



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIA EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

MELISSA TOMAZ SOARES

**ANÁLISE DIRETA DE FERTILIZANTES MINERAIS
EMPREGANDO FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X**

SÃO CARLOS – SP

2022



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - DQ/CCET

Rod. Washington Luís km 235 - SP-310, s/n - Bairro Monjolinho, São Carlos/SP, CEP
13565-905

Telefone: (16) 33518206 - <http://www.ufscar.br>

DP-TCC-FA nº 8/2022/DQ/CCET

Graduação: Defesa Pública de Trabalho de Conclusão de Curso

Folha Aprovação (GDP-TCC-FA)

FOLHA DE APROVAÇÃO

MELISSA TOMAZ SOARES

**ANÁLISE DIRETA DE FERTILIZANTES MINERAIS
EMPREGANDO FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X**

Trabalho de Conclusão de Curso

Universidade Federal de São Carlos - Campus São Carlos

São Carlos, 27 de abril de 2022

ASSINATURAS E CIÊNCIAS

Cargo/Função	Nome Completo
Orientador	Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho
Membro da Banca 1	Dr. Diego Victor de Babos
Membro da Banca 2	Dr. Ívero Pita de Sá



Documento assinado eletronicamente por **Caio Marcio Paranhos da Silva, Professor(a)**, em 28/04/2022, às 18:02, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufscar.br/autenticacao>, informando o código verificador **0665375** e o código CRC **92D226D3**.

Referência: Caso responda a este documento, indicar expressamente o Processo nº 23112.011539/2022-46

SEI nº 0665375

Modelo de Documento: Grad: Defesa TCC: Folha Aprovação, versão de 02/Agosto/2019

MELISSA TOMAZ SOARES

**ANÁLISE DIRETA DE FERTILIZANTES MINERAIS
EMPREGANDO FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X**

Trabalho de conclusão de curso
apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de São Carlos,
para obtenção do título de bacharel em
Química Tecnológica.

Orientador: Prof. Dr. Edenir Rodrigues
Pereira Filho

São Carlos-SP

2022

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Joaquim e Neli, que sempre deram tudo de si para minha formação acadêmica e como mulher, por serem meu porto seguro e espelhos, antes, durante e depois dos meus anos em São Carlos. A minha irmã querida, quase uma segunda mãe, que me aconselhou nos momentos mais adversos, e comemorou os momentos mais felizes. Eles estiveram presente de corpo ou em pensamento em todos os desafios e conquistas, das quais as dedico a cada um deles, inclusive a finalização da minha graduação.

Aos meus amigos da minha cidade natal, especialmente Julia Eunice, Julia Tirintan e Luana Torrezan, que além de me incentivarem, comemorarem, na maioria das vezes de longe, me acompanharam durante todo meu percurso.

As amigadas que a universidade me presenteou, em especial a Yasmin (melhor dupla de laboratório), ao João (com as melhores risadas), Clara (minha confidente e melhor parceira na organização de eventos), e por fim a Taislaine e Guilherme (nas festas universitárias).

A todas as atividades extracurriculares que a USFCar me possibilitou vivenciar (PET, Bateria UFSCar, Atom Jr., CAQui) e que me proporcionaram além do desenvolvimento acadêmico, desafios que me deram ensinamento para vida além da universitária.

Ao grupo de pesquisa do LBFE (Laboratório de Bioquímica Funcional e Estrutural) da UFSCar, em especial a Prof. Dr. Dulce Helena pela orientação e acolhimento nos meus 4 anos de iniciação científica. A Katia Bergamo e Kelli Micocci pela coorientação e inúmeros ensinamentos científicos, laboratoriais, acadêmicos, profissionais e pessoais. Por fim, a Bruna Soares, pelas confidências sobre inseguranças da vida acadêmica e pessoal. Tive muita sorte de ter em minha trajetória mulheres tão inspiradoras.

Ao Prof. Dr. João Batista Fernandes pela oportunidade de atuar no projeto de pesquisa temático, que me proporcionou muitos ensinamentos técnicos e científicos que contribuíram na minha formação e no meu desenvolvimento profissional.

Ao Prof. Dr. Daniel Giddings Vassao, Bhawana Israni e a todo grupo de pesquisa do departamento de Bioquímica do Instituto Max Planck Ecologia Química.

pelo apoio técnico no desenvolvimento do meu estágio de pesquisa e desafios enfrentados durante meus 4 meses na Alemanha.

A todos os funcionários do RU, da biblioteca, técnicos de laboratório, monitores de disciplinas e professores da UFSCar em que tive a honra de adquirir os ensinamentos durante as aulas; em especial ao Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho pelas aulas em química analítica e aceite de orientação nesse presente trabalho de conclusão de curso.

A todos meus professores do ensino fundamental e médio, do SESI e Anglo de Penápolis, em especial aos de Química que me incentivaram a seguir no caminho do aprendizado de uma ciência tão diversa e cheia de possibilidades.

A todos os meus amigos de trabalho da Nitro, em particular os do setor de Pesquisa e Desenvolvimento da Nitro, onde fui extremamente acolhida durante meu estágio e que me abriu as portas para o início da minha carreira como Trainee; em especial a minha gestora Vanessa Benaci Galvão, e co-gestão de Amanda Carrett e Carlos da Rocha, que me proporcionaram enorme desenvolvimento técnico e interpessoal. Além de claro os amigos de laboratório e escritório: Marcos Miranda, Márcio Juvenal, Daniela Figueiredo e Natany Sousa, pelo apoio nos momentos mais difíceis desde os meus primeiros meses até os dias atuais morando em São Paulo.

Todas essas pessoas, muitas vezes, acreditaram mais do que eu mesma, que eu poderia conseguir. A elas dedico mais essa conquista, esse sonho que planejei lá em 2015: me tornar Química pela Universidade Federal de São Carlos. Pode ter sido mais demorado do que previsto, mais difícil do que o imaginado, mas por vocês e com apoio de vocês, me tornei o que sou hoje, uma mulher que tenho orgulho.

Obrigada Universidade Federal de São Carlos, pelos melhores anos da minha vida!

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo avaliar, teoricamente, a utilização da fluorescência de raios-x na análise direta de fertilizantes minerais, assegurando efetividade e qualidade para o setor de pesquisa e desenvolvimento, na análise laboratorial do desenvolvimento de novos fertilizantes. Os fertilizantes, além de assumirem um papel fundamental na produção de culturas por todo o mundo, garantem alimento, forragem, fibra, e até combustível alternativo para população mundial. O MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento), regulamenta e orienta a respeito das técnicas utilizadas para análise de matérias primas e fertilizantes do setor do agronegócio, mesmo assim, cada vez mais, novas técnicas de análise têm sido desenvolvidas, como por exemplo, o emprego da fluorescência de raios-x. Dentre as vantagens de sua utilização, destaca-se a facilidade no preparo de amostras, alta resolução, múltiplas medições de elementos dentro de uma mesma amostra, além da análise não ser destrutiva. Portanto, apesar da utilização minoritária da técnica de XRF para análise de fertilizantes, a técnica mostra-se efetiva e muito vantajosa, e seu uso em centros de pesquisas relacionados ao meio agrícola deve ser encorajado e explorado cada vez mais.

Palavras-chave: Agricultura. Produtividade. Fertilizantes. Nutrientes. Fluorescência de raios-x.

