

**Universidade Federal de Santa Catarina  
&  
Universidade Estadual de Ponta Grossa  
Departamento de Química  
Curso de Pós-Graduação em Química**

**Análises dos Micronutrientes-metais  
em Fertilizantes Agrícolas**

***Adriane Regina Sokolowski***

**Orientador: *Prof. Dr. Eduardo Stadler***

**Dissertação de Mestrado**

**Ponta Grossa - PR & Florianópolis - SC**

**Maio, 1999**

*Agradeço...*

*Ao meu Orientador*

*Dr. Eduardo Stadler*

*pela dedicação,*

*incentivo,*

*amizade,*

*carinho,*

*por acreditar no sucesso do  
nosso trabalho,*

*por ter guiado os meus passos  
em todos os momentos e*

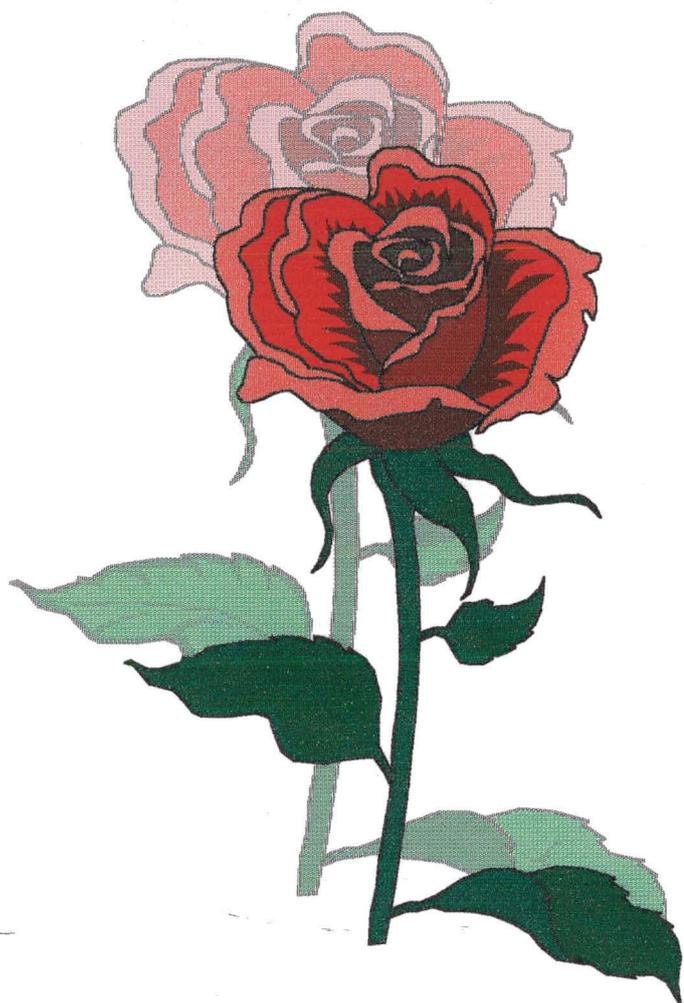
*de uma maneira muito especial.*

*De Coração*

*Obrigada !!!*

*Adriane Regina Sokoloski*

*“Este agradecimento eu fiz  
ao meu orientador Dr. Eduardo Stadler ainda em vida,  
fiz a ele também no dia da minha Defesa do Mestrado,  
e o meu eterno agradecimento (in memorian) ao Dr. Eduardo estará presente em  
meu coração por toda a minha vida.”*



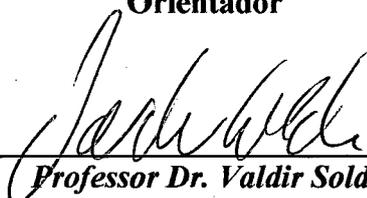
**Adriane Regina Sokoloski**

***Análises dos Micronutrientes-metals  
em Fertilizantes Agrícolas***

Dissertação aprovada como requisito para obtenção do Grau de Mestre em Química  
no curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

  
**Professor Dr. Eduardo Stadler (in memoriam)**

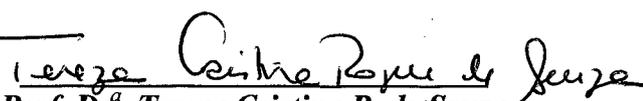
**Orientador**

  
**Professor Dr. Valdir Soldi**  
Coordenador

**Banca examinadora:**

  
**Prof. Dr. Roldão R. U. de Queiróz**  
UFSC-QMC

  
**Prof. Dr. Carlos Cezar Stadler**  
UEPG-QMC

  
**Prof. Dr.ª Tereza Cristina R. de Souza**  
UFSC-QMC

Florianópolis, 14 maio de 1999

### ***Dedicatória***

*Um agradecimento muito especial à minha família que compartilhou dos meus ideais, incentivando e lutando comigo. Dedico a minha conquista com a mais profunda admiração e respeito.*

## **AGRADECIMENTOS**

### **Agradeço...**

A **Deus**, ao meu Mestre, aos meus anjos e a minha Estrela que me guiaram e que estão presentes em todos os momentos da minha vida.

Ao meu orientador **Dr. Eduardo Stadler** pela dedicação, incentivo, amizade, carinho, por acreditar no sucesso do nosso trabalho, e por ter guiado os meus passos em todos os momentos e de maneira muito especial.

Ao Grupo Serrana Fertilizantes, em especial para Eng. Químico Marco Aurélio, Eng. Agrônomo Claudiomar Baiack ao Químico Evilásio e à Adriane, minha chará. A todos os integrantes do Laboratório INTERPARTNER e em especial à Francisco Cavalin Neto pela receptividade e contribuição solidária que me proporcionou. E também a todos os clientes do Laboratório INTERPARTNER sempre me trazendo novos conhecimentos.

Aos amigos de turma de Mestrado de Ponta Grossa, por todo apoio, amizade, companheirismo, e pelos passeios e momentos alegres que passamos juntos.

Aos professores do Curso de Pós-graduação em Química da UFSC: Dr. Bruno Szpoganicz, Dr. Hugo A. G. Olmedo, Dr. Mauro C. M. Laranjeira, Dr. Roldão R. U. de Queiróz, Dr. Valfredo T. Fávere.

Aos coordenadores do Curso de Pós-graduação em Química da UFSC, em especial para Dr. Valdir Soldi. E aos coordenadores da UEPG, em especial para Dr. Carlos Stadler pelo esforço despendido, pela audácia e pela coragem para que o curso se realizasse.

A professora Dr.<sup>a</sup> Tereza Cristina R. de Souza cuja atenção e incentivo estiveram presentes em todos os momentos.

A Carla Regina Sokoloski e Carlos de Krepyton, pela presença, amizade e disponibilidade em auxiliar na realização desta pesquisa.

A CAPES e CNPq e ao Projeto Inter-Institucional UFSC-UEPG pelo auxílio financeiro.

A todos que contribuíram para que este trabalho se concretizasse.

**Obrigada!!!**

# Sumário

<b>Lista de Figuras</b> .....	<b>i</b>
<b>Lista de Tabelas</b> .....	<b>ii</b>
<b>Lista de Gráficos</b> .....	<b>iv</b>
<b>Lista de Abreviações</b> .....	<b>v</b>
<b>Resumo</b> .....	<b>vi</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>vii</b>
<b>1. Introdução</b> .....	<b>01</b>
<b>2. Aspectos Importantes</b> .....	<b>17</b>
2.1 Análise foliar dos nutrientes nas plantas.....	17
2.2 Micronutrientes no Brasil.....	19
2.3 Formas de micronutrientes disponíveis às plantas.....	20
2.3.1 Fontes Orgânicas ou Quelatos.....	20
2.3.2 Fontes inorgânicas.....	20
2.3.3 Fritas ou silicatos.....	21
2.4 Atributos de Qualidade dos Fertilizantes Sólidos.....	23
2.5 Legislação para os fertilizantes.....	25
2.6 Fiscalização para os fertilizantes.....	26
2.7 Contaminação dos solos.....	27
2.8 Eficiência Agronômica.....	29
<b>3. Objetivos</b> .....	<b>30</b>
3.1 Geral.....	30
3.2 Específicos.....	30
<b>4. Local de Trabalho</b> .....	<b>31</b>

<b>5. Coletas de Amostras, Procedimentos Analíticos, abertura das amostras e Técnicas.....</b>	<b>32</b>
5.1 Coletas de Amostras.....	32
5.2 Procedimentos analíticos, abertura das amostras.....	34
5.2.1 Sistema aberto.....	34
5.2.2 Sistema fechado.....	34
5.3 Técnicas.....	36
5.3.1 Espectrometria de Absorção Atômica.....	36
5.3.2 Plasma.....	40
5.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	42
<b>6. Resultados e Discussões.....</b>	<b>44</b>
6.1 Qualidade dos metais em fertilizantes.....	44
6.1.1 Metodologia oficial sugerida pelo Ministério da Agricultura para os metais nos fertilizantes.....	44
6.1.2 Solubilidade dos metais presentes na Amostra 01.....	49
6.2 Consequências causadas pela má qualidade de alguns fertilizantes contendo micronutrientes-metais.....	52
6.2.1 A nível de laboratório.....	52
6.2.2 A nível de indústria.....	64
6.2.3 Os reflexos no campo agrícola.....	69
<b>7. Conclusões.....</b>	<b>70</b>
<b>8. Referências Bibliográficas.....</b>	<b>71</b>
<b>9. Anexo.....</b>	<b>78</b>
9.1 Perspectivas Futuras.....	78

