± 0,95 ^a	2,43 ± 0,13 ^a	3,55 ± 0,38 ^a	4,47 ± 0,59 ^a

Médias com mesma letra na coluna não diferem pelo teste Scott-Knott (p≤0,05).

Na avaliação de massa fresca de plantas em cultivo com 20% m/m de cálcio, na primeira e na terceira coletas não houve uma diferença significativa entre os tratamentos (Tabela 5.41). Porém, verificou-se na segunda coleta, que o tratamento com Cálcio Nano (200 mg planta⁻¹) proporcionou maior massa fresca. Posteriormente, foram efetuados os tratamentos Cálcio Comercial e Cálcio Nano (100 mg planta⁻¹), que foram estatisticamente iguais. No cultivo em 50% m/m de cálcio (Tabela 5.42), os tratamentos não diferiram entre si nas três coletas.

TABELA 5.41 - Massa fresca (g planta⁻¹) da parte aérea de plantas de alface, cultivadas em solução nutritiva com 20% m/m de cálcio (média ± desvio padrão, n = 3)

Solução de Hoagland 20% m/m Ca				
Tratamento	Média Geral	Coleta 1 10 (DAP)	Coleta 2 15 (DAP)	Coleta 3 20 (DAP)
Testemunha	24,7 ± 3,8 ^c	23,4 ± 1,7 ^a	22,9 ± 4,4 ^c	27,8 ± 3,6 ^a
Cálcio comercial - (200 mg planta⁻¹)	30,2 ± 3,6 ^b	26,4 ± 2,8 ^a	31,6 ± 0,9 ^b	32,6 ± 3,2 ^a
Cálcio Nano – (200 mg planta⁻¹)	35,1 ± 7,2 ^a	27,2 ± 3,8 ^a	39,9 ± 1,8 ^a	38,1 ± 7,1 ^a
Cálcio Nano – (100 mg planta⁻¹)	29,7 ± 5,7 ^b	23,1 ± 1,6 ^a	32,8 ± 3,2 ^b	33,3 ± 4,1 ^a

Médias com mesma letra na coluna não diferem pelo teste Scott-Knott (p≤0,05).

TABELA 5.42 – Massa fresca (g planta⁻¹) da parte aérea de plantas de alface, cultivadas em solução nutritiva com 50% m/m de cálcio (média ± desvio padrão, n = 3)

Solução de Hoagland 50% m/m Ca				
Tratamento	Média Geral	Coleta 1 10 (DAP)	Coleta 2 15 (DAP)	Coleta 3 20 (DAP)
Testemunha	37,7 ± 7,4 ^b	28,8 ± 0,4 ^a	38,5 ± 1,8 ^a	45,7 ± 0,4 ^a
Cálcio comercial - (200 mg planta⁻¹)	43,0 ± 7,2 ^a	34,5 ± 0,5 ^a	44,5 ± 1,2 ^a	50,1 ± 4,2 ^a
Cálcio Nano – (200 mg planta⁻¹)	45,4 ± 11,5 ^a	32,1 ± 2,5 ^a	51,3 ± 11,2 ^a	52,7 ± 0,5 ^a
Cálcio Nano – (100 mg planta⁻¹)	43,2 ± 9,9 ^a	31,5 ± 0,2 ^a	47,97 ± 6,96 ^a	50,2 ± 5,8 ^a

Médias com mesma letra na coluna não diferem pelo teste Scott-Knott (p≤0,05).

Em solução nutritiva com 20% m/m da força iônica do nutriente em estudo, plantas tratadas com Cálcio Nano (200 mg planta⁻¹) apresentaram maiores teores de cálcio nos tecidos foliares na primeira coleta, seguido pelos tratamentos com Cálcio Comercial e Cálcio Nano (100 mg planta⁻¹), que foram significativamente superiores ao tratamento da Testemunha (Tabela 5.43). Na segunda coleta, todos os tratamentos proporcionaram teores de Ca significativamente superiores à Testemunha, porém não diferiram entre si. Já no último tempo de coleta, o tratamento Cálcio Comercial foi superior a todos os tratamentos.

Nas plantas cultivadas em solução com 50% m/m de Cálcio (Tabela 5.44) nas duas primeiras coletas o tratamento com Cálcio Comercial apresentou maior teor de cálcio. Em seguida, vieram os tratamentos Cálcio Nano (200 mg planta⁻¹) e Cálcio Nano (100 mg planta⁻¹), que foram superiores à Testemunha. Na terceira coleta, todos tratamentos não diferiram significativamente entre si, inclusive a Testemunha.

TABELA 5.43 - Teor de cálcio (%) na massa seca de plantas de alface, cultivadas em solução nutritiva com 20% m/m de cálcio (média ± desvio padrão, n = 3)

Solução de Hoagland 20% m/m Ca				
Tratamento	Média Geral	Coleta 1 10 (DAP)	Coleta 2 15 (DAP)	Coleta 3 20 (DAP)
Testemunha	0,50 ± 0,16 ^c	0,33 ± 0,03 ^c	0,53 ± 0,09 ^b	0,62 ± 0,14 ^b
Cálcio comercial - (200 mg planta⁻¹)	0,95 ± 0,15 ^a	0,82 ± 0,09 ^b	1,06 ± 0,17 ^a	0,98 ± 0,11 ^a
Cálcio Nano – (200 mg planta⁻¹)	0,92 ± 0,14 ^a	1,02 ± 0,09 ^a	0,93 ± 0,01 ^a	0,81 ± 0,18 ^b
Cálcio Nano – (100 mg planta⁻¹)	0,74 ± 0,12 ^b	0,64 ± 0,13 ^b	0,81 ± 0,1 ^a	0,76 ± 0,10 ^b

Médias com mesma letra na coluna não diferem pelo teste Scott-Knott ($p \leq 0,05$).

TABELA 5.44 - Teor de cálcio (%) na massa seca de plantas de alface, cultivadas em solução nutritiva com 50% m/m de cálcio (média ± desvio padrão, n = 3)

Solução de Hoagland 50% m/m Ca				
Tratamento	Média Geral	Coleta 1 10 (DAP)	Coleta 2 15 (DAP)	Coleta 3 20 (DAP)
Testemunha	0,79 ± 0,19 ^d	0,56 ± 0,10 ^c	0,94 ± 0,05 ^c	0,88 ± 0,06 ^a
Cálcio comercial - (200 mg planta⁻¹)	1,18 ± 0,20 ^a	1,15 ± 0,18 ^a	1,39 ± 0,08 ^a	1,00 ± 0,10 ^a
Cálcio Nano – (200 mg planta⁻¹)	1,02 ± 0,16 ^b	0,96 ± 0,05 ^b	1,22 ± 0,05 ^b	0,87 ± 0,05 ^a
Cálcio Nano – (100 mg planta⁻¹)	0,95 ± 0,21 ^c	0,85 ± 0,14 ^b	1,20 ± 0,06 ^b	0,80 ± 0,05 ^a

Médias com mesma letra na coluna não diferem pelo teste Scott-Knott ($p \leq 0,05$).

Para o acúmulo de cálcio (Tabela 5.45) em plantas cultivadas em solução com 20% m/m do nutriente, nas três coletas realizadas os tratamentos Cálcio Comercial e Cálcio Nano (200 mg planta⁻¹) foram superiores aos demais, seguido por Cálcio Nano (100 mg planta⁻¹), que diferiu do tratamento Testemunha.

Já no cultivo com 50% m/m de Ca (Tabela 5.46) na solução, na primeira coleta o Cálcio Comercial apresentou maior acúmulo do nutriente. Os tratamentos Cálcio Nano (200 mg planta⁻¹) e Cálcio Nano (100 mg planta⁻¹) diferiram significativamente da Testemunha. Na segunda coleta, os tratamentos não diferiram entre si, porém foram significativamente superiores à Testemunha. Na última coleta, o Cálcio Comercial e Cálcio Nano (200 mg planta⁻¹) proporcionaram maiores teores de cálcio às plantas.