ABSTRACT

Direct analysis of mineral fertilizers by X-ray fluorescence spectrometry

The present work aimed to theoretically evaluate the use of x-ray fluorescence in the direct analysis of mineral fertilizers, ensuring effectiveness and quality for the research and development sector, in the laboratory analysis of the development of new fertilizers. Fertilizers, in addition to playing a key role in crop production around the world, provide food, fodder, fiber, and even alternative fuel for the world's population. MAPA (Ministry of Agriculture, Livestock and Supply) regulates and guides regarding the techniques used for the analysis of raw materials and fertilizers in the agribusiness sector, even so, more and more, new analysis techniques have been developed, such as, the use of x-ray fluorescence. Among the advantages of its use, we highlight the ease of sample preparation, high resolution, multiple measurements of elements within the same sample, in addition to the non-destructive analysis. Therefore, despite the minority use of the XRF technique for fertilizer analysis, the technique proves to be effective and very advantageous, and its use in research centers related to the agricultural environment should be encouraged and explored more and more.

Keywords: Agriculture. Productivity. Fertilizers. Nutrients. X-ray fluorescence.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Subdivisão das classes de nutrientes essenciais no crescimento das culturas	8
Figura 2 - Representação visual da teoria da Lei do Mínimo de Liebig	9
Figura 3 - Princípios básicos da Fluorescência de Raios-X	14
Figura 4 - Esquema ilustrativo de ED-XRF	16
Figura 5 - Esquema ilustrativo da Lei de Bragg	16

LISTA DE ACRÔNIMOS

A	Molécula-grama
Al_2O_3	Óxido de alumínio
Al	Alumínio
B	Boro
b	Constante de Moseley
Br	Bromo
C	Carbono
Ca	Cálcio
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	Hidroxiapatita
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	Clorapatita
$\text{Ca}_5\text{FO}_{12}\text{P}_3$	Fluapatita
CaO	Óxido de cálcio
Cl	Cloro
Co	Cobalto
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Cloreto de cobalto pentahidratado
Cu	Cobre
d	Distância entre os planos do cristal difratado
DAP	Fosfato de diaamônio
e	Carga elétrica do elétron
E	Energia de radiação
ED-XRF	<i>Energy Dispersive X-ray Fluorescence</i>
E _f	Energia de ligação da camada final
E _i	Energia de ligação da camada inicial
Ex	Energia de transição
Fe	Ferro
Fe_2O_3	Óxido de ferro III
GFAAS	<i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i>
h	Constante de Planck

H	Hidrogênio
H_2PO_4^-	Íon fosfato
HPO_4^{2-}	Íon fosfato
ICP-MS	<i>Inductively Coupled plasma Mass Spectrometry</i>
ICP-OES	<i>Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry</i>
K	Potássio
K_2O	Óxido de potássio
m	Massa
MAP	Fosfato monoamônico
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
Mg	Magnésio
MgO	Óxido de magnésio
Mn	Manganês
MnO	Óxido de manganês
Mo	Molibdênio
MoO_4^{2-}	Íon molibdato
n	Camada atômica
N	Nitrogênio
n	Ordem de difração
Na_2O	Óxido nitroso
NAE	Nitrogênio Ambientalmente Esperto
n_e	Densidade eletrônica do material
NH_4^+	Amônio
Ni	Níquel
NITK	Instituto Nacional de Tecnologia Kurukshetra
N_o	Número de Avogrado
NO_3^-	Nitrato
NPK	Nitrogênio fósforo potássio
O	Oxigênio
OF	Fertilizante orgânico

P	Fósforo
P ₂ O ₅	Pentóxido difósforo
PF	Fertilizante potássico
Rh	Ródio
S	Enxofre
Si	Silício
SiO ₂	Dióxido de silício
SO ₃	Trióxido de enxofre
SO ₄ ²⁻	Íon sulfato
SrO	Óxido de estrôncio
SSP	Superfosfato simples
TiO ₂	Dióxido de titânio
TSP	Superfosfato triplo
TXRF	<i>Total Reflection X-ray Fluorescence</i>
URA	Ureia
VBP	Valor Bruto da Produção
WD-XRF	<i>Wavelength-dispersive X-ray Fluorescence</i>
XRF	<i>X-ray Fluorescence</i>
Z	Nº atômico
Z	Número atômico efetivo
Zn	Zinco
ZnO	Óxido de zinco
ZnSO ₄	Sulfato de zinco
θ	Ângulo de direção do feixe de raios-x
λ	Comprimento de onda
ρ	Densidade do material
μ-XRF	<i>Micro X-ray Fluorescence</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	7
2	OBJETIVOS	13
3	REVISÃO DA LITERATURA	14
	3.1 FERLIZANTES MINERAIS	14
	3.2 PRINCÍPIOS DA TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X.....	16
	3.3 APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X EM CIÊNCIA DE ALIMENTOS E AGRICULTURA	20
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	23
	4.1 ANÁLISE ELEMENTAR DE FERTILIZANTES POR XRF.....	23
	4.2 DETERMINAÇÃO DE COBALTO EM FERTILIZANTES POR XRF.....	26
5	CONCLUSÃO	28
6	REFERÊNCIAS	29

1 INTRODUÇÃO

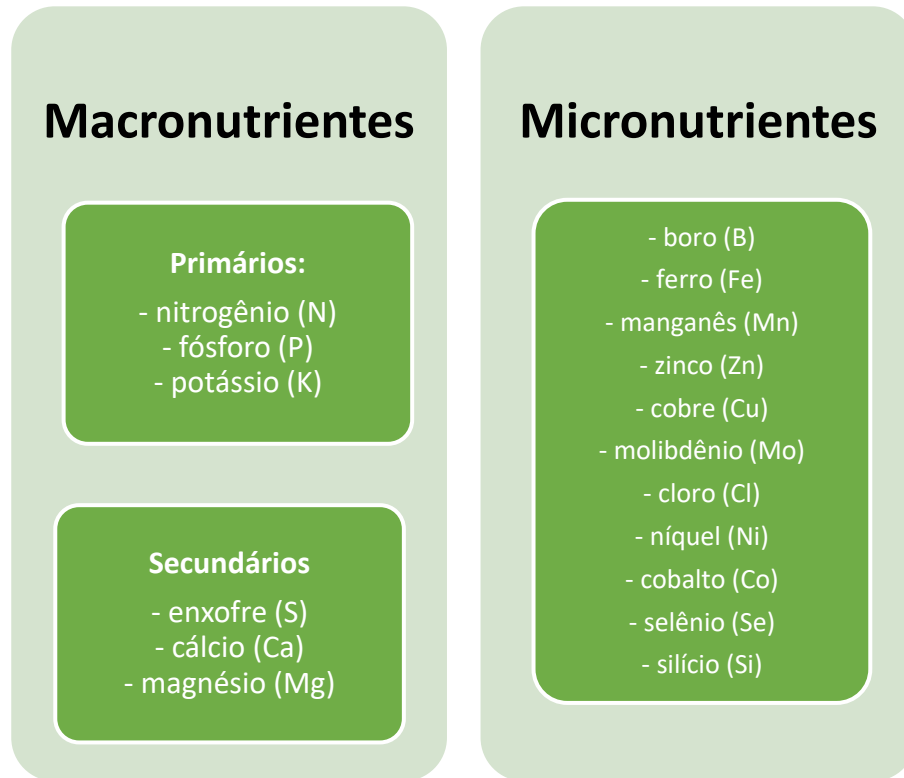
Uma das maiores preocupações da conjuntura econômica e social do mundo está atrelada ao aumento da população mundial e aos diferentes padrões de consumo. Há dados que estimam que a população mundial será cerca de 9 bilhões de pessoas em 2050, o que se torna preocupante quanto à disponibilidade de recursos naturais do planeta, principalmente aos associados à alimentação ⁽¹⁾.