## Lista de Figuras

<b>Figura 01</b> - Ilustração e descrição das deficiências e excessos de alguns elementos químicos nas plantas.....	8
<b>Figura 02</b> - Deficiência de Mn em soja no Brasil Central.....	11
<b>Figura 03</b> - Etiqueta de registro dos fertilizante com micronutrientes.....	22
<b>Figura 04</b> - Espectrofotômetro de Absorção Atômica.....	39
<b>Figura 05</b> - Plasma.....	41
<b>Figura 06</b> - Microscópio Eletrônico.....	43
<b>Figura 07</b> - Análise da Amostra 01 através do Microscópio Eletrônico.....	47
<b>Figura 08</b> - Fotografia da Amostra 01 através do Microscópio Eletrônico.....	48
<b>Figura 09</b> - Análise da Amostra A através do Microscópio Eletrônico.....	55
<b>Figura 10</b> - Análise da Amostra B através do Microscópio Eletrônico.....	56
<b>Figura 11</b> - Fotografia da Amostra A através do Microscópio Eletrônico.....	57
<b>Figura 12</b> - Fotografia da Amostra B através do Microscópio Eletrônico.....	57
<b>Figura 13</b> - Ilustração comparativa da ausência e presença de resíduo retido no papel filtro.....	60
<b>Figura 14</b> - Análise da amostra D através do Microscópio Eletrônico.....	61
<b>Figura 15</b> - Análise do residual retido no papel filtro através do Microscópio Eletrônico.....	62
<b>Figura 16</b> - Fotografia da amostra D através do Microscópio Eletrônico.....	63
<b>Figura 17</b> - Fotografia do residual da amostra D através do Microscópio Eletrônico.....	63
<b>Figura 18</b> - Ilustração das amostragens feitas em 07 caminhões.....	64
<b>Figura 19</b> - Ilustração da amostragem feita em 03 camadas da carga de 01 caminhão.....	66
<b>Figura 20</b> - Exemplos de fertilizantes com micronutrientes coletadas da Região Central do Brasil.....	69

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 01</b> - Posição dos macronutrientes, micronutrientes e elementos tóxicos na Tabela Periódica dos elementos.....	01
<b>Tabela 02</b> - Deficiências de micronutrientes-metais mais comuns no Brasil..	05
<b>Tabela 03</b> - Plantas indicadoras de deficiências e excessos dos metais.....	06
<b>Tabela 04</b> - Funções dos elementos químicos nos animais e nas plantas.....	07
<b>Tabela 05</b> – Compostos de Cu que podem ser utilizados como fertilizantes...	14
<b>Tabela 06</b> – Amostragens de folhas em algumas culturas.....	17
<b>Tabela 07</b> - Amostras “padrão” dos macronutrientes no tecido foliar.....	18
<b>Tabela 08</b> – Amostras “padrão” dos micronutrientes no tecido foliar.....	10
<b>Tabela 09</b> – Quantidades de micronutrientes contido em jazidas brasileiras...	19
<b>Tabela 10</b> - Contribuição dos adubos e de outras fontes para acumulação de metais em geral no solo.....	27
<b>Tabela 11</b> – Parâmetros instrumentais do Absorção Atômica.....	37
<b>Tabela 12</b> – Análise da Amostra 01 através do Absorção Atômica utilizando a metodologia oficial.....	37
<b>Tabela 13</b> – Análise da Amostra 01 através das técnicas: Espectrometria de Absorção Atômica, Plasma, Microscopia Eletrônica de Varredura.....	45
<b>Tabela 14</b> – Porcentagens de metais solúveis em água e em ácido clorídrico diluído da Amostra 01.....	49
<b>Tabela 15</b> – Porcentagens de metais solúveis em água e em ácido nítrico diluído da Amostra 01.....	49
<b>Tabela 16</b> – Porcentagens de metais especificadas pelo fabricante e as encontradas no laboratório de controle de qualidade utilizando a metodologia oficial nas amostras A e B.....	52

<b>Tabela 17</b> - Porcentagens de metais especificadas pelo fabricante e as encontradas através das técnicas: Espectrometria de Absorção Atômica, Plasma, Microscopia Eletrônica de Varredura nas amostras A e B .....	<b>53</b>
<b>Tabela 18</b> - Porcentagens de metais especificadas pelo fabricante e as encontradas no laboratório de controle de qualidade utilizando a metodologia oficial na amostra D.....	<b>59</b>
<b>Tabela 19</b> – Resultados de Cu e Mn e Zn antes e após o transporte das cargas de fertilizantes.....	<b>65</b>
<b>Tabela 20</b> – Coleta de amostras de fertilizantes com micronutrientes em 03 pontos da carga de um caminhão.....	<b>67</b>
<b>Tabela 21</b> – Densidades de Cu, Mn e Zn nas formas químicas de metal, óxido, silicato e sulfato.....	<b>68</b>

## Lista de Gráficos

<b>Gráfico 01</b> – Relação entre pH e disponibilidade de alguns elementos químicos no solo.....	<b>03</b>
<b>Gráfico 02</b> – Solubilidade em água e em ácido clorídrico diluído de alguns metais da Amostra 01.....	<b>50</b>
<b>Gráfico 03</b> – Solubilidade em água e em ácido nítrico diluído de alguns metais da Amostra 01.....	<b>51</b>

## **Lista de Abreviações**

FTE - “Frietted trace elements” ou ‘fritas’ - são fertilizantes obtidos pela fusão de silicatos com os micronutrientes

EAA/chama - Espectrometria de Absorção Atômica com chama

ICP-MS - Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

A. C. - ácido cítrico

EDTA – ácido etilenodiaminotetreacético

FTE-MT-III – marca comercial de um fertilizante na forma de “fritas”

## Resumo

A aplicação de fertilizantes contendo micronutrientes no solo é uma maneira comum de corrigir as deficiências de cobre, ferro, manganês, molibdênio e zinco para várias culturas. A disponibilidade destes metais para as plantas é dependente das espécies químicas que se encontram presentes nos fertilizantes.

Atualmente no Brasil, o controle de qualidade dos fertilizantes contendo micronutrientes-metais é realizado utilizando a metodologia oficial de análise proposta pelo Ministério da Agricultura. Nesta metodologia utiliza ácidos concentrados para fazer as análises laboratoriais das amostras e assim é possível quantificar exclusivamente os teores totais dos metais presentes nos fertilizantes. Somente esta procedimento analítico abre a possibilidade de usar descartes industriais como fertilizantes agrícolas. Estes lixos poluem o solo e não melhoram a sua fertilidade.

Neste trabalho foram identificados os elementos químicos que podem estar presentes em alguns fertilizantes comerciais através das técnicas: Espectrometria de Absorção Atômica (EAA/chama), Plasma (ICP-MS) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Foi demonstrado que as análises dos teores totais dos micronutrientes através da metodologia oficial proposta pelo Ministério da Agricultura não são suficientes para o controle de qualidade dos fertilizantes contendo micronutrientes-metais. Estas análises não informam a capacidade de assimilação dos metais pelas plantas e nem as espécies químicas destes metais. Os resultados revelam falhas no controle de qualidade dos fertilizantes contendo micronutrientes.

Assim, novos estudos são essenciais e novas técnicas analíticas precisam ser desenvolvidas. E, todos os progressos não podem ficar limitados apenas ao mundo científico. É fundamental que os agricultores recebam os benefícios destes estudos.

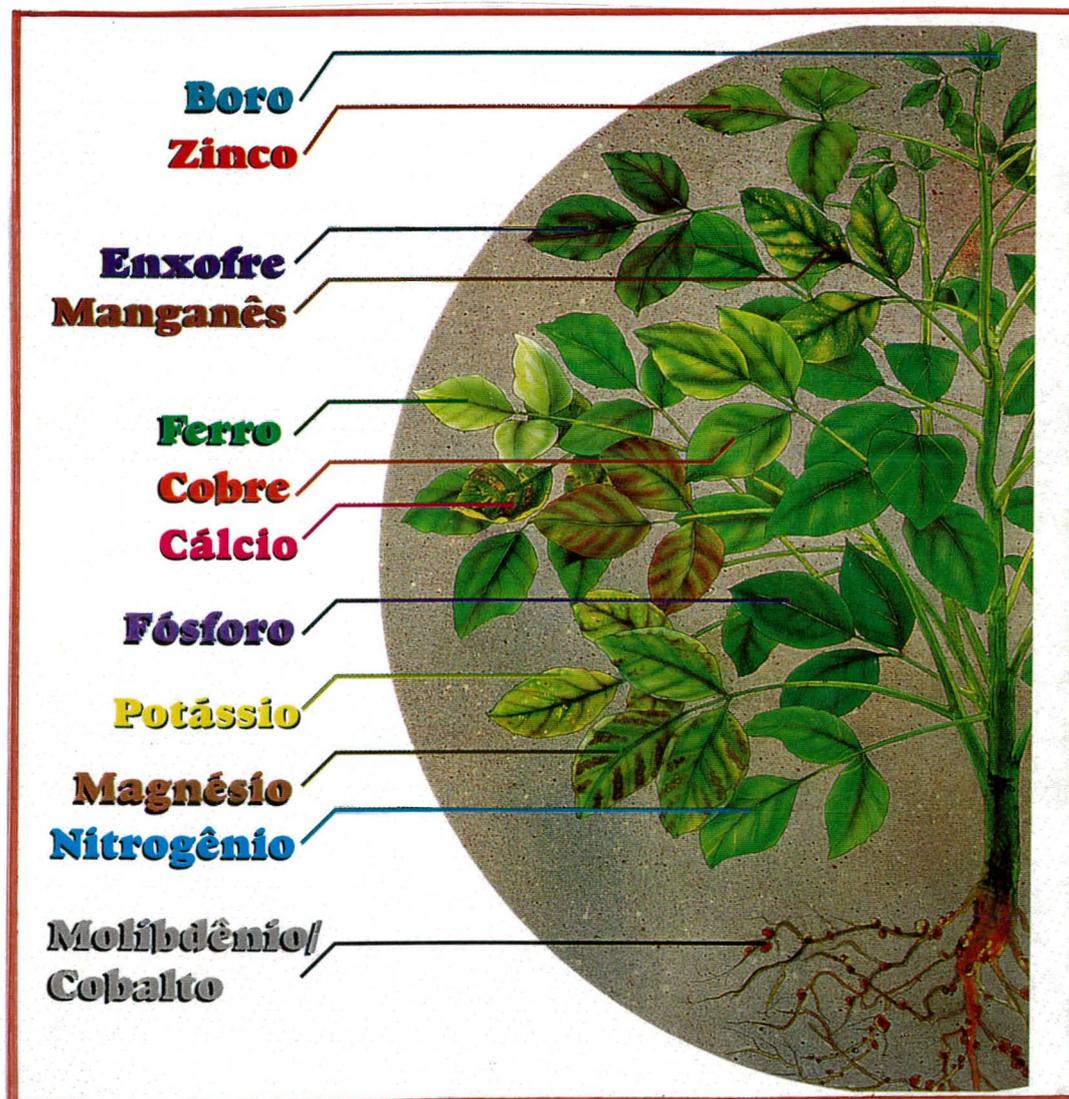
## Abstract

The micronutrient fertilizers application is a common practice to correct copper, iron, manganese, molybdenum and zinc in a cultivated variety of plants. The availability of this metal for plants it depends on the chemical formula that is found in the fertilizers.