TABELA 5.45 - Teor de cálcio acumulado na parte aérea (mg planta⁻¹) de plantas de alface (massa seca x teor de Ca), cultivadas em solução nutritiva com 20% m/m de cálcio (média ± desvio padrão, n = 3)

Solução de Hoagland 20% m/m Ca				
Tratamento	Média Geral	Coleta 1 10 (DAP)	Coleta 2 15 (DAP)	Coleta 3 20 (DAP)
Testemunha	10,4 ± 4,4 ^c	5,98 ± 0,83 ^c	10,3 ± 0,5 ^c	14,8 ± 4,4 ^c
Cálcio comercial - (200 mg planta⁻¹)	23,2 ± 5,1 ^a	18,0 ± 3,6 ^a	25,9 ± 4,7 ^a	25,8 ± 2,8 ^a
Cálcio Nano – (200 mg planta⁻¹)	24,7 ± 4,0 ^a	20,5 ± 3,4 ^a	27,4 ± 3,0 ^a	26,1 ± 1,3 ^a
Cálcio Nano – (100 mg planta⁻¹)	18,2 ± 4,8 ^b	12,8 ± 2,5 ^b	20,2 ± 1,7 ^b	21,7 ± 3,5 ^b

Médias com mesma letra na coluna não diferem pelo teste Scott-Knott (p≤0,05).

TABELA 5.46 - Teor de cálcio acumulado na parte aérea (mg planta^{-1}) de plantas de alface (massa seca x teor de Ca), cultivadas com 50% m/m de cálcio (média \pm desvio padrão, $n = 3$)

Solução de Hoagland 50% m/m Ca				
Tratamento	Média Geral	Coleta 1 10 (DAP)	Coleta 2 15 (DAP)	Coleta 3 20 (DAP)
Testemunha	24,0 \pm 9,9 ^c	12,0 \pm 1,3 ^c	26,1 \pm 2,7 ^b	33,9 \pm 3,2 ^b
Cálcio comercial - (200 mg planta⁻¹)	40,0 \pm 9,1 ^a	30,1 \pm 5,7 ^a	47,4 \pm 2,9 ^a	42,7 \pm 7,3 ^a
Cálcio Nano – (200 mg planta⁻¹)	37,4 \pm 11,5 ^a	23,8 \pm 3,0 ^b	45,2 \pm 9,7 ^a	43,3 \pm 2,7 ^a
Cálcio Nano – (100 mg planta⁻¹)	32,9 \pm 10,9 ^b	20,5 \pm 2,5 ^b	42,7 \pm 6,1 ^a	35,7 \pm 6,5 ^b

Médias com mesma letra na coluna não diferem pelo teste Scott-Knott ($p \leq 0,05$).

As figuras a seguir ilustram as plantas de alface no 10º dia após a aplicação dos tratamentos cultivadas em solução nutritiva a 20% e 50% m/m de força iônica do nutriente cálcio, respectivamente. Pode-se notar uma diferença significativa de tamanho para as plantas correspondentes ao tratamento com Cálcio Nano.

Plantas de alface, no décimo dia após a aplicação dos tratamentos, cultivadas em solução nutritiva a 20% de força iônica do nutriente cálcio.



FIGURA 5.31 – Testemunha.



FIGURA 5.32 - Cálcio Comercial ($200 \text{ mg planta}^{-1}$).



FIGURA 5.33 - Cálcio Nano ($200 \text{ mg planta}^{-1}$).



FIGURA 5.34 - Cálcio Nano ($100 \text{ mg planta}^{-1}$).

Plantas de alface, no décimo dia após a aplicação dos tratamentos, cultivadas em solução nutritiva a 50% de força iônica do nutriente cálcio.



FIGURA 5.35 – Testemunha.



FIGURA 5.36 - Cálcio Comercial (200 mg planta⁻¹).



FIGURA 5.37 - Cálcio Nano (200 mg planta⁻¹).



FIGURA 5.38 - Cálcio Nano (100 mg planta⁻¹).

5.6.3 – AVALIAÇÃO DA APLICAÇÃO DE MANGANÊS E ZINCO EM SOJA

5.6.3.1 – AVALIAÇÃO DA APLICAÇÃO DE MANGANÊS

Os resultados para a quantidade de manganês acumulado por planta, 15 dias após a aplicação (Tabela 5.47), possibilitam constatar uma maior concentração desse elemento no tratamento com sulfato de manganês seguido do tratamento com Manganês Nano (0,145 mg planta⁻¹), Manganês Nano (0,29 mg planta⁻¹), Manganês Comercial e a Testemunha, respectivamente. Algumas análises foram realizadas por laboratório de prestação de serviços, sendo a medida realizada sem replicatas por uma questão de custo.

TABELA 5.47 - Avaliação de manganês na folha de soja 15 dias após a aplicação

Tratamento	Teor de Mn na folha (mg kg ⁻¹ em Massa Seca)*	Massa seca (g planta ⁻¹)*	Acumulado Mn (mg planta ⁻¹)*
Testemunha	33,9	14,6	0,495
Sulfato de Manganês (0,29 mg planta ⁻¹)	35,3	15,6	0,551
Manganês Comercial (0,29 mg planta ⁻¹)	36,3	13,9	0,505
Manganês Nano (0,29 mg planta ⁻¹)	31,5	16,3	0,514
Manganês Nano (0,145 mg planta ⁻¹)	30,9	16,9	0,522

*Resultados realizado em laboratório terceiro sem replicatas.

Pode-se observar que não houve diferença estatística para a massa seca entre os diferentes tratamentos (Tabela 5.48). Para a massa seca de grãos não foi possível fazer a comparação estatística, visto que os valores foram determinados sem replicatas por laboratório terceirizado.

TABELA 5.48 - Avaliação de massa seca de planta e massa seca de grãos, 60 dias após a aplicação (média \pm desvio padrão, n = 4)

Tratamento	Massa Seca (g planta⁻¹)	Massa Seca (g grãos⁻¹ planta⁻¹)*
Testemunha	17,9 \pm 1,8 ^a	31,1
Sulfato de Manganês (0,29 mg planta⁻¹)	18,7 \pm 2,4 ^a	37,7
Manganês Comercial (0,29 mg planta⁻¹)	18,2 \pm 1,8 ^a	41,2
Manganês Nano (0,29 mg planta⁻¹)	18,1 \pm 1,9 ^a	38,0
Manganês Nano (0,145 mg planta⁻¹)	17,7 \pm 2,4 ^a	37,4

Médias com mesma letra na coluna não diferem pelo teste Scott-Knott ($p \leq 0,05$).

*Resultados sem replicatas.

Observa-se que 60 dias após a aplicação a concentração de manganês nas folhas e o somatório nas folhas e grãos, encontram-se maiores no tratamento com o Manganês Comercial, seguido pelo sulfato de manganês, sendo que as concentrações de manganês foram estatisticamente iguais para a testemunha e para as doses de Manganês Nano (Tabelas 5.49 e 5.50). Porém, a quantidade de manganês nos grãos foi maior para os dois tratamentos com o Manganês Nano e para o sulfato de manganês. Este fenômeno é descrito, agronomicamente, como efeito da redistribuição dos nutrientes. Possivelmente, a velocidade de translocação do manganês da folha para o grão, com aplicação do Manganês Nano e do sulfato de manganês, ocorra quase na mesma velocidade, enquanto a concentração de manganês na folha continua sendo maior para o Manganês Comercial. Essa translocação do produto nanométrico comparada ao Manganês Comercial pode ser atribuída ao menor tamanho de partícula do Manganês Nano e a uma maior mobilidade comparativamente ao sulfato de manganês, o qual se encontra na forma de íons totalmente disponíveis para a rápida absorção da planta. No entanto, ainda não se conhecem os mecanismos de incorporação das nanopartículas pelas plantas.