Um dos principais desafios atuais da agricultura, além da crescente demanda, está associado à escassez de recursos hídricos, geográficos e mão de obra ⁽²⁾. Com o passar dos anos, o homem vem desenvolvendo técnicas agrícolas para maximizar a produção; além da inserção das mais variadas tecnologias no campo, um dos principais artifícios utilizados nas últimas décadas é o emprego dos fertilizantes.

Os fertilizantes, além de assumirem um papel fundamental na produção de culturas por todo o mundo, garantem alimento, forragem, fibra, e até combustível alternativo para população mundial. As indústrias de fertilizantes permitem a manutenção das mais variadas culturas na agricultura, permitindo o crescimento das plantações por meio do fornecimento de nutrientes no local, dose e época do ano ⁽¹⁾.

Dentre os principais nutrientes importantes para esse crescimento, três deles são provenientes da água e ar: carbono (C), hidrogênio (H) e oxigênio (O). Ademais, outros nutrientes, também com papéis fundamentais, são divididos entre Macronutrientes (primários e secundários) e os Micronutrientes (de menor necessidade do ponto de vista quantitativo), conforme listados na Figura 1.

Figura 1: Subdivisão das classes de nutrientes essenciais no crescimento das culturas



Fonte: Adaptada, HAROLD, 2016.

Para um melhor manejo dos fertilizantes, é fundamental o conhecimento relacionado ao seu funcionamento dentro dos aspectos biológicos da planta. A *Lei do mínimo*, publicada pelo alemão Carl Sprengel (1787-1859), mostra que a produtividade da planta é proporcional e está diretamente ligada a quantidade de nutrientes disponíveis, sendo este assim fator limitante no seu crescimento ⁽¹⁾. Apesar de Sprengel ser o pioneiro nesse conceito, Justus von Liebig (1803–1873), por ter sido o desenvolvedor do primeiro fertilizante mineral de sistemas sustentáveis, é quem leva o crédito de tal teoria. A representação visual da mesma é tipicamente ilustrada como um barril (representando a produtividade), no qual somente poderá ser preenchido até o ponto da tábua mais curta (insumo limitante), como mostra a Figura 2.

Figura 2: Representação visual da teoria da Lei do Mínimo de Liebig



Fonte: HAROLD, 2017.

Vale lembrar ainda que, muito mais do que considerar a melhor eficiência dos fertilizantes nas culturas, o manejo adequado dos mesmos é de suma importância em função da proteção ambiental do ecossistema, além da segurança alimentar global ⁽¹⁾.

O maior desafio para os pesquisadores e entusiastas do meio agrícola, é entender a sinergia de como as plantas utilizam de tais nutrientes, sua fonte, dosagem, época e localização de cada um deles. A indústria de fertilizantes, e pesquisadores do meio, vem cada vez mais investindo em tecnologias, por exemplo, no desenvolvimento de novos fertilizantes.

Ademais, além das problemáticas relacionadas ao aumento da população global que motivam pesquisas relacionadas a produtividade na agricultura, tem-se o contexto atual pandêmico devido ao surgimento do novo coronavírus (COVID-19). Além de afetar o setor alimentício, a pandemia impactou na economia, que no contexto brasileiro levou a desvalorização do Real pela flutuação do Dólar, afetando diretamente os preços das commodities ⁽³⁾. Apesar disso, o Brasil como um dos maiores produtores de soja do mundo, tende a manter a liderança nas exportações com um valor bruto da produção (VBP) estimado de 771 bilhões ⁽⁴⁾. Tais aspectos motivam assim investimento do setor industrial no seguimento relacionado à maximização da produtividade das culturas (desenvolvimento de novas linhas de fertilizantes).

Assim, tendo em vista a oportunidade decorrida da demanda do mercado, e com a proposta da inserção de novas tecnologias que promovam aumento de produtividade e qualidade da agricultura, surge no setor de pesquisa o emprego de

técnicas e análises quantitativas e/ou qualitativas que amparem o desenvolvimento de novos produtos.

O MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento), é o órgão federal responsável pela gestão das políticas de estímulo a agropecuária, fomento do agronegócio, regulação e normatização de serviços vinculados ao setor. De acordo com a instrução normativa SDA nº 27, de 05 de junho de 2006, lista-se as concentrações máximas admitidas em fertilizantes, de elementos potencialmente prejudiciais, como por exemplo metais pesados tóxicos. Para fertilizantes minerais que contenham em sua formulação o nutriente fósforo, ou micronutrientes com demais misturas, as concentrações máximas permitidas de metais pesados variam de acordo com cada metal, conforme mostra a Tabela 1 ⁽⁶⁾.

Tabela 1: Limites máximos de metais pesados tóxicos admitidos em fertilizantes minerais

Metal Pesado	Valor admitido em miligrama por quilograma (mg/kg) por ponto percentual (%) de P ₂ O ₅ e por ponto percentual da somatória de micronutrientes (%)		Valor máximo admitido em miligrama por quilograma (mg/kg) na massa total do fertilizante	
	Coluna A	Coluna B	Coluna C	Coluna D
	P ₂ O ₅	Somatório da garantia de micronutrientes	Aplicável aos Fertilizantes minerais mistos e complexos com garantia de macronutrientes primários e micronutrientes	Aplicável aos Fertilizantes fornecedores exclusivamente de micronutrientes e aos fertilizantes com macronutrientes secundários e micronutrientes
Arsênio (As)	2,00	500,00	250,00	4.000,00
Cádmio (Cd)	4,00	15,00	57,00	450,00
Chumbo (Pb)	20,00	750,00	1.000,00	10.000,00
Cromo (Cr)	40,00	500,00		
Mercúrio (Hg)	0,05	10,00		

Fonte: Adaptada, MAPA, 2006.

Além disso, o MAPA é o setor que regulamenta e orienta a respeito das técnicas utilizadas para análise de matérias primas e fertilizantes do setor do agronegócio, de acordo com o Manual De Métodos Analíticos Oficiais Para Fertilizantes e Corretivos ⁽⁵⁾. Mesmo assim, cada vez mais, novas técnicas de análise têm sido desenvolvidas para melhor desempenho do setor de pesquisa e desenvolvimento, como por exemplo, o emprego da fluorescência de raios-x.

Dentre as vantagens da utilização das técnicas de fluorescência de raios-x em alimentos e setor agrícola, destaca-se a facilidade no preparo de amostras, alta resolução espectral, múltiplas medições de elementos dentro de uma mesma amostra, além da análise não ser destrutiva. Muito mais que uma alternativa na análise de fertilizantes, o uso do XRF (*x-ray fluorescence*) associado à quimiometria ou análise

de dados, pode assim melhorar o desempenho da previsão e proporcionar uma maior agilidade na rotina laboratorial ⁽⁷⁾.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo avaliar, teoricamente, a utilização da fluorescência de raios-x na análise direta de fertilizantes minerais destinados a aplicação via solo, assegurando efetividade e qualidade para o setor de pesquisa e desenvolvimento, na análise laboratorial para a proposição de novos fertilizantes.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 FERTILIZANTES MINERAIS

Dentre os 118 elementos químicos naturais listados como existentes nas plantas, 17 são ditos essenciais para seu crescimento. Para tal denominação, um elemento é considerado essencial quando sua ausência afeta diretamente no ciclo de vida, sendo insubstituível. Carbono (C), hidrogênio (H) e oxigênio (O), utilizados em maior quantidade são fornecidos pelo ar e pela água, já os outros 14 são denominados “elementos minerais”, de obtenção via solo ⁽¹⁾.