Nowadays in Brazil, the quality control of the micronutrient fertilizers it is made by an official methodology proposed by Agricultural Ministry. This methodology uses concentrated acids to do the specimen for laboratory analysis and with their use it is possible to quantifier exclusively the total content of the metals in the fertilizers. Only this technique opens the possibility to use the industrial trash. This trash pollute the soil and does not improve its fertility.

In this study were identified chemical elements in some commercial fertilizers by these techniques: atomic absorption spectrometry, plasma mass spectrometry, electronic microscope. The total content analysis about micronutrients made by an official methodology proposed by Agricultural Ministry it is not enough to make the quality control of micronutrient fertilizers. This analysis, neither give information about capable assimilation by plants, nor about chemical formula. Results reveal fails in quality control of micronutrient fertilizers. So, more studies are essencial.

More analytical techniques need to be developed in this area. And all the progress can not be just limited by scientific world. It is fundamental that the agriculturists get the benefit of this subject.



**Ilustração dos sintomas de deficiências dos treze elementos químicos essenciais em uma planta de soja.**



A classificação entre macronutrientes e micronutrientes está baseada na quantidade em que os treze elementos químicos essenciais são absorvidos pelas plantas. Os macronutrientes são absorvidos em grande quantidade e os micronutrientes em pequena quantidade.

Dentre os sete micronutrientes, o boro é um micronutriente semi-metal, o cloro é um micronutriente não-metal e o cobre, ferro, manganês, molibdênio e zinco são **micronutrientes-metais**.

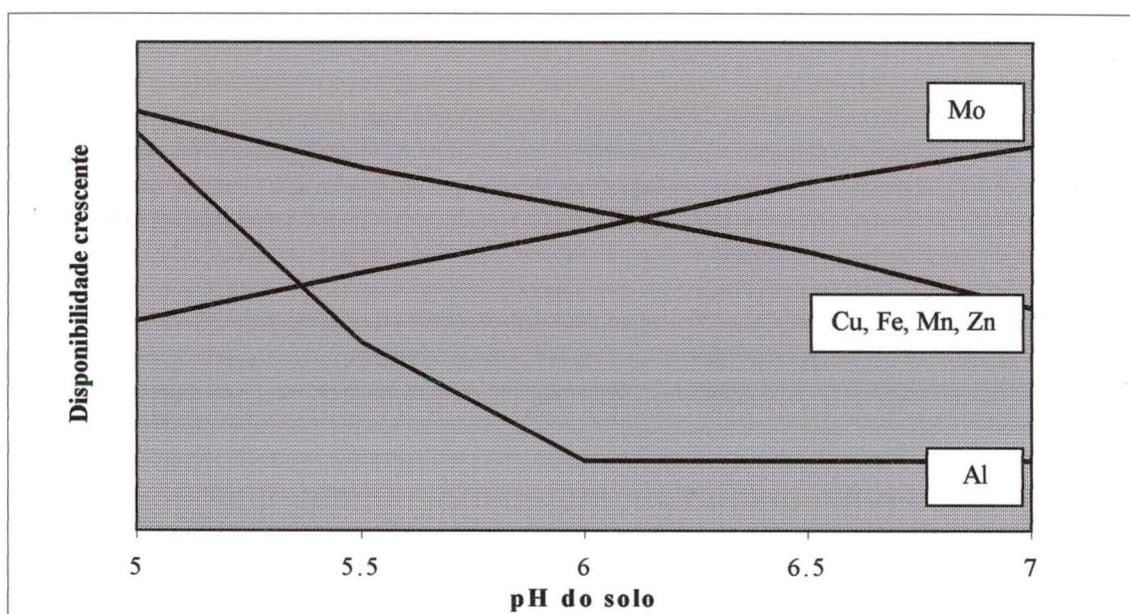
No solo pode existir outros elementos químicos, sendo que se eles estiverem em uma forma química disponível, podem ser removidos do solo e acumulados na planta.

Elementos tóxicos tais como alumínio, cádmio, cromo e chumbo quando presentes no solo, em uma forma química disponível, podem ser absorvidos pelas plantas em pequenas quantidades. Eles inibem o crescimento e a produção agrícola e são prejudiciais aos organismos vivos.<sup>1</sup>

**“Neste trabalho de dissertação será dado maior ênfase aos micronutrientes-metais: cobre, ferro, manganês, molibdênio e zinco.”**

A seguir, tem-se o gráfico que mostra relação entre pH e disponibilidade no solo dos **micronutrientes-metais** e também do alumínio, que é um elemento tóxico às plantas.

**Gráfico 01** – Relação entre pH e disponibilidade de alguns elementos químicos no solo.



Fonte: Malavolta, 1997.<sup>2</sup>

A disponibilidade de cobre, ferro, manganês e zinco diminuem quando o pH do solo aumenta, porque há uma tendência à formação de óxidos e hidróxidos com estes metais e estes compostos são menos solúveis.

Com o molibdênio ocorre o oposto, pois a sua disponibilidade aumenta a medida que aumenta o pH do solo, porque ele é deslocado dos sítios de troca pela hidroxila.<sup>3</sup>

A precipitação do alumínio ocorre em pH 5,6. A medida que vai aumentando o pH do solo começa a insolubilizar o alumínio e ele deixa de ser tóxico às plantas.

A calagem é uma prática agrícola em que se coloca calcário no solo. A aplicação de calcário fornece cálcio e magnésio às plantas e propicia o aumento do pH do solo. Este aumento de pH, conseqüentemente diminuirá a disponibilidade de cobre, ferro, manganês e zinco às plantas.<sup>4</sup>

Os **micronutrientes-metals** cobre, ferro, manganês, molibdênio e zinco são limitantes para a produção agrícola, porque os solos são pobres nestes micronutrientes, ou porque estão presentes no solo em uma forma química não disponível às plantas.

A falta dos **micronutrientes-metals** no solo prejudicam a nutrição das plantas. Quando estas plantas mal nutridas são destinadas para alimentação animal vão interferir no ganho de peso dos animais e na produção leiteira. Isto obriga o uso quase contínuo de suplementos minerais contendo os **micronutrientes-metals** que o solo não pode fornecer.<sup>5</sup>

Existem especificidades locais com referência as deficiências de **micronutrientes-metals** nos solos do Brasil.

A região Central do Brasil apresenta maior índice de deficiência dos **micronutrientes-metals** do que a região Sul e a região Amazônica.

De maneira geral, os solos da região úmida formados por rochas ígneas básicas apresentam teores mais elevados dos **micronutrientes-metals** em comparação com solos arenosos.

Um resumo dos principais problemas de deficiência de **micronutrientes-metals** no Brasil em relação a diversas culturas e agrupados por Estado é apresentado na Tabela a seguir:

**Tabela 02- Deficiências de micronutrientes-metais  
mais comuns no Brasil**

<b>Elemento</b>	<b>Estado</b>	<b>Cultura</b>
<b>Cobre</b>	Alagoas.....	Cana-de-açúcar
	Bahia.....	Café
	Ceará.....	Café
	Espírito Santo.....	Café
	Minas Gerais.....	Café
	Pernambuco.....	Café
	Rio de Janeiro.....	Café
	São Paulo.....	Café, hortaliças, laranja
<b>Ferro</b>	Ceará.....	Abacaxi, mandioca
	Goiás.....	Abacaxi
	Pernambuco.....	Café, cana-de-açúcar
	Santa Catarina.....	Cana-de-açúcar
<b>Manganês</b>	Alagoas.....	Cana-de-açúcar
	Minas Gerais.....	Café
	Pernambuco.....	Cana-de-açúcar
	Paraná.....	Café
	São Paulo.....	Café, citros
<b>Molibdênio</b>	Mato Grosso.....	Leguminosas
	Minas Gerais.....	Hortaliças, feijão
	Pernambuco.....	Hortaliças
	Rio Grande do Sul.....	Leguminosas
	São Paulo.....	Soja, café, hortaliças
<b>Zinco</b>	Alagoas.....	Cana-de-açúcar
	Rio grande do Norte.....	Cana-de-açúcar
	Bahia.....	Arroz, milho
	Espírito Santo.....	Café
	Minas Gerais.....	Arroz
	Pernambuco.....	Cana-de-açúcar
	Paraná.....	Café, milho, arroz
	Rio grande do Sul.....	Frutíferas
	São Paulo.....	Café, laranja, milho

Fonte: Malavolta, 1981.<sup>6</sup>

Para manter a fertilidade de um determinado solo, no seu nível adequado, necessita-se conhecer os parâmetros de fertilidade deste solo e as exigências nutricionais da cultura instalada.

As culturas variam muito nas suas necessidades ou capacidades de responderem as aplicações dos micronutrientes. Assim, por exemplo, os cereais, citros e cana de açúcar são culturas sensíveis aos baixos níveis de cobre disponíveis no solo. Quando ao se fazer aplicações de fertilizantes contendo cobre, estas espécies melhoram a qualidade e quantidade da produção agrícola.