TABELA 5.49 - Avaliação de manganês na folha de soja, no grão e na folha + grão, 60 dias após a aplicação (média ± desvio padrão, n = 4)

Tratamento	Mn na folha (mg kg⁻¹)	Mn no grão (mg kg⁻¹)*	Mn folha + grão (mg kg⁻¹)
Testemunha	22,6 ± 3,0 ^c	16,3	38,9
Sulfato de Manganês (0,29 mg planta⁻¹)	36,6 ± 5,8 ^b	20,2	56,8
Manganês Comercial (0,29 mg planta⁻¹)	49,2 ± 3,0 ^a	16,0	65,2
Manganês Nano (0,29 mg planta⁻¹)	32,3 ± 9,1 ^c	19,2	51,5
Manganês Nano (0,145 mg planta⁻¹)	28,5 ± 7,1 ^c	20,2	48,7

Médias com mesma letra na coluna não diferem pelo teste Scott-Knott (p≤0,05).

*Análise realizada sem replicatas.

TABELA 5.50 - Avaliação do acúmulo de manganês na folha (massa seca planta x teor de Mn planta), no grão de soja (massa seca grão x teor de Mn grão), acúmulo de manganês folha+grão (acumulado Mn folha + acumulado Mn grão) 60 dias após a aplicação (média ± desvio padrão, n = 4)

Tratamento	Acumulado Mn na folha (mg planta⁻¹)	Acumulado Mn no grão (mg grão⁻¹ planta⁻¹)*	Acumulado Mn folha+grão (mg planta⁻¹)*
Testemunha	0,405 ± 0,053 ^c	0,506	0,911
Sulfato de Manganês (0,29 mg planta⁻¹)	0,684 ± 0,108 ^b	0,761	1,66
Manganês Comercial (0,29 mg planta⁻¹)	0,895 ± 0,055 ^a	0,659	1,55
Manganês Nano (0,29 mg planta⁻¹)	0,585 ± 0,166 ^c	0,730	1,32
Manganês Nano (0,145 mg planta⁻¹)	0,505 ± 0,126 ^c	0,757	1,26

Médias com mesma letra na coluna não diferem pelo teste Scott-Knott (p≤0,05).

*Análise realizada sem replicatas.

Conforme observa-se na Tabela 5.51, a maior produtividade foi encontrada nos tratamentos com os Manganês Nano (0,29 mg planta⁻¹) com

incremento de aproximadamente 14,3, 19,5 e 13,6% em relação à testemunha, ao sulfato de manganês e ao Manganês Comercial, respectivamente. Embora, os resultados da produtividade sejam estatisticamente iguais para todos os tratamentos o aumento da quantidade de 7 sacos ha⁻¹ é significativo.

Quando compara-se a produtividade da aplicação do Manganês Nano (0,145 mg planta⁻¹) obtiveram-se aumentos de produtividade de 9,9; 15,0 e 9,3% em relação à testemunha, ao sulfato de manganês e ao Manganês Comercial, respectivamente, equivalente a um aumento de 5 sacos ha⁻¹, o que também é significativo para o produtor.

Os resultados de massa de mil sementes foram estatisticamente iguais para todos os tratamentos.

TABELA 5.51 - Avaliação de Massa de Mil Sementes (MMS) e produtividade (média ± desvio padrão, n = 3)

Tratamento	MMS (g)	Produtividade (sacos ha⁻¹)
Testemunha	147,1 ± 4,0 ^a	50,3 ± 2,1 ^b
Sulfato de Manganês (0,29 mg planta⁻¹)	146,8 ± 4,5 ^a	48,1 ± 0,6 ^b
Manganês Comercial (0,29 mg planta⁻¹)	150,2 ± 6,7 ^a	50,6 ± 2,8 ^b
Manganês Nano (0,29 mg planta⁻¹)	152,0 ± 5,5 ^a	57,5 ± 4,2 ^a
Manganês Nano (0,145 mg planta⁻¹)	145,8 ± 5,3 ^a	55,3 ± 6,4 ^a

Médias com mesma letra na coluna não diferem pelo teste Scott-Knott (p≤0,05).

5.6.3.2 – AVALIAÇÃO DA APLICAÇÃO DE ZINCO

Os resultados obtidos 15 dias após a aplicação (Tabela 5.52) evidenciam que o tratamento com o Zinco Nano (0,098 mg planta⁻¹) gerou a maior concentração de zinco distribuídos nas folhas, seguido dos tratamentos com sulfato de zinco, Zinco Comercial, Zinco Nano (0,196 mg planta⁻¹) e testemunha. Porém, considerando-se a massa seca para a avaliação da quantidade de zinco acumulado na planta, o tratamento com sulfato de zinco demonstrou uma maior concentração de zinco, seguido do tratamento com Zinco Comercial, Zinco Nano

(0,098 mg planta⁻¹) e (0,196 mg planta⁻¹), e a Testemunha, respectivamente. Nesse caso, a informação mais importante do ponto de vista agrônômico é a quantidade de nutriente acumulado por planta, isso porque a quantidade de nutrientes está relacionada com a área foliar da planta que recebeu a aplicação do fertilizante e, conseqüentemente, com a quantidade de massa seca da planta. Algumas análises foram efetuadas por laboratório terceirizado, sendo a análise realizada sem replicatas por uma questão de custo.

TABELA 5.52 - Avaliação do acúmulo de zinco na folha de soja e no grão 15 dias após a aplicação

Tratamento	Zn na folha (mg kg⁻¹ em Massa Seca)*	Massa seca (g planta⁻¹)*	Acumulado Zn na folha (mg planta⁻¹)*
Testemunha	32,1	15,4	0,494
Sulfato de Zinco (0,196 mg planta⁻¹)	36,7	16,5	0,606
Zinco Comercial (0,196 mg planta⁻¹)	35,1	15,6	0,548
Zinco Nano (0,196 mg planta⁻¹)	32,6	15,2	0,496
Zinco Nano (0,098 mg planta⁻¹)	39,3	12,7	0,499

*Resultados realizado em laboratório terceiro sem replicatas.

Pode-se observar que não houve diferença estatística para a massa seca entre os diferentes tratamentos (Tabela 5.53). Para a massa seca de grãos não foi possível fazer a comparação estatística, visto que os valores foram determinados sem replicatas por laboratório terceirizado.

TABELA 5.53 - Avaliação de massa seca de planta e massa seca de grãos, 60 dias após a aplicação (média ± desvio padrão, n = 4)

Tratamento	Massa Seca (g planta⁻¹)	Massa Seca (g grãos⁻¹ planta⁻¹)*
Testemunha	17,9 ± 1,6 ^a	32,0
Sulfato de Zinco (0,196mg planta⁻¹)	20,1 ± 3,8 ^a	34,7
Zinco Comercial (0,196 mg planta⁻¹)	18,8 ± 2,3 ^a	31,8
Zinco Nano (0,196 mg planta⁻¹)	18,5 ± 1,9 ^a	35,5
Zinco Nano (0,098 mg planta⁻¹)	18,4 ± 2,8 ^a	31,4

Médias com mesma letra na coluna não diferem pelo teste Scott-Knott ($p \leq 0,05$).

*Resultados sem replicatas.

Observa-se que 60 dias após a aplicação, as maiores concentrações de zinco nas folhas e no somatório dos teores das folha e grão foram nos tratamentos com Zinco Nano (0,196 mg planta⁻¹) e sulfato de zinco, seguido pelos tratamentos com Zinco Comercial e Zinco Nano (0,098 mg planta⁻¹) (Tabelas 5.54 e 5.55). Para os teores de zinco no grão, os maiores teores, acumulados foram nos tratamentos com Zinco Nano (0,196 mg planta⁻¹) e Zinco Comercial, seguidos pelos tratamentos com sulfato de zinco, Zinco Nano (0,098 mg planta⁻¹) e a testemunha.