Em maiores quantidades, pode-se citar três macronutrientes: a necessidade de nitrogênio (N) é suprida pela forma de N_2 existente no ar, que a planta estando em boas condições de crescimento, o amônio (NH_4^+) é convertido rapidamente em nitrato (NO_3^-). Tal conversão é realizada por bactérias simbióticas presentes no solo; apesar disso, alguns tipos de plantações (como batatas e tomates), preferem a forma de absorção de nitrogênio na forma de nitrato. Além disso, devido a maior agilidade de absorção da forma de nitrogênio como nitrato, recomenda-se que sua aplicação seja a posteriori do momento de maior necessidade da planta (para diminuição dos efeitos de lixiviação ⁽⁸⁾.

O fósforo (P), também requerido em maiores quantidades e altamente solúvel em água, possui papel importante na fase de crescimento inicial da planta. Ele pode ser encontrado no solo e matéria orgânica, sendo a forma de íons de fosfatos ($H_2PO_4^-$ ou HPO_4^{2-}), a absorvida pelas plantas ^(1,8).

Por fim, para finalizar a tríade NPK, o potássio (K^+), assim como amônio, possui como fonte o solo e matéria orgânica. Apesar disso, diferentemente do amônio, ele não é convertido para uma forma de absorção mais ágil, ou seja, ele permanece “intacto” no primeiro contato com a planta. Em razão desta característica, os problemas de lixiviação são inexistentes, contanto que o solo não seja arenoso (o que dificultaria a troca catiônica) ⁽⁸⁾.

Dentre os macronutrientes secundários, (necessários em menor quantidade), o enxofre (S) pode ser obtido através de matéria orgânica, e é assimilado na forma de sulfato (SO_4^{2-}); já cálcio (Ca) (de importância estrutural para planta), e magnésio (Mg) (importância na fotossíntese) podem ser encontrados no solo, e são absorvidos pelas raízes na forma catiônica, Ca^{2+} e Mg^{2+} ⁽¹⁾.

Por fim, dentre os micronutrientes que tem em comum a sua obtenção através de reserva de mineral no solo tem-se: o cloro (Cl) (absorvido pela forma cloreto, Cl^-), ferro (Fe) (absorvido na forma ferrosa, Fe^{2+}), manganês (Mn) (absorvido pela forma de íon manganês, Mn^{2+}), zinco (Zn) (absorvido pela forma iônica, Zn^{2+}), cobre (Cu) (adsorção como íon cúprico, Cu^{2+}), molibdênio (Mo) (adsorção como molibdato, MoO_4^{2-}) e níquel (Ni) (adsorção na forma iônica, Ni^{2+}). Já o boro (B), pode ser fornecido através de matéria orgânica, na forma de ácido bórico (H_3BO_3). Quatro nutrientes, sódio (Na), silício (Si), cobalto (Co) e alumínio (Al), apesar de possuírem determinados benefícios a fertilidade da planta, não são considerados essenciais, podendo em alguns casos serem substituídos ⁽¹⁾.

Especificamente, os fertilizantes minerais naturais (encontrados na natureza) ou sintéticos (manufaturado), possuem dois tipos de combinação: os mistos e os complexos. Denomina-se fertilizante misto, aqueles que apenas passam por processamento de mistura física de dois ou mais nutrientes; já no complexo, a combinação se dá através de maneira química. Sua aplicação pode ser via sólida (pó, pastilhado), líquida (solução ou suspensão) ou gasosa (líquida sob pressão, como por exemplo a amônia, NH_3). A sua ação pode variar desde rápida até lenta. Na rápida temos a água como solvente e a disponibilidade é imediata. Já na lenta, é necessária a transformação em uma forma solúvel para assim ser absorvida ⁽¹⁾.

Quanto a aplicação dos fertilizantes, tem como fator decisivo nutrientes requisitados do solo, que nem sempre consegue fornecer todos os necessários. Para as plantas, a fase de maior demanda de nutrientes ocorre em um período prévio ao estágio de maturidade; a adição leva em conta tanto a quantidade necessária para maior produtividade da cultura, quanto as quantidades necessitadas pelo solo após uma avaliação do mesmo ⁽¹⁾.

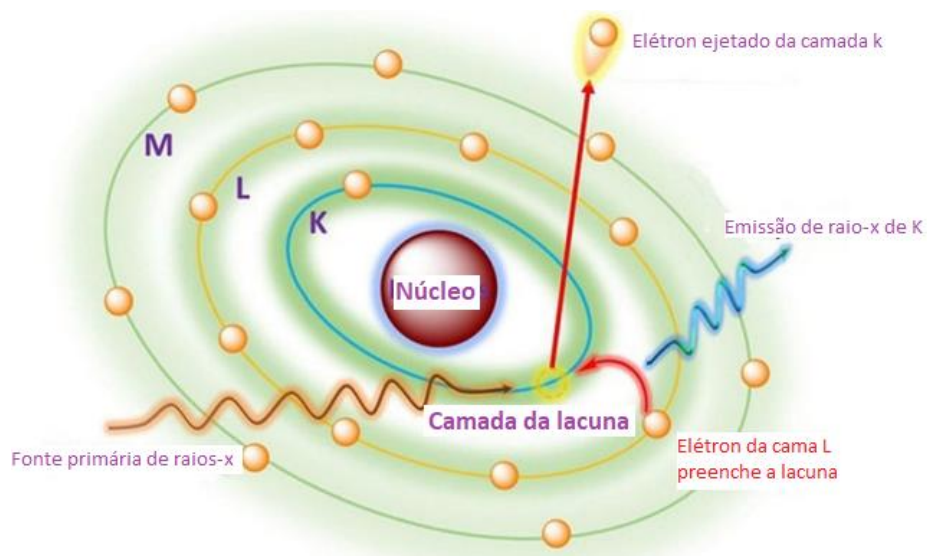
Para alcance de uma maior eficiência dos fertilizantes, alguns artifícios são utilizados na agricultura, como por exemplo a administração da forma de liberação dos mesmos no solo e arranjos que afetem diretamente na maximização de absorção. Em relação a estes fertilizantes que afetam o controle de liberação, podem ser também denominados como fertilizantes revestidos; isto é, além de evitar a perda dos nutrientes por lixiviação, por exemplo, sua liberação pode ser ajustada ao momento mais próximo possível da absorção da cultura. Um exemplo, é o nitrogênio ambientalmente esperto (NAE), que possui a ureia envolta por um polímero flexível,

ajustando a permeabilidade de absorção de água, conseqüentemente a absorção de nitrogênio ⁽¹⁾.

3.2 PRINCÍPIOS DA TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

Utilizada para análise elementar de diversos materiais (vidro, cerâmica, materiais de construção), a fluorescência de raios-x é uma técnica analítica conhecida popularmente em razão do seu caráter não destrutivo. Na técnica de XRF, o material a ser analisado é bombardeado com fótons de alta energia (raios-x), sendo emitido respectivamente raios secundários (raios-x fluorescentes, devido a excitação do mesmo). No processo de fluorescência de raios-x, conforme ilustrado detalhadamente na Figura 3, a excitação provocada pelos raios gamas (alta intensidade), faz com que um elétron da camada central do átomo do elemento, seja ejetado como um fotoelétron. Esse novo espaço é preenchido por um elétron do orbital mais próximo de maior energia, o que resulta na emissão de fótons característicos do elemento que está sendo determinado (fluorescência de raios-x). Por fim, a energia que fora emitida é igual a diferença entre energia de ligação das duas camadas envolvidas na transição eletrônica ⁽⁷⁾.