Algumas plantas são particularmente sensíveis a deficiências e excessos dos **micronutrientes-metais** conforme mostra a tabela a seguir:

**Tabela 03** – Plantas indicadoras de deficiências e excessos dos micronutrientes-metais

<b>Elemento</b>	<b>Espécies</b>
<b>Cobre</b>	Citros, ameixa, pêssego, maçã, aveia, cevada, milho, cana-de-açúcar, fumo, tomate, cebola, alfafa, café
<b>Ferro</b>	Couve-flor, brócolos, couve, sorgo, eucalipto, abacaxi
<b>Manganês</b>	Maça, cereja, citros, aveia, beterraba, samambaia*, feijão, soja
<b>Molibdênio</b>	Tomate, alface, espinafre, beterraba, couve-flor, brócolos, soja, feijão
<b>Zinco</b>	Citros, pêssego, milho, feijão, algodão, cebola, sorgo, tomate, arroz, café

\* indicadora de excesso

Fonte: Micronutrientes na Agricultura, 1991.<sup>7</sup>

Na tabela a seguir tem-se as funções de alguns elementos químicos benéficos e tóxicos aos organismos vivos e às plantas.

**Tabela 04 - Funções dos elementos químicos nos animais e nas plantas.**

<b>Elemento</b>	<b>Animais</b>	<b>Plantas</b>
<b>Alumínio</b>	Tóxico	Tóxico
<b>Boro</b>		Membranas e parede celular Reprodução
<b>Cádmio</b>	Tóxico	Tóxico
<b>Cobalto</b>	Vitamina B12	Fixação de nitrogênio, Maior crescimento de raízes.
<b>Cobre</b>	Pigmentação da pele	Aumenta resistência a doenças Menor esterilidade masculina
<b>Chumbo</b>	Tóxico	Tóxico
<b>Cromo</b>	Tóxico	Tóxico
<b>Ferro</b>	Dentes e ossos Crescimento	Fixação de nitrogênio
<b>Manganês</b>	Reprodução Membranas	Aumenta a resistência doenças.
<b>Molibdênio</b>		Fixação simbiótica de nitrogênio
<b>Silício</b>	Mineralização dos ossos	Parte parede celular Diminui toxicidade de Mn Aumenta resistência a doenças
<b>Zinco</b>	Espermatogênese Síntese DNA e RNA	Viabilidade do grão de pólen Síntese DNA e RNA Estimula crescimento e frutificação

Fonte: Micronutrientes na Agricultura, 1991.<sup>7</sup>

A diagnose foliar é um método de avaliação do estado nutricional das culturas em que se analisam determinadas folhas em períodos definidos da vida da planta.

A seguir tem-se exemplos de deficiências e excessos em plantas dos **micronutrientes-metais** e um exemplo de redução de crescimento de raízes causado pelo alumínio.

### **Deficiência de Cobre**

#### **em café**

As folhas ficam curvadas para baixo, confundindo às vezes com estresse hídrico. Sintomas de deficiência de cobre podem não ser tão fáceis de identificar quanto os de outros micronutrientes.



### **Deficiência de Ferro**

#### **em arroz**

O primeiro sintoma pode ser identificado por uma clorose internerval das folhas mais novas. Com o tempo, toda a planta torna-se amarelada em tom de palha.



### **Deficiência de Manganês**

#### **em soja**

Folhas mais novas amareladas entre as nervuras. Plantas com crescimento reduzido e folhas pequenas.



### **Deficiência de Molibdênio**

#### **em cana-de-açúcar**

Estrias longitudinais curtas e cloróticas. Os sintomas aparecem no terço superior das folhas mais velhas.



### **Deficiência de Zinco**

#### **em milho**

Folhas brancas e amareladas entre a nervura principal e os bordos. Em casos severos ocorre encurtamento dos internódios.



### **Toxidez de Ferro**

#### **em arroz irrigado**

Contrariamente ao arroz de sequeiro, em arroz irrigado existe problema de toxidez de ferro. A toxidez ocorre devido eficiência na redução de  $Fe^{3+}$  para  $Fe^{2+}$  de algumas espécies cultivadas em sistema irrigado.



### **Toxidez de Manganês**

#### **em soja**

Clorose nas bordas dos folíolos seguida de necrose. Enrugamento da folha devido contrações do folíolo.



### **Toxidez de Alumínio**

#### **em raízes de cana-de-açúcar**

Redução no sistema radicular causada pela presença de alumínio. Plantas tornam-se susceptíveis a estresse hídrico.



**Figura 01** – Ilustração e descrição das deficiências e excessos de alguns elementos químicos nas plantas.

**Fonte:** Guia de sintomas de deficiências- ARBORE AGRICOLA<sup>8</sup>,  
Arquivo do agrônomo - POTAFOS.<sup>9</sup>



**Figura 02** – Deficiência de manganês em lavoura de soja no Brasil Central.

Fonte: Arquivo do agrônomo, POTAFOS.<sup>9</sup>

Quando pela observação visual nota-se a deficiência de algum nutriente nas plantas cultivadas ou então se deseja aumentar a produtividade agrícola é necessário melhorar a fertilidade do solo. A aplicação de fertilizantes granulados sólidos contendo os macronutrientes e os micronutrientes é a maneira mais utilizada de aumentar a fertilidade.

Não é fácil incorporar homogeneamente os **micronutrientes-metais** aos fertilizantes granulados sólidos, devido as pequenas quantidades necessárias para suprir as necessidades deles às plantas cultivadas.

A aplicação dos **micronutrientes-metais** ao solo tem sido feito algumas vezes com produtos totalmente insolúveis em água os quais não atendem a demanda quando a planta mais necessita, ou então, tem sido feito com compostos totalmente solúveis, os quais podem causar problemas fisiológicos às plantas quando aplicados em excesso.

Conforme Fiskel & Mourkides <sup>10</sup> o manganês na forma química de sulfato ( $MnSO_4$ ) é mais disponível para as plantações de tomate por causa da sua maior solubilidade em água em relação ao manganês na forma química de óxido ( $MnO$  e  $MnO_2$ ).

Qualquer nutriente apresenta uma faixa de concentração essencial à vida dos organismos. Os micronutrientes, em especial, tornam-se tóxicos quando presentes em excesso, desequilibrando o balanço ecológico. Assim, é necessário o controle tanto das quantidades como das fontes de micronutrientes aplicados ao solo.

O incremento na concentração de metais no ambiente tem causado efeitos nocivos à saúde humana, à flora e a fauna.<sup>11</sup>

Zinco em concentrações excessivas no solo, pode ser assimilado pelas plantas, produzindo efeitos nocivos às próprias plantas e, também à dieta humana.<sup>12</sup>

Em regiões cujo solo apresenta uma alta concentração de zinco, a vegetação apresenta-se, frequentemente, com o crescimento prejudicado e descorada, destituída de clorofila.<sup>13</sup>

Alguns fertilizantes sólidos podem conter quantidades apreciáveis de outros metais como cádmio, cromo, níquel e chumbo. São metais tóxicos e sua disponibilidade para as plantas não tem sido claramente determinada.

No Brasil existem legislações e fiscalizações que controlam a qualidade dos fertilizantes contendo **micronutrientes-metais**.

O único atributo de qualidade que a legislação fiscaliza a contento é o “**teor total dos micronutrientes-metais**”. Mas apenas com respeito à deficiência no teor. Quanto ao excesso não faz qualquer menção. E sabe-se que o excesso de nutrientes, principalmente no caso dos micronutrientes, tem importância significativa, pois pode provocar toxidez. E ainda a legislação brasileira nada contempla sobre os elementos tóxicos às plantas e principalmente ao homem como cádmio, chumbo e cromo que ocorrem com frequência em mistura de micronutrientes.<sup>14</sup>

As grandes fontes de metais tóxicos normalmente não são os fertilizantes. As grandes fontes são os descartes de produtos manufaturados, lixos industrializados, lodos de esgoto, misturas de micronutrientes.<sup>1</sup> Essas são as grandes fontes de contaminação dos solos.

É neste contexto que entra a importância da “**qualidade total**” dos fertilizantes contendo **micronutrientes-metais**.

As contaminações dos solos por metais, provocada pelas aplicações de fertilizantes com má qualidade vem preocupando pesquisadores de diversos países.<sup>15,16</sup> Trabalhos dessa natureza são raríssimos no Brasil.

No mercado brasileiro existem vários fertilizantes contendo os **micronutrientes - metais**: cobre, ferro, manganês, molibdênio, zinco.

As principais fontes de fertilizantes contendo os **micronutrientes-metals** são: sulfato ( $\text{CuSO}_4$ ), óxido ( $\text{CuO}$ ), oxiclureto ( $\text{CuCl}_2 \cdot 3 \text{CuO}$ ) e as fritas ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ), “Frietted trace elements” – FTE, que são obtidas pela fusão de silicatos com os micronutrientes. As fritas liberam gradualmente os micronutrientes ao solo, pois são silicatos de baixa solubilidade.

Esta diversidade de formas químicas tem também diferentes comportamentos agrônômicos, no solo e na planta.

**Tabela 05** – Compostos de cobre que podem ser utilizados como fertilizantes.

Fonte	Fórmula	Solubilidade em água
Cobre metálico	Cu	Insolúvel
Óxido	$\text{Cu}_2\text{O}$	Insolúvel
Sulfato	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Solúvel
Oxi-clureto	$\text{CuCl}_2 \cdot 3 \text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Insolúvel
Quelato	$\text{Na}_2\text{CuEDTA}$	Solúvel
Fritas	$\text{Cu}_2\text{SiO}_4$	Insolúvel

Fonte: Copper in Soils and Plants, 1981.<sup>17</sup>

A simples presença dos metais nos fertilizantes não indica qualidade do produto. É necessário que esses metais estejam em uma forma química disponível às plantas.

A idéia de realizar este trabalho surgiu quando apareceu no laboratório químico **INTERPARTNER SERVIÇOS GERAIS S.C. Ltda** amostras de fertilizante de zinco na forma química de metal.

O controle de qualidade dos fertilizantes contendo **micronutrientes-metals** é feito pela metodologia oficial que determina o teor total dos metais.<sup>18</sup> Porém, utilizando apenas esta metodologia não é possível distinguir as espécies químicas dos metais. Isto possibilita o uso de **micronutrientes-metals** em fertilizantes, sem qualquer valor agrônômico, como por exemplo: zinco metálico.