TABELA 5.54 - Avaliação de zinco na folha de soja, no grão e na folha + grão, 60 dias após a aplicação (média ± desvio padrão, n = 4)

Tratamento	Zn na folha (mg kg⁻¹)	Zn no grão (mg kg⁻¹)*	Zn na folha + grãos (mg kg⁻¹)
Testemunha	28,2 ± 4,6 ^c	43,1	71,3
Sulfato de Zinco (0,196mg planta⁻¹)	38,1 ± 2,0 ^a	42,6	80,7
Zinco Comercial (0,196 mg planta⁻¹)	31,4 ± 3,2 ^b	47,0	78,4
Zinco Nano (0,196 mg planta⁻¹)	42,6 ± 6,2 ^a	47,9	90,5
Zinco Nano (0,098 mg planta⁻¹)	31,3 ± 1,9 ^b	46,3	77,6

Médias com mesma letra na coluna não diferem pelo teste Scott-Knott ($p \leq 0,05$).

*Análise realizada sem replicatas.

TABELA 5.55 - Avaliação do acúmulo de zinco na folha (massa seca planta x teor de Zn planta), no grão de soja (massa seca grão x teor de Zn grão), acúmulo de zinco folha+grão (acumulado Zn folha + acumulado Zn grão) 60 dias após a aplicação (média ± desvio padrão, n = 4)

Tratamento	Acumulado Zn na folha (mg planta⁻¹)	Acumulado Zn no grão (mg grão⁻¹ planta⁻¹)*	Acumulado Zn folha+grão (mg planta⁻¹)*
Testemunha	0,505 ± 0,083 ^c	1,38	1,89
Sulfato de Zinco (0,196 mg planta⁻¹)	0,766 ± 0,040 ^a	1,48	2,25
Zinco Comercial (0,196 mg planta⁻¹)	0,590 ± 0,60 ^b	1,50	2,09
Zinco Nano (0,196 mg planta⁻¹)	0,788 ± 0,115 ^a	1,70	2,49
Zinco Nano (0,098 mg planta⁻¹)	0,576 ± 0,035 ^b	1,45	2,03

Médias com mesma letra na coluna não diferem pelo teste Scott-Knott ($p \leq 0,05$).

*Análise realizada sem replicatas.

Para a variável produtividade e massa de mil sementes, todos os tratamentos não diferiram estatisticamente entre si (Tabela 5.56). Porém, observa-se no tratamento com Zinco Nano (0,196 mg planta⁻¹) maior produtividade em relação a todos os tratamentos, com incremento de 16,8% em relação ao tratamento com sulfato de zinco, correspondente ao incremento de 8 sacos ha⁻¹ em relação à testemunha, sulfato de zinco, Zinco Comercial e 6 sacos ha⁻¹ em relação ao Zinco Nano (0,098 mg planta⁻¹). Nota-se que o desvio padrão do tratamento com Zinco Nano (0,196 mg planta⁻¹), ficou mais alto que os demais tratamentos (18,8), isso devido a um outlier (35,7 sacos ha⁻¹) que compõe as triplicatas (35,7; 60,5 e 72,7 sacos ha⁻¹). Recalculando a média e o desvio padrão, sem o outlier, obtém-se o seguinte resultado $66,6 \pm 8,6$, sendo que o desvio padrão torna-se mais coerente com os desvios dos demais tratamentos. Avaliando-se, novamente, a produtividade obtém-se um incremento de 38,2% em relação ao sulfato de zinco, correspondente a um aumento de 18 sacos ha⁻¹ em relação a testemunha, sulfato de zinco, Zinco Comercial e 16 sacos ha⁻¹ em relação ao Zinco Nano (0,098 mg planta⁻¹).

TABELA 5.56 - Avaliação da Massa de Mil Sementes (MMS) e produtividade (média \pm desvio padrão, n = 4)

Tratamento	MMS (g)	Produtividade (sacos ha⁻¹)
Testemunha	147,9 \pm 4,7 ^a	48,5 \pm 5,6 ^a
Sulfato de Zinco (0,196mg planta⁻¹)	148,0 \pm 3,1 ^a	48,2 \pm 10,8 ^a
Zinco Comercial (0,196 mg planta⁻¹)	146,0 \pm 2,7 ^a	48,3 \pm 0,52 ^a
Zinco Nano (0,196 mg planta⁻¹)	147,1 \pm 7,9 ^a	56,3 \pm 18,8 ^a
Zinco Nano (0,098 mg planta⁻¹)	140,5 \pm 5,2 ^a	50,1 \pm 2,5 ^a

Médias com mesma letra na coluna não diferem pelo teste Scott-Knott ($p \leq 0,05$).

5.6.4 – AVALIAÇÃO DA APLICAÇÃO DE ZINCO NA CULTURA DO MILHO

Pode-se observar que na análise química da folha a maior absorção ocorreu para o Zinco Comercial, porém nesse caso seguido da aplicação do Zinco Nano (7,7 mg planta⁻¹) e, em seguida, pelo sulfato de zinco (Tabela 5.57). Quanto às reduções das doses do Zinco Nano, essas geraram valores estatisticamente iguais entre si e próximos ao da testemunha.

Quanto à análise da planta inteira, a melhor absorção também ocorreu para o Zinco Comercial, seguido da aplicação do sulfato de zinco. Quanto ao resultado do Zinco Nano nas doses de (3,85 mg planta⁻¹) e (1,54 mg planta⁻¹) ,essas foram estatisticamente iguais situando-se entre os valores do sulfato de zinco e da testemunha.

TABELA 5.57 - Avaliação de zinco na folha, na planta inteira e massa seca, 30 dias após a aplicação, (média \pm desvio padrão, n = 3)

Tratamento	Zn na folha (mg kg⁻¹)	Zn na planta inteira (mg kg⁻¹)	Massa Seca (g planta⁻¹)
Testemunha	20,6 \pm 0,7 ^c	33,0 \pm 0,7 ^c	218,5 \pm 31,3 ^a
Sulfato de Zinco (7,7 mg planta⁻¹)	24,3 \pm 2,4 ^{abc}	42,2 \pm 1,9 ^{ab}	209,0 \pm 28,1 ^a
Zinco Comercial (7,7 mg planta⁻¹)	29,1 \pm 2,5 ^a	44,2 \pm 3,0 ^a	223,3 \pm 24,6 ^a
Zinco Nano (7,7 mg planta⁻¹)	26,5 \pm 1,6 ^{ab}	37,0 \pm 2,5 ^{bc}	228,0 \pm 26,5 ^a
Zinco Nano (3,85 mg planta⁻¹)	22,2 \pm 2,4 ^{bc}	37,5 \pm 2,0 ^{bc}	221,2 \pm 24,4 ^a
Zinco Nano (1,54 mg planta⁻¹)	21,4 \pm 2,1 ^{bc}	36,3 \pm 3,4 ^{bc}	220,4 \pm 27,1 ^a

Médias com mesma letra na coluna não diferem pelo teste Tukey ($p \leq 0,05$).

Ao avaliar a quantidade de zinco acumulado nas folhas (Tabela 5.58) verifica-se que o Zinco Comercial e o Zinco Nano (7,7 mg planta⁻¹) geraram as maiores concentrações de zinco. Na planta inteira, as maiores concentrações foram obtidas para o Zinco Comercial e para o sulfato de zinco.

TABELA 5.58 - Avaliação do acúmulo de zinco na folha (massa seca planta x teor de Zn folha), acúmulo de zinco planta inteira (massa seca planta x teor de Zn planta), 30 dias após a aplicação (média ± desvio padrão, n = 4)

Tratamento	Acumulado Zn na folha (mg planta⁻¹)	Acumulado Zn na planta (mg planta⁻¹)
Testemunha	4,5 ± 0,6 ^c	7,2 ± 1,0 ^c
Sulfato de Zinco (7,7 mg planta⁻¹)	5,1 ± 0,7 ^{bc}	8,8 ± 1,2 ^{ab}
Zinco Comercial (7,7 mg planta⁻¹)	6,5 ± 0,7 ^a	9,9 ± 1,1 ^a
Zinco Nano (7,7 mg planta⁻¹)	6,0 ± 0,7 ^{ab}	8,4 ± 1,0 ^{bc}
Zinco Nano (3,85 mg planta⁻¹)	4,9 ± 0,5 ^{bc}	8,3 ± 0,9 ^{bc}
Zinco Nano (1,54 mg planta⁻¹)	4,7 ± 0,6 ^{bc}	8,0 ± 1,0 ^{bc}

Médias com mesma letra na coluna não diferem pelo teste Tukey ($p \leq 0,05$).