Figura 3: Princípios básicos da Fluorescência de Raios-X



Fonte: Adaptada, FENG, 2020.

Para a diferenciação de cada elemento presente na amostra a ser analisada, relaciona-se a particularidade da transição discreta da linha fluorescente de raios-x de cada elemento, a um dado comprimento de onda ou energia. Ou seja, cada um dos elementos presente na amostra produz um conjunto de raios fluorescentes característicos, como uma “impressão digital” daquele determinado elemento ⁽⁷⁾.

Para a promoção do elétron para outra camada, o valor da energia pode ser calculado de acordo com a equação 1, na qual é baseada a partir da teoria atômica de Bohr e experimentos de Moseley, e leva em conta o número atômico (Z), número da camada atômica (n) e constante de Moseley (b) ⁽⁷⁾.

$$E = \frac{[13,65*(Z-b)^2]}{n^2} \text{ (eV)} \quad \text{(Equação 1)}$$

Em relação a diferença de energia da transição do elétron da camada mais externa para camada mais interna (E_x), está relacionada a característica de cada átomo e como ilustrado na equação 2, e a energia de ligação entre as camadas final (E_f) e inicial (E_i) ⁽⁷⁾.

$$E_x = E_i - E_f \quad \text{(Equação 2)}$$

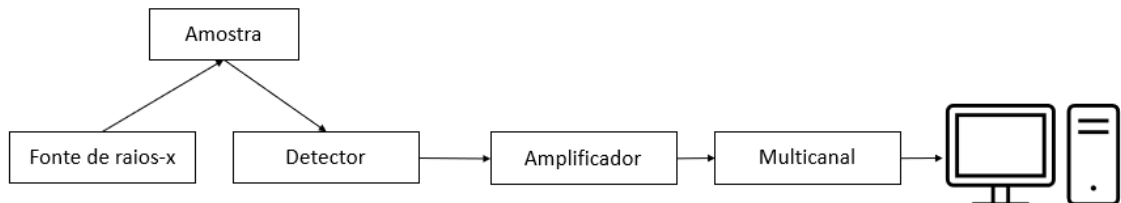
Em relação à classificação dos métodos de acordo com a forma de identificação dos raios-x, tem-se os característicos de dispersão de energia, ED-XRF (*Energy Dispersive X-ray Fluorescence*), ou de dispersão por comprimento de onda, WD-XRF (*Wavelength-dispersive X-ray Fluorescence*) ⁽⁷⁾.

Na técnica de ED-XRF, a análise da amostra em questão se dá por meio da captação de raios-x de todas as energias simultaneamente, o que é diferente na técnica de WD-XRF, em que o registro dos raios-x é realizado sequencialmente. Comparativamente, apesar da segunda citada apresentar melhor desempenho quanto a resolução, a técnica WD-XRF é menos convencional e de análise mais demorada ⁽⁷⁾.

Na técnica de ED-XRF desenvolvida a partir de semicondutores, todos os elementos são registrados a partir de um único detector, no qual a amplitude do pulso que é produzido é proporcional a energia de radiação emitida pela amostra. Conforme ilustrado na Figura 4, o equipamento desse método não possui partes móveis,

depositando-se a amostra no centro dos eixos dos raios incidentes de raios-x e o detector ⁽⁷⁾.

Figura 4: Esquema ilustrativo de ED-XRF

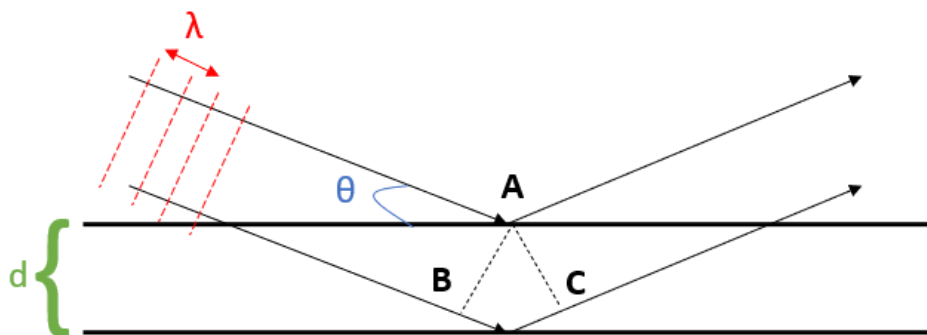


Fonte: Adaptada, FENG, 2020.

A técnica de WD-XRF se baseia na lei de Bragg (Equação 3 e Figura 4), e leva em consideração o comprimento de onda (λ) dos raios-x difratados em nanômetros, o ângulo de direção do feixe de raios-x incidente na amostra (θ), a distância entre os planos do cristal difratado (d) e a ordem de difração (n) ⁽⁷⁾.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}\theta \quad (\text{Equação 3})$$

Figura 4: Esquema ilustrativo da Lei de Bragg

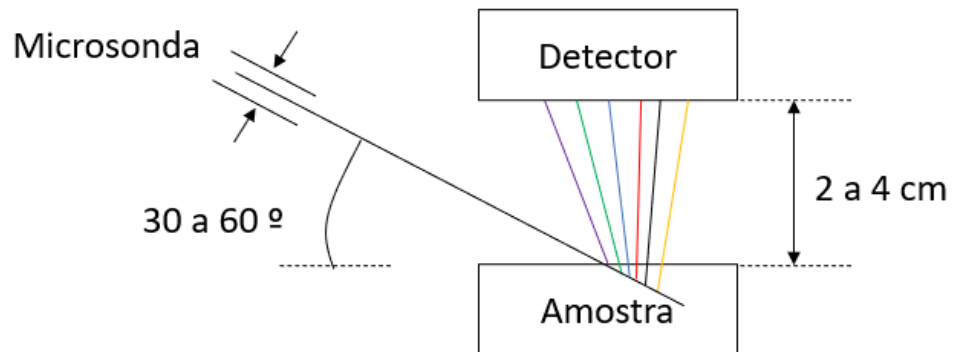


Fonte: Adaptada, FENG, 2020.

Em particular, dentro da WD-XRF tem-se ainda duas formas de análise, como a TXRF (*Total Reflection X-Ray Fluorescence*) e a μ -XRF (*Micro X-ray Fluorescence*). A técnica μ -XRF tem como principal característica a análise de determinadas regiões microscópicas da amostra, utilizando um microfeixe. Tal microfeixe é obtido por

capilares concentradores, que ao entrar em contato com os elementos presentes nas amostras, permite a coleta dos fótons através do detector (conforme ilustrado na figura 5) ⁽⁷⁾.

Figura 5: Esquema ilustrativo da técnica de μ -XRF



Fonte: Adaptada, FENG, 2020.

A TXRF, possui o mesmo fundamento da ED-XRF, se diferenciando no ângulo de incidência (θ), no qual ao incidir podem ocorrer dois fenômenos: reflexão ou refração. Para a ocorrência de um ou outro, alguns fatores são levados em conta: energia e ângulo do raio incidente e a densidade eletrônica do material a ser analisado ⁽⁷⁾.