Lopes<sup>6</sup> afirma que o aspecto da fiscalização do controle de qualidade é um fator limitante. Empresas que não são idôneas, podem fazer uso dos descartes industriais que contém os **micronutrientes-metals** de interesse agrícola. Entretanto, este lixo industrial, não melhora a fertilidade do solo e ainda pode contaminar o solo com metais tóxicos.

Uma empresa de alto padrão, provavelmente utiliza os **micronutrientes-metals** com qualidade para produzir os fertilizantes.

**“O que seria interessante para o setor agrícola não é apenas a fiscalização da quantidade dos micronutrientes-metals que estão presentes nos fertilizantes, mas também a fiscalização da qualidade e capacidade de serem assimilados pelas plantas.”**

Considerando que a qualidade do produto e o sucesso da correção das deficiências dos **micronutrientes-metals** é dependente da forma química dos metais, torna-se importante definir uma metodologia de análise que separe as espécies químicas de cada metal contido nos fertilizantes. Esta técnica é chamada de **“especiação química”**.

Assim, neste trabalho, inicialmente serão identificados os elementos químicos que podem estar presentes em alguns fertilizantes comerciais através das técnicas: Espectrometria de Absorção Atômica (EAA/chama), Plasma (ICP-MS) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Os objetivos são: mostrar que a metodologia oficial de análise proposta pelo Ministério da Agricultura não é suficiente para realizar o controle de qualidade dos fertilizantes agrícolas; quantificar e verificar as espécies químicas dos metais presentes nos fertilizantes; demonstrar algumas consequências provocadas pela má qualidade de alguns fertilizantes, a nível de laboratório, a nível de indústria e os seus reflexos no campo agrícola.

## 2. Aspectos Importantes

### 2.1 Análise foliar dos nutrientes nas plantas

A análise foliar é um método de avaliação do estado nutricional das culturas em que se analisam determinadas folhas em períodos definidos da vida da planta. Através deste tipo de análise é possível identificar deficiências e toxidez dos nutrientes nas plantas.

O processo de análise da planta envolve três processos: amostragem, análise de laboratório e interpretação dos resultados.

Para realizar a amostragem é necessário que as folhas coletadas na planta representem o verdadeiro estado nutricional da cultura. A amostragem foliar deve ser feita conforme indica a tabela a seguir

**Tabela 06 – Amostragem de folhas em algumas culturas**

<b>Cultura</b>	<b>Época de coleta</b>	<b>Tipo de folha</b>	<b>n.º de folhas</b>
<b>Feijão</b>	Início do florescimento	3.º trifólio	30
<b>Soja</b>	Pleno florescimento	3.º trifólio	30
<b>Batata</b>	Tubérculos com 50% do desenvolvimento	Folha mais recente com o desenvolvimento completo	30
<b>Milho</b>	Aparecimento do cabelo	Folha oposta e abaixo da espiga	30
<b>Trigo</b>	Início do espigamento	Toda parte aérea	30
<b>Citros</b>	Quando os frutos tiverem 2-4 cm de diâmetro	2.º folha depois do fruto, um par de folha de cada ponto cardeal	40

Fonte: <http://www.stoller.com.br/internet/analise.htm>.<sup>19</sup>

Na análise de laboratório faz-se a determinação dos teores totais dos macronutrientes e micronutrientes. A amostra sofre digestão, usualmente com ácido nítrico e ácido perclórico, assim se destrói a matéria orgânica e mineraliza os elementos. Depois são determinados os macronutrientes e micronutrientes por métodos diversos.

A interpretação dos resultados e avaliação do estado nutricional de uma cultura consistem simplesmente em fazer uma comparação dos resultados de análise entre uma amostra coletada no campo e o padrão.

Padrão significa um conjunto folhas de plantas “normais” do ponto de vista da sua nutrição. Os dados das amostras “padrão” são tabelados e facilmente encontrados na literatura.

**Tabela 07 – Amostras “padrão” de macronutrientes no tecido foliar**

<b>Cultura</b>	<b>N (%)</b>	<b>P (%)</b>	<b>K (%)</b>	<b>Ca (%)</b>	<b>Mg (%)</b>	<b>S (%)</b>
<b>Feijão</b>	3,20 - 5,40	0,40 - 0,60	1,50 - 3,50	1,50 - 2,50	0,40 - 0,80	0,20 - 0,40
<b>Soja</b>	4,00 - 5,50	0,26 - 0,50	1,70 - 2,50	0,36 - 2,00	0,26 - 1,00	0,21 - 0,40
<b>Batata</b>	3,00 - 4,00	0,25 - 0,40	6,00 - 8,00	1,50 - 2,50	0,70 - 1,00	0,25 - 0,40
<b>Milho</b>	2,70 - 3,20	0,19 - 0,35	1,75 - 2,97	0,23 - 0,40	0,15 - 0,40	0,15 - 0,21
<b>Trigo</b>	2,00 - 3,00	0,20 - 0,50	1,00 - 3,00	0,20 - 0,50	0,15 - 0,50	0,15 - 0,40
<b>Citros</b>	2,30 - 2,70	0,12 - 0,16	1,00 - 1,50	3,50 - 4,50	0,25 - 0,40	0,20 - 0,30

**Tabela 08 – Amostras “padrão” de micronutrientes no tecido foliar**

<b>Cultura</b>	<b>B (mg/dm<sup>3</sup>)</b>	<b>Cu (mg/dm<sup>3</sup>)</b>	<b>Fe (mg/dm<sup>3</sup>)</b>	<b>Mn (mg/dm<sup>3</sup>)</b>	<b>Mo (mg/dm<sup>3</sup>)</b>	<b>Zn (mg/dm<sup>3</sup>)</b>
<b>Feijão</b>	10 - 50	5 - 15	100 - 300	50 - 400	0,40 - 1	35 - 100
<b>Soja</b>	21 - 55	10 - 30	51 - 350	21 - 100	1 - 5	21 - 50
<b>Batata</b>	40 - 70	7 - 20	40 - 100	30 - 250	---	30 - 200
<b>Milho</b>	15 - 20	6 - 20	50 - 250	42 - 150	0,15 - 0,20	15 - 50
<b>Trigo</b>	6 - 10	5 - 25	25 - 100	25 - 100	0,09 - 0,18	15 - 70
<b>Citros</b>	36 - 100	4 - 10	50 - 120	35 - 50	0,10 - 10	35 - 50

Fonte: <http://www.stoller.com.br/internet/analise.htm>.<sup>19</sup>

## 2.2 Micronutrientes no Brasil

Nos últimos anos tem aumentado consideravelmente o uso de **micronutrientes** na agricultura brasileira.

Na Tabela 09 encontra-se os totais de micronutrientes existentes nas jazidas brasileiras.

**Tabela 09-** Quantidade de micronutrientes contido nas diferentes jazidas brasileiras.

<b>Elemento</b>	<b>Quantidade de micronutrientes (toneladas)</b>
Cobre	5.763.234
Ferro	5.723.697.801
Manganês	34.657.960
Zinco	3.136.209
Boro	---
Molibdênio	---

Fonte: Anuário Mineral Brasileiro, 1996. <sup>20</sup>

As reservas brasileiras de cobre, ferro, manganês e zinco são suficientes para atender a demanda do mercado interno.

Pode-se notar que até o momento não foi encontrado boro e molibdênio no Brasil.

## 2.3 Formas de micronutrientes disponíveis às plantas

Uma série de compostos químicos e produtos comerciais podem ser usados como fonte de **micronutriente-metais**.<sup>21</sup>

### 2.3.1 Fontes Orgânicas ou Quelatos

A palavra quelato significa em química um tipo de estrutura produzida quando um íon metálico combina com dois ou mais grupos de átomos doadores de elétrons para formar uma molécula anelada simples.<sup>31</sup> Nesta forma anelada perde sua habilidade de atuar como íon isolado e assim é menos suscetível à reações químicas que o precipite ficando mais disponível às plantas. Todos os cátions polivalentes podem formar compostos com ligantes. A força de troca do metal com outro no meio, decresce na seguinte ordem:  $Fe^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ . Os quelatos podem ser usados para corrigir as deficiências nutricionais das plantas.<sup>22</sup>

Dependendo do tipo de solo e seu nível de acidez existem diferentes quelatos como por exemplo:

- A . C . ácido cítrico (especialmente para solos deficientes em zinco),
- EDTA - ácido etileno diamino tetracético (mais eficiente em solo ácido).

### 2.3.2 Fontes inorgânicas

As fontes inorgânicas mais comuns de micronutrientes benéficos são: os óxidos, os carbonatos, os sulfatos, os cloretos e os nitratos.

Os sulfatos são a fonte mais comum de sais metálicos contendo **micronutrientes-metais**. Apresentam propriedades físicas que os tornam

adequados para misturas com outros fertilizantes e fornecem pequena quantidade de enxofre disponível para as plantas. Os sulfatos de cobre, ferro, manganês e zinco são amplamente utilizados para aplicações no solo.

Os óxidos, geralmente custam menos do que os sulfatos por unidade de micronutriente. A maioria dos óxidos são disponíveis às plantas se aplicado na forma de pó e misturado com o solo. Os óxidos não são solúveis em água e, conseqüentemente, não são eficientes para as culturas se aplicados na forma granular, uma vez que a superfície específica é bastante reduzida neste caso.

A eficiência dos oxi-sulfatos granulados relaciona-se com o nível de micronutrientes solúveis em água que o produto contém. Para que haja eficiência, pelo menos um terço do teor total de micronutrientes deve ser solúvel em água.

As fontes inorgânicas são as fontes mais baratas por unidade de micronutriente mas nem sempre são as mais eficientes.<sup>31,32</sup>

### **2.3.3 Micronutrientes na forma de Fritas (FTE)**

Fritas são produtos vítreos cuja solubilidade é controlada pelo tamanho das partículas e por variações na composição da matriz. Em geral, são usadas somente em solos arenosos em regiões sujeita a alta pluviosidade e a altas taxas de lixiviação. Algumas indústrias misturam fritas com os fertilizantes, mas a disponibilidade para as plantas não é muito alta. Portanto, são mais apropriadas para programas de manutenção do que para corrigir deficiências severas de micronutrientes.