Quanto à massa de mil sementes e à produtividade, os resultados foram estatisticamente iguais para todos os tratamentos (Tabela 5.59). Embora, os resultados de produtividade sejam iguais notou-se apenas o aumento da quantidade de 3 sacos para o Zinco Comercial o que indica uma tendência em um incremento de produtividade, porém não para o Zinco Nano.

TABELA 5.59 - Avaliação da Massa de Mil Sementes (MMS) e produtividade (média ± desvio padrão, n = 4)

Tratamento	MMS (Massa Mil Sementes) (g)	Produtividade (sacos ha⁻¹)
Testemunha	223,5 ± 7,6 ^a	81,7 ± 6,3 ^a
Sulfato de Zinco (7,7 mg planta⁻¹)	224,6 ± 7,2 ^a	82,2 ± 5,3 ^a
Zinco Comercial (7,7 mg planta⁻¹)	224,6 ± 18,9 ^a	84,8 ± 8,4 ^a
Zinco Nano (7,7 mg planta⁻¹)	216,4 ± 6,4 ^a	81,4 ± 1,8 ^a
Zinco Nano (3,85 mg planta⁻¹)	224,4 ± 9,4 ^a	80,0 ± 8,2 ^a
Zinco Nano (1,54 mg planta⁻¹)	226,3 ± 12,5 ^a	81,9 ± 7,9 ^a

Médias com mesma letra na coluna não diferem pelo teste Tukey ($p \leq 0,05$).

A comparação entre os resultados da planta inteira e o das folhas é interessante, pois demonstra que o tamanho de partícula pode ter contribuído para uma melhor absorção foliar sendo redistribuído na planta, porém ainda nesse caso o Zinco Comercial, com partículas micrométricas, foi superior ao Zinco Nano.

Provavelmente o resultado da aplicação do Zinco Nano pode ter sofrido contribuições das características intrínsecas desse material, devido ao diminuto tamanho de partícula, como por exemplo, dispersão das partículas pelo vento ou por lixiviação, visto que o experimento foi realizado em campo e não em casa de vegetação; ou ocorrência de formação de aglomerados das partículas dificultando a sua absorção pela planta. Outro fator que pode ter contribuído para que não fosse observado uma perceptível absorção do Zinco Nano com as reduções das doses é a concentração de zinco no solo que está em um nível alto, conforme pode ser observado na Tabela 5.60, o que já satisfaz nutricionalmente a planta dificultando que a contribuição do fertilizante seja mais perceptível.

TABELA 5.60 - Avaliação da análise de solo (0-20 cm)

Elementos	Concentração (mg dm⁻³)	Nível de suficiência
Nitrogênio Total (N)	1360	Médio
Fósforo Disponível (P)	6,27	Baixo
Potássio	222,9	Alto
Cálcio	1418,8	Médio
Magnésio	262,0	Alto
Enxofre (SO⁴⁻)	11,9	Baixo
Cobre	1,88	Alto
Ferro	88,06	Alto
Manganês	19,09	Médio
Zinco	2,48	Alto
Boro	0,54	Médio

Os resultados acima ainda não são conclusivos quanto ao desempenho do produto nanométrico, no entanto, são dados importantes que indicam como o experimento pode ser melhor conduzido a fim de eliminar variáveis indesejáveis. Nesse caso, o que se propõe é a condução do experimento em casa de vegetação a fim de evitar a contribuição da dispersão e da lixiviação do fertilizante. Caso constate-se melhor desempenho nessas condições deve-se melhorar a formulação a fim de evitar que o fertilizante nanométrico seja removido com facilidade das folhas. No caso, dos resultados serem similares deve-se avaliar a hipótese da aglomeração das partículas com propostas de alteração quantidades e/ou dos adjuvantes na formulação.

Capítulo 6 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

6 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

Utilizando a estratégia Top-down, foi possível produzir nanofertilizantes monoelementares de zinco, cálcio e manganês em suspensão. No entanto, a caracterização por MEV evidenciou que houve uma limitação do equipamento de moagem em produzir tamanho de partículas menores em função do tempo de cominuição.

A análise por MEV para a determinação da distribuição do tamanho de partículas foi dispendiosa e dependente dos vários processos de amostragem, sendo essa interessante apenas para a determinação da estrutura morfológica do material.

Quanto aos testes de estabilidade, i.e. tempo de prateleira, as nanosuspensões mostraram-se estáveis, mas com algumas variações dos parâmetros físico-químicos que melhoravam após a agitação do produto. As nanosuspensões ainda são testes de futuros produtos comerciais, os quais necessitam de estudos de ajustes de processos e de melhorias na estabilidade da formulação. Os tempos de moagem deverão ser otimizados e ajustados de acordo com a distribuição de tamanho de partículas e custos envolvidos. Os custos de produção dos nanofertilizantes comparativamente às suspensões micronizadas não foram estimados, pois o processo de produção das nanosuspensões ainda requer otimização.

As análises químicas das suspensões dos nanofertilizantes após digestão, conforme metodologia oficial, ou com as suspensões não digeridas foram efetuadas por ICP OES e por MIP OES. As análises pelo método oficial e por análise direta foram concordantes estatisticamente considerando-se os resultados obtidos por ICP OES e MIP OES. Comparando-se os resultados das análises em ICP OES aplicando-se o método oficial e a análise direta constata-se que ambos foram estatisticamente iguais para todos os elementos. No MIP OES

os dois procedimentos também geraram resultados estatisticamente iguais para todos os analitos.

Conclui-se que ambas as estratégias de preparo de amostras, i.e. digestão e diluição, podem ser convenientemente utilizadas na análise de nanosuspensões com calibração usando soluções analíticas sem a necessidade da adição de agentes estabilizantes. Além disso, tanto o ICP OES quanto o MIP OES podem ser utilizados para a análise elementar de fertilizantes.

O procedimento de digestão de amostra assistido por radiação micro-ondas utilizando ácido nítrico diluído e peróxido de hidrogênio mostrou-se eficiente e adequado para a análise de amostras de planta inteira e folhas de milho, assim como para o material de referência certificado.

A análise estatística dos resultados obtidos por ICP OES e por MIP OES da planta inteira de milho foi diferente para a maioria dos 13 analitos, sendo coincidente apenas para B, Fe, Si e Zn. Na análise do material de referência certificado, todos os resultados determinados foram estatisticamente iguais aos teores determinados para as medidas efetuadas por MIP OES, no entanto, os resultados divergiram nas determinações de B, Fe e Mn por ICP OES.

Conclui-se que, embora os resultados da análise de tecido vegetal não tenham sido estatisticamente satisfatórios na comparação entre os dois equipamentos, o MIP OES pode ser utilizado alternativamente ao ICP OES para as matrizes de nanosuspensões de fertilizantes e tecido vegetal estudadas neste trabalho, pois foram obtidos resultados exatos na análise do material de referência certificado.

Entre as vantagens do MIP OES estão o custo operacional e a obtenção de limites de quantificação e detecção semelhantes, para muitos dos elementos determinados, porém apresenta como desvantagem o tempo de análise mais prolongado que o ICP OES quando se necessita da determinação simultânea de um grande número de elementos e de condições de operação com tempos de

integração de sinais de emissão mais elevados. No entanto, esses equipamentos se complementam dependendo da finalidade das suas aplicações.

Pode-se concluir que os nanofertilizantes em suspensão proporcionaram um ganho significativo de produtividade, pelo ganho de eficiência e redução das doses, pois geraram aumentos de produtividade de 15% e 16% para a aplicação de manganês e zinco, respectivamente, na cultura de soja, embora aumentos de produtividade não tenham sido significativos para a cultura do milho. Para a cultura da alface observou-se que a super dosagem do Zinco Nano não ocasionou fitotoxicidade. Por outro lado, o cloreto de cálcio causou fitotoxicidade e o teor de cálcio acumulado foi maior para as aplicações do Cálcio Comercial e Cálcio Nano (200 mg planta⁻¹) contribuindo para plantas maiores.