De acordo com a lei de Snell, a existência de um raio crítico (φ_{crit}), quando nem a reflexão e a refração ocorrem; tal ângulo depende diretamente da carga elétrica do elétron (e), sua massa (m), constante de Planck (h), a energia de radiação (E), e a densidade eletrônica do material (n_e); tais fatores se relacionam através da equação 4 ⁽⁷⁾.

$$\varphi_{crit} = \frac{e \cdot h}{E} \sqrt{\frac{n_e}{2 \cdot \pi \cdot m}} \quad (\text{Equação 4})$$

Ademais, a densidade eletrônica pode ainda ser obtida através de uma equação (equação 5), que correlaciona o número de Avogrado (N_o), a densidade do material (ρ), número atômico efetivo (Z) e molécula-grama (A) ⁽⁷⁾.

$$n_e = \frac{N_o \cdot \rho \cdot Z}{A} \quad (\text{Equação 5})$$

Por tais características, e diferente da fluorescência de raios-x convencional, a técnica de TXRF consegue analisar elementos ditos traços, em amostras tanto sólidas quanto líquidas.

3.3 APLICAÇÃO TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X EM CIÊNCIA DE ALIMENTOS E AGRICULTURA

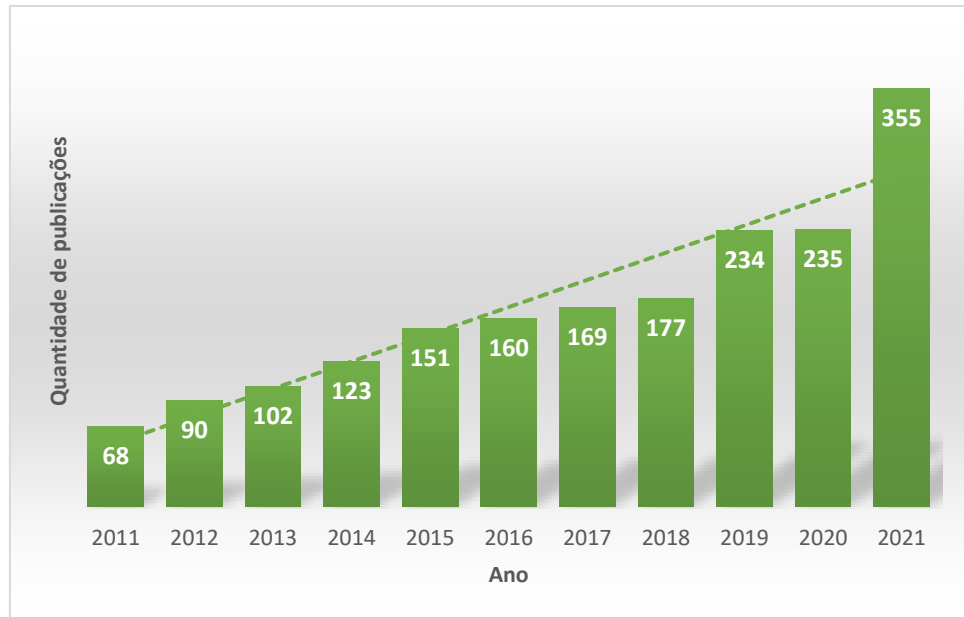
Devido a disseminação de problemas de contaminação e fraudes que acometem a sociedade, a questão da segurança alimentar vem sendo citada e traz preocupação. Assim, diversas regulamentações têm sido propostas e a química analítica busca acompanhar essa tendência no sentido de propor métodos mais rápidos, precisos e exatos. Além de pesquisas relacionadas ao meio, tem-se acompanhado alta demanda quanto ao fornecimento, e conseqüentemente análises multielementares para verificação do processo produtivo, toxicidade, saúde e nutrição que impactam na qualidade do produto acabado. Diante deste contexto, XRF supre a questão da necessidade multielementar, além de que, comparada ao uso médico, ser menos prejudicial e aplicável a inspeção alimentar devido a menor energia dos raios-x utilizados ⁽⁷⁾.

A preocupação quanto a presença e quantidade de metais potencialmente tóxicos é um ponto de atenção tanto para alimentos diretamente, quanto em plantas e sementes (das quais níveis tolerados serem mais limitados). Isso ocorre devido a possibilidade desse tipo de elemento se deslocar do solo para alimentos nas plantações, e afetarem o consumidor de uma maneira cumulativa no organismo. A técnica de XRF, é indicada por inúmeros pesquisadores como um método de quantificação rápida nesse setor ⁽⁷⁾.

Uma das primeiras utilizações de XRF na área agrícola, foi relatada por Reynolds, em que foi determinado enxofre em amostras de grama com boa precisão e reprodutibilidade ⁽⁷⁾. O autor ainda afirmou que o método proposto tem grande potencial em relação as análises rotineiras de várias amostras da agricultura, sendo hoje em dia considerada para tal uso ⁽¹⁰⁾.

A abordagem em publicações da temática em questão, uso da técnica de XRF para análise de fertilizantes, de acordo com acervo Periódicos CAPES disponível, vem crescendo ano a ano, conforme é possível observar no Gráfico 1.

Gráfico 1: Quantidade de publicações sobre análise de fertilizantes utilizando XRF realizadas ao longo dos últimos 10 anos



Fonte: Periódicos CAPES

Através do gráfico que apresenta a conjuntura dos últimos 10 anos, é possível notar uma crescente na quantidade de publicações relacionados ao assunto, sendo em 2022, até o dado momento (maio de 2022), tem-se a listagem de 119 publicações que contêm a temática “*fertilizer*” e “*x-ray fluorescence*”. Na tabela 2 a seguir, pode-se observar cinco publicações, listadas pelo acervo Periódicos CAPES, como umas das mais relevantes no tema.

Tabela 2: Cinco artigos relevantes sobre a temática fertilizante e XRF

Título do artigo	Autores	Data de publicação
<i>Portable X-ray fluorescence (pXRF)</i>	Acquah, Gifty E; Hernandez-Allica, Javier; Thomas, Cathy L; Dunham, Sarah J; Towett, Erick K; Drake, Lee B; Shepherd, Keith D; McGrath, Steve P; Haefele, Stephan M	01-2022
<i>Space-resolved determination of the mineral nutrient content in tree-rings by X-ray fluorescence</i>	Ortega Rodriguez, Daigard Ricardo; de Almeida, Eduardo; Tomazello-Filho, Mario; Pereira de Carvalho, Hudson Wallace	03-2020
<i>A simple method for the multi-elemental analysis of organic fertilizer by slurry sampling and total reflection X-ray fluorescence</i>	Resende, Luciene V; Nascentes, Clésia C	01-2016
<i>X-ray fluorescence microscopy of zinc localization in wheat grains biofortified through foliar zinc applications at different growth stages under field conditions</i>	Ajiboye, Babasola; Cakmak, Ismail; Paterson, David; de Jonge, Martin D; Howard, Daryl L; Stacey, Samuel P; Torun, Ayfer A; Aydin, Nevzat; McLaughlin, Michael J; Yao, Huaiying; Zhu, Yongguan	07-2015
<i>Localization and distribution of Zn and Fe in grains of biofortified bread wheat lines through micro- and triaxial-X-ray fluorescence spectrometry</i>	Cardoso, P; Mateus, T.C; Velu, G; Singh, R.P; Santos, J.P; Carvalho, M.L; Lourenço, V.M; Lidon, F; Reboredo, F; Guerra, M	03-2018

Fonte: Periódicos CAPES

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ANÁLISE ELEMENTAR DE FERTILIZANTES POR XRF

O fósforo, um dos macronutrientes necessários para desenvolvimento das plantas. Na indústria de fertilizantes pode ser obtido através de rochas de fosfato, ácido fosfórico, fosfato de amônio, sulfato de amônio, dolomita, calcário, minérios de potássio (sulfato de potássio, cloreto de potássio) e compostos à base de nitrogênio (nitrato de amônio, ácido nítrico) ⁽¹¹⁾.