Quando se deseja manter o nível de micronutrientes disponível no solo, antes mesmo que apareçam deficiências visíveis nas plantas, o uso das fritas pode ser uma solução prática conveniente por sua baixa solubilidade, ou lenta liberação com o decorrer do tempo e ser produto de baixo custo por unidade de nutriente. Tal produto pode fornecer às plantas: boro, cobre, manganês, molibdênio e zinco de uma só vez ou em suas proporções comerciais mais necessárias à uma determinada cultura e solo. As fritas são preparadas em quantidades apropriadas de feldspato, cinzas, sílica, fluoreto de cálcio, criolita, nitrato de sódio e bórax. Todos esses componentes são misturados e aquecidos a 900-1.000°C. O material aquecido sofre extensão pela adição de água, em seguida é seco e moído em moinho de bola. A solubilidade do material é encontrada pelo tamanho do grão final.<sup>22,24</sup>

A seguir tem-se um exemplo de etiqueta de fertilizante contendo os micronutrientes. É este tipo de etiqueta que identifica os fertilizantes nos laboratórios de controle de qualidade. Elas são enviadas pelos fabricantes dos fertilizantes juntamente com as amostras para serem analisadas. Nela está devidamente especificado as porcentagens de cada nutriente, a fonte ou forma química, registro, natureza física, data e o número do lote.

<b>ABC</b>			
FTE - fritas			
REGISTRO N.º: NATUREZA FÍSICA:			
GARANTIAS %			
Zn: 20,50 Mn: 4,74	Mo: 0,19 B : 3,95	Cu: 4,74 Co: 0,00	Fe: 3,16
DATA FABR.			

**Figura 03** – Etiqueta de fertilizante contendo micronutrientes

## 2.4 Atributos de Qualidade dos Fertilizantes Sólidos

Segundo Alcarde<sup>14</sup> possuir exatamente os teores de nutrientes não é condição suficiente para que o fertilizante seja considerado de qualidade. Ele deve apresentar vários outros atributos que, conjuntamente, se responsabilizarão pelo bom efeito do produto.

São considerados atributos de qualidade dos fertilizantes: uniformidade granulométrica, homogeneidade e forma química dos nutrientes, solubilidade, higroscopicidade, empedramento, fluidez, poder acidificante e alcalinizante e poder salinizante.

- **Uniformidade granulométrica:** a irregularidade no tamanho das partículas gera a segregação, isto é, a separação das partículas por ordem de tamanho. Como consequência, tem-se a dificuldade na regulagem da adubadeira.
- **Homogeneidade no conteúdo dos nutrientes:** os nutrientes contidos nos fertilizantes devem ser uniformemente distribuídos em todo o seu volume, a fim de que, na aplicação, a distribuição seja regular. Há dificuldade técnica em homogeneizar os **micronutrientes-metals** nos fertilizantes devido as pequenas quantidades necessárias.
- **Solubilidade:** a simples presença dos nutrientes nos fertilizantes, em teores considerados ótimos, não indica qualidade do produto, é necessário que esses nutrientes estejam disponíveis às plantas.

- **Forma química dos nutrientes:** os nutrientes podem se apresentar nos fertilizantes sob diferentes formas químicas. Assim, o nitrogênio pode estar na forma amoniacal ( $\text{NH}_4^+$ ), nítrica ( $\text{NO}_3^-$ ), ou amídica ( $\text{NH}_2$ ) da uréia. Os micronutrientes poder estar sob diversas formas minerais ou na forma de quelato. Essa diversidade de formas químicas tem também diferentes comportamentos agronômicos, no solo e na planta.
- **Higroscopicidade:** diversos fertilizantes são higroscópicos, isto é, absorvem umidade do ar e tornam-se úmidos ou “melados”. Fertilizantes úmidos dificultam a armazenagem, o transporte e principalmente a aplicação.
- **Empedramento:** é o endurecimento do produto formando pedras dos mais diferentes tamanhos. Um produto empedrado compromete a aplicação, tanto no aspecto rendimento quanto da uniformidade.
- **Fluidez:** é a facilidade de escoamento do produto da adubadeira
- **Poder acidificante e alcalinizante:** alguns fertilizantes têm a capacidade de alterar o pH do solo, acidificando ou alcalinizando-o. Como exemplos tem-se os fertilizantes nitrogenados amoniacais, que são acidificantes, e os nitrogenados nítricos que são alcalinizantes.
- **Poder salinizante:** praticamente todos os fertilizantes minerais têm a propriedade de salinizar o solo ou elevar a pressão osmótica da solução do solo, o que dificulta até impede a absorção de água pelas raízes das plantas.

## 2.5 Legislação para os fertilizantes

A legislação é um conjunto de normas que objetivam proteger os consumidores de fertilizantes e corretivos e os bons produtores desses insumos.

A Legislação brasileira em vigor é de 1982, portanto antiga. Desde essa data várias alterações já ocorreram na tecnologia de fabricação e de uso desses produtos. A Legislação, por conseguinte, está deixando a desejar em vários aspectos.<sup>14</sup>

O único atributo de qualidade que a legislação contempla a contento é o teor de nutrientes, mas apenas com respeito a deficiência no teor. Quanto ao excesso não faz qualquer menção. E sabe-se que o excesso de nutrientes, principalmente no caso dos micronutrientes, tem importância significativa, pois pode provocar toxidez.<sup>14</sup>

Não há dados na legislação brasileira sobre os teores máximos de metais pesados que são permitidos no solo, ou seja, que o solo pode suportar sem danos para as plantas e para os animais.<sup>5</sup>

Infelizmente não dispomos de critérios seguros para avaliar os **micronutrientes-metais** contido nos fertilizantes nas formas insolúveis em água.<sup>25,26,27</sup>

## **2.6 Fiscalização para os fertilizantes**

Ao Ministério da Agricultura compete, por força de lei, exercer a fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes através da estrutura própria ou delegada. O objetivo é verificar o cumprimento da Legislação. Infelizmente esses serviços têm sido precários, havendo épocas em que inexistem.

Tem-se recomendado ao agricultor que ele próprio certifique-se da qualidade do produto adquirido. Basta fazer uma correta amostragem e enviar a amostra para ser analisada em laboratório. Os altos custos dos fertilizantes e os prejuízos causados por suas deficiências justificam tal procedimento.<sup>14</sup>

## 2.7 Contaminação dos solos

No Brasil é necessário utilizar os **micronutrientes-metais** cobre, ferro, manganês, molibdênio e zinco através da adubação para uma melhor produtividade.

**Tabela 10** - Contribuição dos adubos e de outras fontes para a acumulação de metais em geral no solo

<b>Fonte</b>	<b>Micronutrientes-benéficos</b> Cu, Mn, Mo, Zn <b>(g/100g)</b>	<b>Elementos-tóxicos</b> As, Cd, Cr, Pb, Hg <b>(g/100g)</b>
Cinzas de carvão	41,4	26,8
Descartes industriais	31,7	44,0
Precipitação atmosférica	3,9	15,5
Outros	22,6	13,5
Adubos	0,4	0,2
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

Fonte: I Simpósio Nacional do Setor de Fertilizantes.<sup>1</sup>

A grande fonte de metais pesados não é o fertilizante. A grande fonte é o descarte de produtos manufaturados, o lixo. Essa é a grande fonte de contaminação. E é neste contexto que entra a importância de qualidade total dos fertilizantes contendo micronutrientes.

Uma vez que as leis de vários países restringem o descarte indiscriminado de lixo industrial, muitos subprodutos poderão ser comercializados como fertilizantes contendo micronutrientes.

A fumaça e a poeira da indústrias de galvanoplastia, pigmentos, borrachas, baterias são amplamente utilizadas como fonte de zinco. Vários processos são usados para remover impurezas, mas alguns produtos contendo ZnO são utilizados sem purificação.

Alguns destes subprodutos podem conter, também, quantidades apreciáveis de metais tóxicos como cádmio, cromo, níquel e chumbo. A disponibilidade destes metais para as plantas não tem sido claramente determinada, mas seus efeitos deverão ser mínimos em decorrência das pequenas doses aplicadas ao solo.<sup>23</sup>

Estes metais são relativamente imóveis no solo. Eles vão se acumular na camada superficial. Por isso, se estes subprodutos forem aplicados no mesmo campo por alguns anos, os níveis dos metais tóxicos na camadas superficiais do solo podem aumentar.

## 2.8 Eficiência Agronômica

A eficiência agronômica relativa de dois ou mais fertilizantes é definida como a relação das respostas da cultura por unidade de nutriente aplicado.

A eficiência agronômica do fertilizante contendo manganês depende das características intrínsecas do fertilizante. Produtos de alta solubilidade em água como o sulfato de manganês ( $\text{MnSO}_4$ ), após aplicados ao solo, difundem-se mais rapidamente para a região ao seu redor que aqueles de baixa solubilidade, como o óxido de manganês ( $\text{MnO}$ ) e as fritas. Conforme Fiskel & Moukides<sup>10,29</sup> o manganês do  $\text{MnSO}_4$  é mais disponível para as plantas de tomate crescidas em solos da Flórida por causa da sua maior solubilidade em relação ao óxido de manganês ( $\text{MnO}$  e  $\text{MnO}_2$ ).

A maneira de corrigir a deficiência de Manganês é através de aplicação no solo e ou nas folhas de compostos orgânicos ou inorgânicos ou fritas. Diferentes formas químicas corrigem as deficiências de Manganês, embora doses mais elevadas são necessárias quando se usa fontes menos solúvel em água.

### 3. Objetivos

#### 3.1 Geral

- O maior responsável pelos problemas de qualidade nos fertilizantes contendo micronutrientes-metals é o setor agrônômico. Os Engenheiros Agrônomos e os agricultores não exigem qualidade destes insumos agrícolas porque desconhecem que existem diferentes formas químicas dos micronutrientes-metals nos fertilizantes agrícolas, e poucos sabem que, estas diferentes formas químicas dos metais tem diferentes comportamentos na solubilidade e na disponibilidade às plantas. Sendo assim, torna-se importante verificar a qualidade dos metais contidos em alguns fertilizantes produzidos e comercializados no Brasil, bem como as consequências causadas pela má qualidade do produto a nível de laboratório, a nível de indústria e ainda os seus reflexos no campo agrícola.