Porém, apesar dos bons resultados obtidos para a cultura de soja, novos ensaios agrônômicos deverão ser realizados considerando-se diversos fatores como doses a serem aplicadas, estágio fenológico para a aplicação, estudos em novas culturas e repetições das culturas estudadas.

O Programa de Mestrado Profissional além de proporcionar a integração do setor empresarial/industrial na elaboração e desenvolvimento de projetos de interesses acadêmicos, profissionais e sociais, juntamente com a universidade, tem a importante missão de desenvolver profissionais pelo aperfeiçoamento do nível técnico e pela capacidade de credenciar formadores de opinião.

O Programa de Mestrado Profissional oferecido pela Universidade Federal de São Carlos transcendeu as barreiras do aprendizado técnico proporcionando a formação de um profissional com uma visão mais holística dos processos, o qual teve um grande desafio proporcionado pelas dimensões ambiciosas e pela interdisciplinaridade do projeto, assim como pelo envolvimento de diversas áreas da empresa, as quais conduziram os estudos agrônômicos em várias regiões do país.

Além dos desafios analíticos a serem superados havia o desafio do cumprimento dos prazos dentro do cronograma proposto, com vários experimentos de campo que dependiam de épocas de plantio e dos ciclos das culturas. No entanto, esses desafios foram superados pelo comprometimento de toda equipe em atender aos prazos estabelecidos com a qualidade desejada.

O projeto desenvolvido foi fundamental e consistiu como um start up para nortear os próximos passos da Agrichem no sentido dos novos estudos a serem desenvolvidos.

Capítulo 7 – CONCLUSÕES

7 – CONCLUSÕES

A estratégia Top-down possibilitou a obtenção de nanosuspensões de fertilizantes de cálcio, zinco e manganês. No entanto, ainda há a necessidade de mais estudos para melhor entendimento e otimização dos processos de moagem.

O procedimento analítico desenvolvido para análise de nanosuspensões, ou seja, análise direta das nanosuspensões, quando comparado ao procedimento oficial foi concordante tanto no ICP OES quanto no MIP OES.

A análise de tecido vegetal usando digestão assistida por radiação micro-ondas com peróxido de hidrogênio e ácido nítrico 7 mol L⁻¹ e determinações em ambos equipamentos também foram adequados para alcançar bons resultados. Assim, conclui-se que o MIP OES pode ser utilizado alternativamente ao ICP OES para as amostras analisadas neste trabalho.

A realização dos estudos agronômicos demonstrou que as nanosuspensões poderão ser uma alternativa viável, pois conforme observou-se na cultura de soja houve um aumento de produtividade de 15 e 16% para a aplicação do Manganês Nano e do Zinco Nano, respectivamente, em relação aos demais fertilizantes testados. Porém, estudos agronômicos adicionais deverão ser realizados, assim como repetições da aplicação dos fertilizantes nas culturas estudadas neste trabalho.

O Programa de Mestrado Profissional possibilitou atingir e superar com êxito os objetivos propostos, os quais correspondiam ao 1) desenvolvimento técnico e profissional do aluno, 2) o fornecimento, para a empresa, de respostas aos questionamentos propostos neste trabalho, 3) contribuição social devido a relevância do tema e 4) excelente parceria da universidade com o setor privado.

Capítulo 8 – SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

8 – SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Este projeto de mestrado profissional faz parte de um projeto temático da empresa, no qual ainda há muitos trabalhos e estudos a serem realizados como 1) o estudo da tecnologia de moagem para a produção de suspensões com diferentes tamanhos de partículas, 2) novos estudos agronômicos envolvendo outras culturas e diferentes tamanhos de partícula, 3) estabilização da formulação dos produtos, 4) estabelecimento da melhor relação custo/benefício na produção das nanosuspensões, 5) testes de produção em escala piloto e em escala industrial, além de outros estudos que sejam pertinentes para o desenvolvimento de um produto de mercado.

Quanto as próximas etapas de determinação do tamanho das partículas deve-se empregar a análise por Dynamic Light Scattering, ao invés do MEV, para a determinação da distribuição do tamanho de partículas, por ser mais rápida, precisa e menos dependente do processo de amostragem.

Do ponto de vista agronômico, será interessante avaliar o tempo de vida de prateleira da alface para os diferentes tipos de fertilizantes empregados no estudo a fim de verificar se os nanofertilizantes causam algum efeito.

Para avaliação e melhorias no processo de moagem será conveniente determinar a presença de zircônio nos nanofertilizantes, a fim de verificar desgastes das esferas utilizadas na moagem e propor possíveis ações corretivas. A determinação, por MEV da morfologia das matérias-primas, óxidos e carbonatos, também deverá ser feita, pois a morfologia do material influencia no processo de moagem.

Capítulo 9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. THE ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, Securing soils for sustainable agriculture - A science-led strategy, acessado em abril, 2014. (http://www.rsc.org/images/081203%20OSCAR%20web_tcm18-222767.pdf).
2. THE ECONOMIST, The 9 billion-people question. A special report on feeding the world, 26, fevereiro, 2011.
3. http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/14_03_12_08_41_24_boletim_graos_marco_2014.pdf, acessado em 18 de março de 2014.
4. AGRINEWS, ano 07, nº 22, 2014.
5. <http://abisolo.com.br/n.php?n=conclusao-da-planta-de-amonia-em-uberaba-ajudara-o-pais-a-nao-ser-tao-dependente-de-importacao>, acessado em 08 de outubro de 2015.
6. NHAM, T., TAYLOR, C., Cost-effective analysis of major, minor and trace elements in foodstuffs using the 4100 MP-AES. Agilent, Application Note 5990-8685EN, 2011.
7. TEODORO, M. S., SCHIAVO, D., ABREU, M. F., “Determinação de metais em solo por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas empregando extração com DTPA”. Agilent, Nota de Aplicação 5991-2961PT, 2013.
8. <http://www.brasil.gov.br/economia-e-emprego/2016/01/safra-2015-2016-atingira-210-5-milhoes-de-toneladas-de-graos>, acessado em 14 de janeiro de 2016.
9. <http://revistagloborural.globo.com/Noticias/Agricultura/noticia/2016/01/conab-revisa-numero-mas-mantem-safra-acima-de-210-milhoes-de-toneladas.html>, acessado em 14 de janeiro de 2016.
10. MANN, E. N., REZENDE, P. M., CARVALHO, J. G., CORRÊA, J. B. D. “Efeito da adubação com manganês, via solo e foliar em diferentes épocas na cultura da soja [Glycine max (L.) Merrill]”. Ciênc. agrotec., 25, (2) : 264, 2001.

11. COELHO, A. M., “Nutrição e adubação de milho”. Circular Técnica, **78**, 2009.
12. RESENDE, G. M., YURI, J., SOUZA, R. J. “Épocas de plantio e doses de zinco em alface tipo americana”. Horticultura Brasileira, **26** : 510, 2008.
13. SUINAGA, F. A., BOITEUX, L. S., CABRAL, C. S., RODRIGUES, C. S. “Desempenho produtivo de cultivares de alface crespa”. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento/ Embrapa hortaliças, **89** : 15, 2013.
14. <http://www.abdi.com.br/Estudo/Cartilha%20nanotecnologia.pdf>, acessado em 14 de abril de 2014.
15. <http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano10.htm>, acessado em 16 de abril de 2014.
16. FATTOBENE, A. L. E. Aplicação de ZnO Nanoestruturado na Agricultura. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2011. Dissertação de Mestrado, 102 p.
17. CADIOLI, L. P., SALLA, L. D. “Nanotecnologia: um estudo sobre seu histórico, definição e principais aplicações desta inovadora tecnologia”. Revista de Ciências Exatas e Tecnologia, 1 (1): 98, 2006.
18. SANTOS, S. J., ROCHA, G. P., ALVES, R. B., FREITAS, R. P. “Fulereo [C60]: química e aplicações”. Química Nova, **33** : 680, 2010.
19. ZARBIN, A. J. G., OLIVEIRA, M. M. “Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): *Quo Vadis?*”. Quím. Nova, **36** : 1533, 2013.
20. <http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano18.htm>, acessado em 18 de abril de 2014.
21. Official Journal of the European Union - Commission Recommendation on definition of nanomaterial, 18 de outubro de 2011.
22. http://www.abdi.com.br/Estudo/Relat%C3%B3rio%20Nano-Riscos_FINALreduzido.pdf, acessado em 06 de janeiro de 2015.
23. DIMKPA, C. O. “Review: Can nanotechnology deliver the promised benefits without negatively impacting soli microbial life?”. Journal of Basic Microbiology, **54** : 889, 2014.
24. SIDDIQUI, M. H., AL-WHAIBI, M. H., MOHAMMAD, F. *Nanotechnology and Plant Sciences – Nanoparticles and Their Impact on Plants*. Suíça, 2015, 303 p.