Para o campo agrícola, os fertilizantes fosfatados são utilizados para suprir deficiências nutricionais do solo. Na natureza, o fósforo é comumente encontrado em três diferentes formas: a fluapatita, $\text{Ca}_5\text{FO}_{12}\text{P}_3$, hidroxiapatita, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ e clorapatita $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$. Já dentre os fertilizantes fosfatados mais comuns tem-se o superfosfato triplo (TSP), superfosfato simples (SSP), fosfato monoamônico (MAP) e fosfato diaamônico (DAP) ⁽¹¹⁾.

Para a presente pesquisa de revisão da literatura, a análise elementar de fertilizantes fosfatados utilizou-se de amostras coletadas em mercado e indústrias locais da Índia. Assim, no Instituto Nacional de Tecnologia Kurukshetra (NITK), elas foram secas e trituradas até alcançarem o aspecto de pó fino, em estufa a 110 °C por 24 horas, para remoção da umidade. Sete tipos de fertilizantes foram analisados, conforme ilustra a Tabela 3.

Tabela 3: Tipos de fertilizantes analisados na pesquisa

Número	Abreviação	Nome
1	DAP	Fosfato de diaamônio
2	SSP	Superfosfato simples
3	PF	Fertilizante potássico
4	ZnSO ₄	Sulfato de zinco
5	URA	Ureia
6	OF	Fertilizante orgânico
7	NPK	Nitrogênio fósforo potássio

Fonte: Adaptada, CHAUHAN, 2013.

Para a execução prática do experimento, o equipamento utilizado foi um espectrômetro de difração de raios X, com anodo de Rh e de voltagem máxima de 40 kV e corrente 1,25 mA. Para as condições de temperatura utilizou-se uma configuração de $36,5 \pm 0,5$ °C e vazões de gás de 5 a 7 mL/min, além de cristal analisador de LiF (200), e detector NaI (TI). Os elementos detectados foram medidos por análise de fluorescência de raios-X, a partir de espectros de alta resolução, com a utilização de três cristais, além do LiF já comentado, PET (200) e RX25 (111). As medidas foram feitas em sua maioria em linhas de L α dos elementos ⁽¹¹⁾.

Através dos pellets analisados dos diferentes fertilizantes, foram obtidos resultados para 15 compostos quantificados: Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, P₂O₅, SO₃, Cl, K₂O, Fe₂O₃, ZnO, Br, CaO, MnO, SrO, TiO₂. Apesar disso, as principais concentrações elementares encontradas foram de 0,08 para o composto P₂O₅ (representando 80,8%), 0,47 para K₂O (representando 53,10%), 0,98 de SiO₂ (51,24%), 0,54 de Al₂O₃ (correspondente a 10,34%), 0,42 de SO₃ (correspondente a 34,90%), 0,03 de Cl (representando 40,70%), e por fim 1,03 de Fe₂O₃ (equivalente a 11,42%), conforme Tabela 4 ⁽¹¹⁾.

Tabela 4: Concentração elementar principal encontrada em diferentes amostras de fertilizantes

Elementos	Concentração de fertilizantes (%)						
	DAP	SSP	PF	ZnSO ₄	URA	OF	NPK
Na ₂ O	0,73	-	3,46	1,00	-	-	-
MgO	0,46	0,84	0,27	0,54	-	6,12	2,33
Al ₂ O ₃	1,16	1,36	0,54	1,40	7,36	10,34	3,74
SiO ₂	0,98	4,81	1,25	1,12	24,84	51,24	1,33
P ₂ O ₅	43,57	20,10	0,08	42,80	23,31	0,42	80,80
SO ₃	5,73	34,90	0,43	5,93	8,76	5,49	7,09
Cl	20,40	0,22	40,70	20,00	11,02	0,04	0,05
K ₂ O	25,41	0,58	53,10	25,80	14,14	1,91	0,47
Fe ₂ O ₃	1,50	1,03	-	1,32	3,81	11,42	2,41
ZnO	-	-	-	0,08	-	-	0,10
Br	0,06	-	0,11	0,05	-	-	-
CaO	-	35,90	-	-	6,78	11,29	1,12
MnO	-	0,21	-	-	-	0,16	0,55
SrO	-	0,04	-	-	-	-	-
TiO ₂	-	-	-	-	-	1,58	-

Fonte: Adaptada, CHAUHAN, 2013.

A partir da análise de XRF, pode-se concluir que seis óxidos e cloro foram majoritariamente encontrados nas amostras de fertilizantes: P₂O₅, K₂O, SiO₂, Al₂O₃, SO₃, Fe₂O₃ ⁽¹¹⁾.

Em relação a concentração de P₂O₅, valores acima de 20% foram encontrados em quatro tipos de fertilizantes: NPK, DAP, URA, ZnSO₄ e SSP, sendo a menor encontrada em PF. No caso do K₂O, a maior concentração (acima de 25%) apresentou-se nos fertilizantes PF, ZnSO₄ e DAP, sendo a menor encontrada no NPK. A maior concentração acima de 20% de SiO₂, foi encontrada em OF e URA, enquanto a menor foi em DAP. Por fim, a maior concentração de Al₂O₃, foi encontrado no OF (10,40%), e a menor em PF a 0,5%; a maior de SO₃, foi encontrada a 34,90% no SSP, e menor em PF a 0,4%; por fim a maior de Fe₂O₃, foi encontrada no OF a 11,4%, e a menor no SSP a 1,1% ⁽¹¹⁾.

Baseados nos valores encontrados, é possível concluir que os principais elementos presentes nos fertilizantes foram P_2O_5 , K_2O , SiO_2 , Al_2O_3 , SO_3 , Cl , Fe_2O_3 , além da análise de DRX mostrou a presença de fluorapatita $Ca_5(PO_4)_3F$, hidroxiapatita $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ e clorapatita $Ca_5(PO_4)_3Cl$ e de fertilizantes fosfatados nas amostras em estudo ⁽¹¹⁾.

4.2 DETERMINAÇÃO DE COBALTO EM FERTILIZANTES POR XRF

O cobalto, apesar de não fazer parte da lista dos nutrientes considerados essenciais para nutrição no campo, é um elemento benéfico absorvido tanto pelas plantas quanto pelos humanos. Sua quantidade deve ser controlada, já que em quantidades excessivas (acima de 500 mg por dia) pode causar intoxicação ⁽¹¹⁾.

Mais especificamente nas plantas, o cobalto é um nutriente absorvido através das raízes na forma iônica Co^{2+} , e tem o papel importante na fixação de nitrogênio. Sua deficiência pode ocasionar clorose total (deficiência de clorofila), levando a necrose nas folhas mais velhas. Em contrapartida, seu excesso pode afetar a absorção do ferro, o qual tais irregularidades de absorção podem ser confundidas com deficiência do ferro em si, resultando em características visuais semelhantes ⁽¹³⁾.

Diante da necessidade do controle da quantidade desse elemento em fertilizantes, o presente trabalho analisado utilizou-se da técnica de WD-XRF, na qual além de permitir uma análise multielementar rápida, possui ainda uma preparação simples da amostra. Tal técnica, apesar ser utilizada na análise de materiais metálicos, minerais, alimentícios e ambientais, seu uso é raro no campo de análise de fertilizantes. Isso acontece devido à falta de materiais de referências padrão com matrizes semelhantes às amostras. Para amostras de fertilizantes, outros tipos de técnicas são mais utilizados, como *Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry* (ICP-OES), *Inductively Coupled plasma Mass Spectrometry* (ICP-MS) e *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry* (GFAAS) ⁽¹²⁾.