25. <http://www.fda.gov/downloads/RegulatoryInformation/Guidances/UCM401695.pdf>, acessado em 21 de março de 2015.
26. ZARBIN, A. J. G. “Química de (Nano)materiais”. Quím. Nova, 30 (6) : 1469, 2007.
27. <http://www.abdi.com.br/Estudo/Panorama%20de%20Nanotecnologia.pdf>, acessado em 02 de março de 2015.
28. PASCHOALINO, M. P., MARCONE, G. P. S., JARDIM, W. F. “Os nanomateriais e a questão ambiental”. Quím. Nova, 33, (2) : 421, 2010.
29. <http://gsi.nist.gov/global/docs/workshops/SBrownAM.pdf>, acessado em 15 de fevereiro de 2015.
30. SERVIN, A., ELMER, W., MUKHERJEE, A., TORRE-ROCHE, R. D., HAMDI, H., WHITE, J. C., BINDRABAN, P., DIMPKA, C. “A review of the use of engineered nanomaterials to suppress plant disease and enhance crop yield”. J. Nanopart Res, 17 (92) : 2, 2015.
31. ARRUDA, S. C. C., SILVA, A. L. D., GALLAZZI, R. M., AZEVEDO, R. A., ARRUDA, M. A. Z. “Nanoparticles applied to plant Science: A Review”. Talanta, **131** : 693, 2015.
31. <http://www5.usp.br/76354/laboratorio-da-poli-analisa-risco-no-uso-de-nanomateriais/>, acessado em 16 de maio de 2015.
32. QUINA, F. “Nanotecnologia e o meio ambiente: perspectivas e riscos”. Quím. Nova, 27 (6) : 1028, 2004.
33. GARCIA, M., FORBE, T., GONZALEZ, E. “Potential applications of nanotechnology in the agro-food sector”. Ciênc. Tecnol. Aliment., 30(3): 573, 2010.
34. KRYSTEK, P., ULRICH, A., GARCIA, C. C., MANOHAR, S., RITSEMA, R. “Application of plasma spectrometry for the analysis of engineered nanoparticles in suspensions and products”. J. Anal. At. Spectrom., **26**: 1701, 2011.
35. <http://exame.abril.com.br/tecnologia/noticias/nanotecnologia-ainda-necessita-de-regulamentacao>, acessado em 12/04/2015.

36. DECRETO 4954/2004, de 14 de janeiro de 2004, Anexo (Regulamento da Lei 6894), 16/12/1980. BRASIL – MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E DESENVOLVIMENTO.
37. AGRIBOOK, Agrichem do Brasil Ltda., 2010.
38. Programa de Nutrição - Cana-de-açúcar, Agrichem do Brasil Ltda., 2011.
39. INSTRUÇÃO NORMATIVA nº 27, Anexo I, 09/06/2006, BRASIL – MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E DESENVOLVIMENTO.
40. PEIXOTO, E. M. A. “Elemento químico: Cálcio”. Química Nova na Escola, qual é o Volume nº 20, novembro 2004.
41. OLIVEIRA, F. V., MARTINS, A. H. “Precipitação de carbonato de cálcio para aplicação industrial”. REM: R. Esc. Minas, 62 (2) : 175, 2009.
42. KERBAUY, G. B. *Fisiologia Vegetal*, 1ª Ed., Guanabara Koogan, 2004, 452 p.
43. FAQUIN, V. *Nutrição Mineral de Plantas*, Lavras, UFLA/FAEPE, 2005, 186 p.
44. GRANGEIRO, L. C., COSTA, K. R., MEDEIROS, M. A., SALVIANO, A. M., NEGREIROS, M. Z., NETO, F. B., OLIVEIRA, S. L. “Acúmulo de nutrientes por três cultivares de alface cultivadas em condições do Semi-Árido”. Horticultura Brasileira **24**: 190, 2006.
45. BENINI, E.R.Y.; TAKAHASHI, H.W.; NEVES, C.S.V.J. “Manejo do cálcio em alface de cultivo hidropônico”. Horticultura Brasileira, 21 (4): 605, 2003.
46. DI DONATO, L. F. Uso de ICP OES para Controle de Qualidade na Produção de Fertilizantes. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2011. Dissertação de Mestrado, 102 p.
47. ROCHA, R. A., AFONSO, J. C. “Elemento químico: Manganês”. Química Nova na Escola, 34 (2) : 103, 2012.
48. SAMPAIO, J. A., ANDRADE, M. C., DUTRA, A. J. B., PENNA, M. T. M. Manganês, Comunicação Técnica elaborada para o Livro Rochas Minerais Industriais: Usos e Especificações Parte 2 – Rochas e Minerais Industriais: Usos e Especificações Capítulo 28 – pág. 633- 648, dezembro de 2008.

49. INSTRUÇÃO NORMATIVA nº 21, Anexo II, 16/04/2008, BRASIL – MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E DESENVOLVIMENTO.
50. HERNANDES, A. Influência do Manganês no Crescimento e na Composição Mineral de Mudanças de Caramboleira. Jaboticabal, Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – UNESP, 2009. Dissertação de Mestrado, 71 p.
51. HUSTED, S., PERSSON, D. P., LAURSEN, K. H., HANSEN, T. H., PEDAS, P., SCHILLER, M., HEGELUND, J. N., SCHJOERRING, J. K. “Review: The role of atomic spectrometry in plant science”. *J. Anal. At. Spectrom.*, **26**: 52, 2011.
52. MELARATO, M., PANOBIANCO, M., VITTI, G. C., VIEIRA, R. D. “Manganês e potencial fisiológico de sementes de soja”. *Ciência Rural*, 32 (6) : 1069, 2002.
53. MANN, E. N., REZENDE, M. P., MANN, R. S., CARVALHO, J. G., PINHO, E. V. R. V. “Efeito da aplicação de manganês no rendimento e na qualidade de sementes de soja”. *Pesq. agropec. bras.*, 37 (12) : 1757, 2002.
54. MATIAS, M. I. A. S. Transferência de Cobre e Zinco para Citros em Solos do Grupo Barreiras. Salvador, Programa de Pós-Graduação em Geologia, do Instituto de Geociências – UFBA, 2011, Tese de Doutorado, 118 p.
55. http://www.agrolink.com.br/fertilizantes/nutrientes_micronutrientes.aspx, acessado em 17 de abril de 2014.
56. FERREIRA, A. C. B., ARAÚJO, G. A. A., PEREIRA, P. R. G., CARDOSO, A. A. “Características agrônômicas e nutricionais do milho adubado com nitrogênio, molibdênio e zinco”. *Scientia Agricola*, 58 (1) : 131, 2001.
57. <http://www.laborsolo.com.br/site/dris/micronutrientes-conhecendo-o-zinco>, acessado em 01 de maio de 2014.
58. http://www.ctb.com.pt/?page_id=3813, acessado em 25 de dezembro de 2014.
59. http://www.cipac.org/handbooks/Handbook_J/mt46_3.htm Miscellaneous Techniques – MT 46.3 Accelerated Storage Procedure, acessado em 28 de maio 2015.