Para a análise em questão utilizando WD-XRF, amostras de calibração foram desenvolvidas através da adição quantitativa para matriz dos fertilizantes, estabelecendo-se assim um método para determinação de cobalto de fertilizantes. Dentre os reagentes lista-se celulose microcristalina de Shandong Chemical Co. Ltd. e Cloreto de cobalto ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) de grau analítico da planta química Westlong. Já o

equipamento utilizado, espectrômetro de fluorescência de raios X dispersivo de comprimento de onda (PANalytical, Holanda), possuindo de Rh, 60 kV e 100 mA ⁽¹²⁾.

Para as condições de utilização durante as análises, utilizou-se linha K α , e cristal de LiF220. Relata-se ainda o emprego de detector em fluxo, e colimador ajustada a 0,3125, a voltagem de 50 kV e amperagem de 48 mA ⁽¹²⁾.

Para a preparação das amostras de calibração, determinada quantidade de fertilizantes sem cobalto foi selecionada como matriz de calibração. Posteriormente, adicionou-se quantitativamente a essa amostra cloreto de cobalto, em concentrações variando de 0 mg/kg a 200 mg/kg. Já para a amostra a ser analisada, utilizou-se 2g da mesma em pó, misturadas a celulose microcristalina. Para a prensagem das pastilhas, empregou-se 35 toneladas de pressão a 60 segundos ⁽¹²⁾.

A exatidão dos resultados obtidos da técnica de WD-XRF foi verificada através da comparação dos resultados obtidos utilizando ICP-OES (Tabela 5), nas quais as duas amostras foram analisadas paralelamente seis vezes sob as mesmas condições. A partir dos resultados, de acordo com a obtenção de desvio padrão menores que 2,0%, pode-se assumir que o experimento apresentou uma boa perspectiva de reprodutibilidade frente a outra técnica mais comumente utilizada para esse tipo amostra ⁽¹²⁾.

Tabela 5: Análise comparativa dos resultados obtidos através de WD-XRF e ICP-OES

Nº amostra	WD-XRF		ICP-OES
	Média Co (mg/kg)	Desvio padrão relativo (%)	Co (mg/kg)
1	237	1,7	244
2	1116	2,0	1167

Fonte: Adaptada, QI, 2013.

Após a validação do método, a presente pesquisa avaliou os resultados obtidos das análises de 43 amostras de fertilizantes que foram divididas em 4 tipos (A, B, C e D), de acordo com suas similaridades físicas, provenientes de 18 países diferentes ⁽¹²⁾.

Ao analisar-se visualmente a aparência dos produtos, é possível concluir a existência de diferenças entre as cores e qualidade devido a possível presença de

contaminantes que afetam a composição do produto. Das 43 amostras de fertilizantes analisadas, não se obteve resultado quantitativo que indicasse presença de cobalto em 30 amostras; já nas 13 amostras restantes, obteve-se resultados representativos, de um valor máximo de 13 mg/kg de cobalto. A ausência ou menor teor de cobalto pode ser explicada devido a maiores teores serem encontrados em fertilizantes compostos, por não passarem por um processo de refinamento ⁽¹²⁾.

Portanto, concluiu-se que de acordo com os resultados obtidos utilizando o método de XRF e analisados comparativamente a outra técnica analítica, ICP-OES, foram satisfatórios; permite assim afirmar que a técnica em questão é capaz de, em determinados casos, substituir, além de apresentar diversas vantagens já mencionada, ou até a utilização em paralelo com outras técnicas ⁽¹²⁾.

5 CONCLUSÃO

A evolução de técnicas analíticas quantitativas e qualitativas acompanha e auxilia diretamente a evolução dos diferentes setores, incluindo o agrícola. Com interesse econômico e do mercado, o emprego de novas tecnologias que permitam o aumento da produtividade vem sendo explorado, bem como o desenvolvimento de novos fertilizantes que maximize o volume de produção por área de plantio.

Em suma, através desta revisão bibliográfica é possível elencar vantagens apresentadas quanto a preparação da amostra (facilidade no preparo e caráter não destrutivo), dinamicidade de análise (análise multielementar), além da qualidade quanto a alta resolução e reprodutibilidade.

Apesar da utilização minoritária da técnica de XRF para análise de fertilizantes, mostra-se efetiva e muito vantajosa, e seu uso em centros de pesquisas relacionados ao meio agrícola deve ser encorajado e explorado cada vez mais.

6 REFERÊNCIAS

- (1) HAROLD, Reetz. **Fertilizantes e o seu uso eficiente**. 1ª Edição. Paris - França: IFA, 2016.
- (2) ABRANCHES, Jorge. **Uma Revisão Geral: Alguns Aspectos Da Fertilização Foliar e Fertigação Na Cultura do Feijão no Brasil**. Programa Educativo e Social JC na Escola: Ciência Alimentando o Brasil, p. 335-353, 2018.
- (3) LARGHI, Nathália. **Agro é tech, agro é pop! Ações do setor aparecem como boas opções neste ano**. Valor Investe, São Paulo, 16 de abril de 2021.
- (4) COGO, Carlos. **O Mercado e as Tendências do Agro: Oportunidades, Expansão, Tecnologia E Recordes**. Maqnelson, 6 de outubro de 2020.
- (5) MAPA. **Manual de Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes e Corretivos**. Brasília: 2017, 230 páginas.
- (6) Brasil, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução MAPA nº 27, 05 de junho de 2006**, sobre a regulamentação e outras providências.
- (7) FENG, Xin; ZHANG, Huihua; YU, Peiqiang Yu. **X-ray fluorescence application in food, feed, and agricultural science: a critical review**, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. China, p. 2340-2350, 16 de junho de 2020. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10408398.2020.1776677>>. Acesso em 05 fev 2022.
- (8) VITOSH, M. L. *N-P-K Fertilizers: Types, uses and characteristics*. **Michigan University: Cooperative extension service**. Agosto 1983.
- (9) ASFORA, V. K. **Fluorescência de raios-x por dispersão de energia aplicada à caracterização de tijolos de sítios históricos de Pernambuco**. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Energéticas e Nucleares) – Universidade Federal de Pernambuco. Recife – Pernambuco. 2010.
- (10) REYNOLDS, S. B.; MARTIN, A. D. E.; BUCKNALL, B.; CHAMBERS, B. J. **A simplified X-ray-fluorescence (XRF) procedure for the determination of sulfur in graminaceous materials**. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v 47, n. 3, p. 327–336. 1989.

- (11) CHAUHAN, P; CHAUHAN, R, P; GUPTA, M. ***Estimation of naturally occurring radionuclides in fertilizers using gamma spectrometry and elemental analysis by XRF and XRD techniques.*** Elsevier: Microchemical Journal, 106, p.73 -78. 2013.
- (12) QI, J; QI, J.; WANG, Z.; YANG, G.; WANG, C. ***Determination of Cobalt in Fertilizer by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry.*** Advanced Materials Research, v. 781-784, p. 2336-2339, 2013.
- (13) SFREDO, G, J; OLIVEIRA, M. C. N. **Soja: molibdênio e cobalto.** Londrina: Embrapa Soja – (Documentos / Embrapa Soja, ISSN 2176-2937; 322). 2010.