60. NÖLTE, J. *ICP Emission Spectrometry – A Practical Guide*, 1^ªed., Germany, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002, 267 p.
61. MERMET, J. M., POUSSSEL E. “ICP emission spectrometers: 1995 analytical figures of merit”. *Focal Point*, 49 (10) : 12 A, 1995.
62. GINÉ, M. F. *Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado*, Piracicaba, 1998, p. 148.
63. AMAIS, R. S., DONATO, G. L., SCHIAVO, D., NÓBREGA, J. A., “A simple dilute-and-shoot procedure for Si determination in diesel and biodiesel by microwave-induced plasma optical emission spectrometry”. *Microchem. J.*, **106** : 318, 2013.
64. LI, W., SIMMONS, P. SHRADER, D., HERRMAN, T. J., DAI, S. Y. “Microwave plasma-atomic emission spectroscopy as a tool for the determination of copper, iron, manganese and zinc in animal feed and fertilizer”. *Talanta*, **112**: 43, 2013.
65. DONATI, G. L., AMAIS, R. S., SCHIAVO, D., NÓBREGA, J. A. “Determination of Cr, Ni, Pb and V in gasoline and ethanol fuel by microwave plasma optical emission spectrometry”. *J. Anal. At. Spectrom.*, **28** : 755, 2013.
66. BROEKAETT, J. A. C., DOTMUND, F. R. G. “The applications of ICP OES to industrial analytical problems”. *Trends in Analytical Chemistry*, 1 (11): 249, 1982.
67. ČERVENÝ, V., HORVÁTH, M., BROEKAERT, J. A. C. “Determination of mercury in water samples by electrochemical cold vapor generation coupled to microstrip microwave induced helium plasma optical emission spectrometry”. *Microchem. J.*, **107**:10, 2013.
68. JANKOWSKI, K. J., RESZKE, E. *Microwave Induced Plasma Analytical Spectrometry*, Reino Unido, 2011, p. 248.
69. JANKOWSKI, K. J., RESZKE, E. “Recent developments in instrumentation of microwave plasma sources for optical emission and mass spectrometry: Tutorial review”. *J. Anal. At. Spectrom.*, **28**: 1196, 2013.
70. OHATA, M., FURUTA, N. “Spatial characterization of emission intensities and temperatures of a high power nitrogen microwave-induced plasma”. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 12 : 341, 1997.

71. INSTRUÇÃO NORMATIVA nº 5, 01/03/2007, BRASIL – MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E DESENVOLVIMENTO.
72. INSTRUÇÃO NORMATIVA nº 03, 26/01/2015, BRASIL – MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E DESENVOLVIMENTO.
73. MAGALHAES, C. E.C., ARRUDA, M. A. Z. “Amostragem de suspensões: emprego da técnica na análise direta de amostras”. Química Nova 21 (4) : 459, 1998.
74. SILVA, C. S., NÓBREGA, J. A. “Análise de suspensões de argila por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido com configuração axial”. Química Nova, 25 (6B) : 1194, 2002.
75. FULLER, C. W.; HUTTON, R. C.; PRESTON, B.; “Comparison of flame, electrothermal and inductively coupled plasma atomisation techniques for the direct analysis of slurries Analyst 106 (1266): 913, 1981.
76. EBDON, L., FOULKES, M., SUTTON, K.. “Slurry nebulization in plasmas”. J. Anal. At. Spectrom., **12** : 213, 1997.
77. <http://www.oneneb.com/en/technology/flow-blurring.html>, acessado em 14 de dezembro de 2015.
78. SCHIAVO, D., DONATI, G. L., AMAIS, R. S., TEIXEIRA, L. S., COSTA, L. M., NÓBREGA, J.A. “Direct analysis of milk using the agilent 4100 microwave plasma-atomic emission spectrometer (MP-AES)”. Agilent, Application Note 5991-2071EN, 2013.
79. NOGUEIRA, A. R. A. *Manual de Laboratório: Solo, Água, Nutrição Vegetal, Nutrição Animal e Alimentos*, São Carlos, 2005, p. 334.
80. GONZALEZ, M. H., SOUZA, G. B., OLIVEIRA, R. V., FOARTO, L. A., NÓBREGA, J. A., NOGUEIRA, A. R. A. “Microwave-assisted digestion procedures for biological samples with diluted nitric acid: identification of reaction produtos”. Talanta 79: 396, 2009.
81. CASTRO, J. T., SANTOS, E. C., SANTOS, W. P. C, COSTA, L. M., KORN, M., NÓBREGA, J. A., KORN, M. G. A. “A critical evaluation of digestion procedures for coffee samples using diluted nitric acid in closed vessels for inductively coupled plasma optical emission spectrometry”. Talanta, **78** : 1378, 2009.

82. BIZZI, C.A, FLORES, E.L.M, NÓBREGA, J.A, OLIVIERA, J.S.S, SCHMIDT, L., MORTARI, S. R. “ Evaluation of a digestion procedure based on the use of diluted nitric acid solutions and H₂O₂ for the multielement determination of whole milk powder and bovine liver by ICP-based techniques”. *J. Anal. At. Spectrom.*, **29**: 332, 2015.
83. <http://www.dpv24.iciag.ufu.br/new/dpv24/Apostilas/Transp.%20Legisl%20Cont.Qualidade%205.pdf>, acessado em 12 de maio de 2014.
84. AGILENT, Specifications MP AES 4200, 5991-3445EN, 2014.
85. OLIVEIRA, A. A., NÓBREGA, J. A., PEREIRA-FILHO, E.R., TREVISAN, L “avaliação de ICP OES com configuração axial ou radial para determinação de iodo em sal de cozinha”. *Quím. Nova*, 35 (7): 1299, 2012.
86. CHRISTIAN, G. D. *Analytical Chemistry*, New York, 1986, p. 676.
87. MILLER, J. N., MILLER, J. C. *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*, Inglaterra, 2010, p. 278.
88. TAIZ, L., ZEIGER, E. *Fisiologia Vegetal*, São Paulo, 2004, 719 p.

ANEXO – OFÍCIO AGRICHEM DO BRASIL S.A



Ribeirão Preto, 01 de Abril de 2016.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
A/C PROF. DR. JOAQUIM ARAÚJO NÓBREGA**

Prezado Professor:

É com prazer que encaminhamos este ofício no sentido de agradecer pela parceria entre nossa Empresa e esta Universidade, no mestrado Profissional de nosso colega Clayton Gondim Liberato.

Parabenizamos a Instituição pela viabilização do Mestrado Profissional, o qual propicia a aproximação da Universidade com as empresas, gerando resultados de real interesse para sociedade, melhorando o nível de conhecimento das pessoas fazendo com que cresçam intelectual e profissionalmente nas empresas nas quais trabalham. Temos muito orgulho de ter o terceiro profissional a obter o título de mestre nesta instituição, no Mestrado Profissional.

Neste trabalho, específico do Clayton, a Agrichem do Brasil S.A aplicou um recurso de aproximadamente R\$ 1.000.000,00, 50% em máquinas e equipamentos e outros 50% em trabalhos envolvendo outras instituições de ensino que validaram nossa tecnologia com relação as suas características agronômicas e seus efeitos na produtividade. Esta dissertação abrange apenas parte de um trabalho que envolveu vários departamentos da empresa. Os estudos devem continuar e espera-se incrementar, ao nosso faturamento líquido em pelo menos R\$ 20.000.000,00 após 2 a 3 anos do lançamento do produto que está previsto para 2017.

Os primeiros resultados apontam para um ganho de produtividade de 15% na cultura da soja nas áreas onde o produto foi aplicado, assim contribuiremos para o aumento da oferta de alimentos no mundo. Os desafios do projeto continuarão e precisaremos ajustar as formulações e o processo produtivo para assim ter uma visão do custo final do produto e do projeto.

Sem mais para o momento, nos colocamos a disposição no que estiver ao nosso alcance e esperamos em breve ter mais um mestrando de nossa empresa nesta tão prestigiada Universidade.

Atenciosamente

Gilberto Bozzan
Diretor Técnico Industrial