#### 3.2 Específicos

- Identificar os elementos químicos presentes em 01 fertilizante na forma química de silicato denominado **Amostra 01** e em 04 fertilizantes na forma química de óxido de zinco denominado **Amostras A, B, C e D** através das técnicas: Espectrometria de Absorção Atômica (EAA/chama), Plasma (ICP-MS) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).
- Fazer uma abordagem do atual estado da Ciência que controla a qualidade dos fertilizantes contendo micronutrientes-metals.

- Alertar o consumidor, o agricultor, em relação a qualidade dos fertilizantes contendo **micronutrientes-metais**.

O preço dos fertilizantes e os prejuízos causados pela ausência de micronutrientes disponíveis às plantas justificam aos Agricultores e aos Engenheiros Agrônomos este trabalho de dissertação.

#### **4. Local de Trabalho**

Esta dissertação de mestrado é um trabalho totalmente aplicado a rotina do laboratório **INTERPARTNER SERVIÇOS GERAIS S/C Ltda em Ponta Grossa – PR**. É um laboratório químico, credenciado pelo Ministério da Agricultura, onde é feito o controle de qualidade de fertilizantes.

As amostras analisadas foram escolhidas aleatoriamente e retiradas da rotina diária de trabalho do laboratório **INTERPARTNER**, as quais são representativas das demais. Foram realizados ensaios demonstrativos e comparações de novas técnicas com as tradicionais.

Uma contribuição foi feita pelo laboratório químico **CIDASC em Florianópolis – SC**, o qual forneceu amostras de fertilizantes oriundas da região Central do Brasil.

E, uma parte do trabalho foi desenvolvido na **Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC**. Foi utilizado o Plasma (ICP-MS) do Departamento de Química da UFSC e o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) do Departamento de Mecânica da UFSC.

## **5. Coletas de Amostras, Procedimentos Analíticos e Técnicas**

### **5.1 Coletas de Amostras**

As amostragens consistiram em três fases distintas.

- **Primeira fase:**

Na primeira fase foram coletados quatro fertilizantes na forma química de óxido de zinco e 01 fertilizante na forma química de silicato.

As quatro amostras de fertilizantes na forma química de óxido de zinco foram escolhidas aleatoriamente e retiradas da rotina diária de trabalho do laboratório **INTERPARTNER** no decorrer do ano de 1998. Todas as quatro amostras foram especificadas pelo fabricante como tendo 50% de zinco.

As amostras de fertilizantes na forma química de óxido de zinco foram denominadas: **Amostra A, B, C e D.**

A amostra de fertilizante na forma química de silicato foi denominada **Amostra 01.**

- **Segunda fase:**

Nesta segunda fase foi feito um planejamento de coleta de amostras. O planejamento foi idealizado no laboratório **INTERPARTNER SERVIÇOS GERAIS S/C Ltda** atendendo solicitações de uma fábrica de fertilizantes em Ponta Grossa.

O fertilizante em questão na forma química de silicato, foi denominado FTE-MT-III e é proveniente do Estado de São Paulo.

Ele contém os seguintes teores de metais especificados pelo fabricante: 7,9% de cobre, 13,1% de manganês e 10,5% de zinco.

Foi produzido na indústria em São Paulo um Lote contendo 200 toneladas deste fertilizante FTE-MT-III. Este lote foi transportado em 07 caminhões até o Estado do Paraná. Após o transporte, onde foi percorrido em média 500 Km, foram feitas 07 coletas de amostras, uma amostra de cada caminhão.

Para complementar ainda mais este trabalho foi feita uma nova amostragem deste mesmo produto, só que desta vez de apenas 01 caminhão. O caminhão foi escolhido aleatoriamente e as amostras foram retiradas da seguinte maneira: uma amostra da parte superior, outra da parte mediana e uma terceira amostra da parte inferior da carga.

- **Terceira fase:**

Foi realizada uma visita técnica ao laboratório químico **CIDASC em Florianópolis – SC** que faz controle de qualidade de fertilizantes. Este laboratório forneceu algumas amostras de fertilizantes contendo micronutrientes oriundas da região Central do Brasil.

Todas as amostras foram devidamente homogeneizadas, moídas em almofariz de ágata, guardadas em recipientes plásticos. Foram realizadas as aberturas das amostras através da metodologia oficial proposta pelo Ministério da Agricultura e foram analisadas utilizando as técnicas: Espectrometria de Absorção Atômica (EAA/chama), Plasma (ICP-MS) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

## 5.2 Procedimentos analíticos e abertura das amostras

### 5.2.1 Sistema aberto

- **Análise do teor total de metais**

O sistema aberto é a metodologia oficial proposta pelo Ministério da Agricultura para fazer o controle de qualidade de micronutriente-metais em fertilizantes através da técnica de Espectrometria de Absorção Atômica. Esta metodologia está direcionada para determinar o teor total dos metais de interesse, não distinguindo a forma química em que os metais se apresentam nos fertilizantes.

Os procedimentos analíticos para os fertilizantes **na forma química de óxido** consistem em pesar 1,000 g da amostra em becker de vidro, adicionar o ácido clorídrico concentrado, aquecer esta mistura até próximo a secura, dissolver novamente com ácido clorídrico diluído, transferir o extrato para balão volumétrico e completar o volume com água purificada em sistema Milli-Q.<sup>18</sup>

Para os fertilizantes **na forma química de silicatos ou fritas**, os procedimentos analíticos são os mesmos, porém é utilizado ácido perclórico e ácido fluorídrico.

- **Análise do teor solúvel em água e em ácido diluído dos metais**

Com o objetivo de determinar as quantidades dos metais disponíveis na **Amostra 01**, foram feitas extrações dos metais em água Milli-Q e em soluções diluídas nas concentrações de 0,1M, 0,2M e 0,3M de ácido clorídrico e de ácido nítrico.<sup>30</sup>

Para estes testes, colocou-se 1,000 g da **Amostra 01** em becker de vidro e adicionou-se 50 ml de água deionizada ou 50 ml solução de ácido diluído de concentrações a 0,1M, 0,2M e 0,3M respectivamente, agitando tais misturas durante 01 hora com agitação mecânica horizontal numa velocidade de 250 agitações/minuto. Após filtração em papel filtro de granularidade média, foram feitas diluições e determinou-se as concentrações solúveis de cádmio, cobre, chumbo, cromo, ferro, manganês e zinco por Espectrometria de Absorção Atômica (EAA/chama).

### **5.2.2 Sistema fechado**

Esse sistema foi utilizado para análise através da técnica de ICP-MS. As amostras foram tratadas com ácido nítrico em bombonas de teflon. Para tanto pesou-se 500 mg de amostra, adicionou-se 5 ml de ácido nítrico concentrado e aqueceu-se a 100 °C por uma hora, em seguida o extrato foi esfriado e transferido para balão volumétrico de 100,0 mL e completado o volume com água Milli-Q.<sup>31</sup>

## 5.3 Técnicas

### 5.3.1 Espectrometria de Absorção Atômica (EAA/chama)

Para análise pela técnica de Espectrometria de Absorção Atômica (EAA/chama) foi utilizado o sistema aberto.

A técnica de Espectrometria de Absorção Atômica é utilizada atualmente por vários laboratórios de controle de qualidade de fertilizantes para análise de micronutrientes-metais cobre, ferro, manganês e zinco.

As análises foram realizadas no laboratório **INTERPARTNER**, em um Espectrofotômetro de Absorção Atômica (EAA/chama) PERKIN ELMER modelo 3200, utilizando lâmpada de cátodo-oco de cádmio, cobre, chumbo, cromo, ferro, manganês e zinco, chama de ar/acetileno e fluxo de gás 2,2 L/min.

A calibração do aparelho foi feita através de aspiração direta das amostras empregando-se o método da adição múltipla de padrões, diluídos a partir da solução estoque de 1000 mg/L dos metais de interesse. Os valores dos coeficientes de correlação das curvas de calibração foram todos bem próximos a unidade.

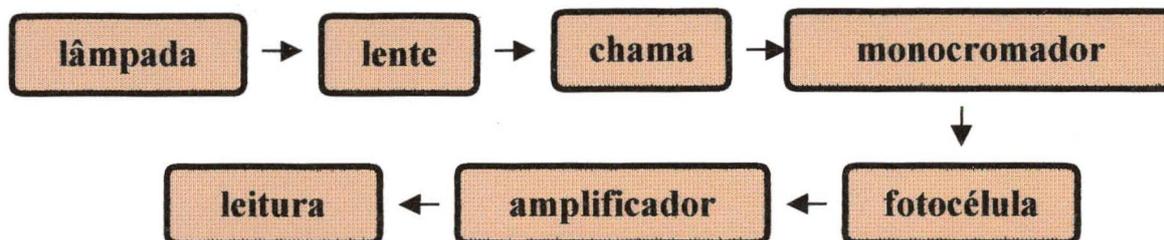
Os parâmetros instrumentais empregado para as determinações dos elementos químicos estão apresentados na Tabela a seguir:

**Tabela 11 - Parâmetros instrumentais para as determinações dos metais no Espectrofotômetro de Absorção Atômica**

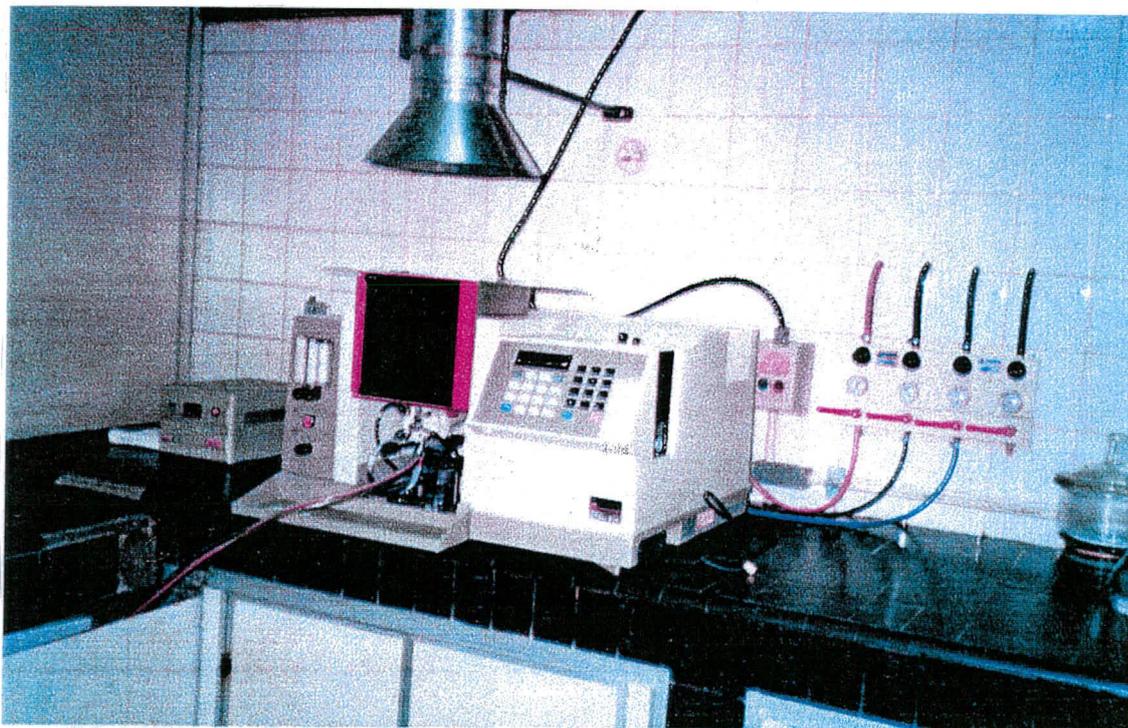
	<b>Comprimento de onda (<math>\lambda</math>)</b>	<b>Fenda</b>	<b>Resistência da fonte de radiação</b>	<b>Modo de medida</b>
<b>Cd</b>	228,8 nm	0,7 nm	6 mA	mg/L
<b>Cu</b>	324,8 nm	0,7 nm	15 mA	mg/L
<b>Cr</b>	357,9 nm	0,7 nm	7,5 mA	mg/L
<b>Fe</b>	248,3 nm	0,2 nm	30 mA	mg/L
<b>Mn</b>	279,5 nm	0,2 nm	12 mA	mg/L
<b>Pb</b>	283,3 nm	0,7 nm	7,5 mA	mg/L
<b>Zn</b>	213,9 nm	0,7 nm	15 mA	mg/L

Fonte: Concepts, instrumentation and techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry, 1993.<sup>32</sup>

**Fluxograma 01 – Instrumentação básica do Espectrofotômetro de  
Absorção Atômica**



- uma fonte de radiação primária, a lâmpada, que emite uma linha fina no comprimento de onda do elemento que está sendo determinado
- um dispositivo, comumente uma chama, para converter a amostra num vapor atômico
- um monocromador para isolar o comprimento de onda desejado
- um detetor, geralmente uma fotomultiplicadora
- um amplificador acompanhado de um dispositivo de leitura



**Figura 04** – Espectrofotômetro de Absorção Atômica PERKIN ELMER

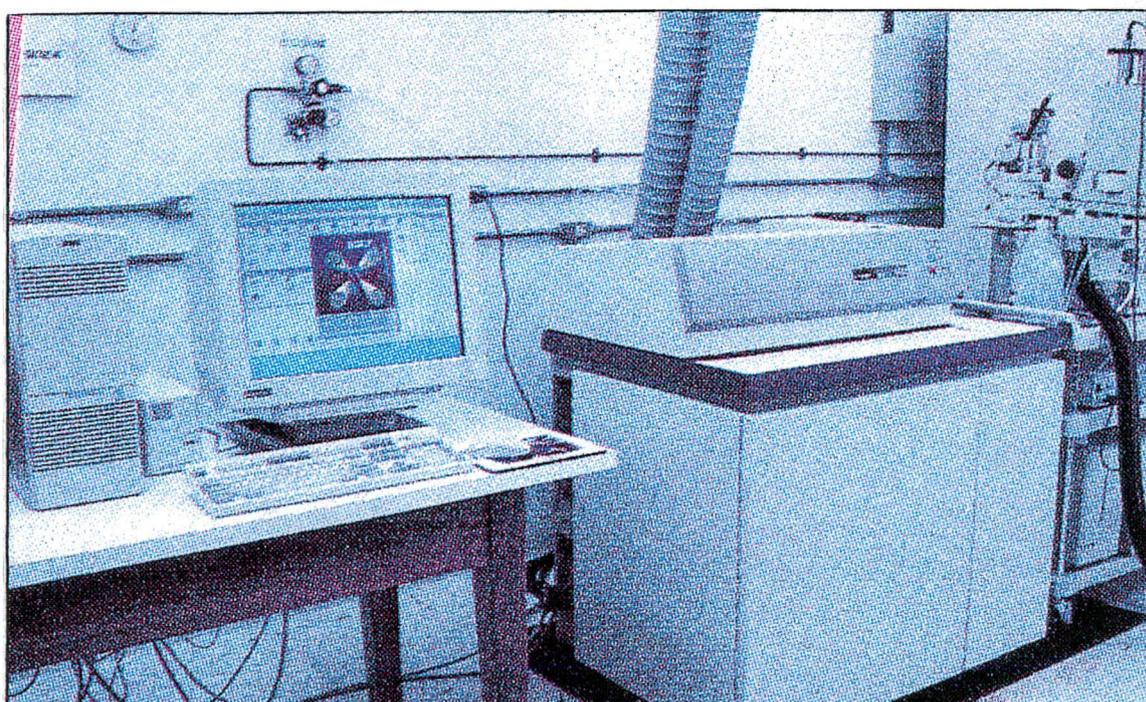
### 5.3.2 Plasma (ICP-MS)

Para análise através da técnica do Plasma (ICP-MS) foi utilizado o sistema fechado para a dissolução dos metais em algumas amostras de fertilizantes.

As análises foram realizadas no Plasma (ICP-MS), marca PERKIN ELMER, modelo SCELEX ELAN 6000 do Departamento de Química da UFSC.

Foram realizadas análises quantitativas utilizando plasma de argônio.

A vantagem desta técnica é a rapidez das determinações dos elementos químicos.



**Figura 05** – Plasma do Departamento de Química da UFSC

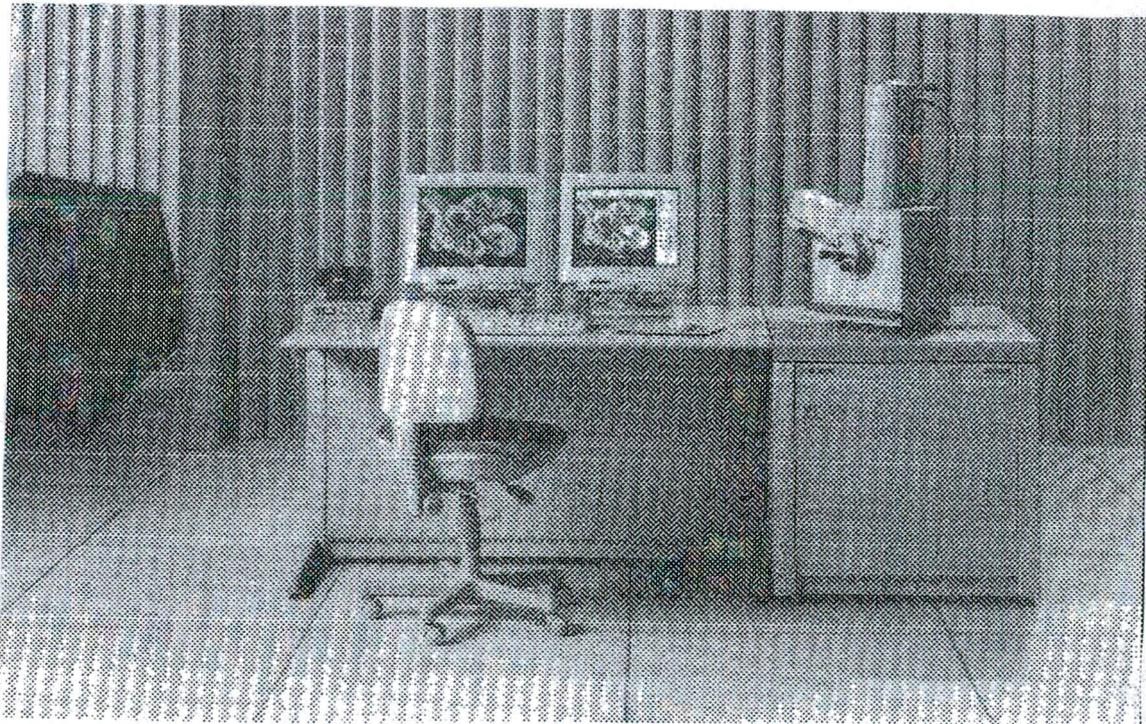
### **5.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).**

As análises foram realizadas no Microscópio Eletrônico da marca PHILIPS do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC.

Para análise através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) as amostras foram preparadas seguindo o procedimento padrão que consiste basicamente na colocação de fragmentos da amostra sobre um porta-amostras apropriado, seguida de secagem e recobrimento com ouro em câmara de vácuo. Nesta técnica trabalha-se com as amostras diretamente na forma sólida.

Apesar da vantagem de praticamente não existir um preparo prévio das amostras a precisão é bastante comprometida, além disso, os equipamentos necessários são caros e não disponíveis nos laboratórios de análise de fertilizantes.

Essa técnica foi utilizada neste trabalho com o intuito de determinar a composição química dos fertilizantes.



**Figura 06** – Microscópio Eletrônico de Varredura do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC

## 6. Resultados e Discussões

### 6.1 Qualidade dos metais em fertilizantes

#### 6.1.1 Metodologia oficial de análise sugerida pelo Ministério da Agricultura que determina os micronutrientes-metais nos fertilizantes

Atualmente a metodologia oficial de análise sugerida pelo Ministério da Agricultura está direcionada para determinar “o teor total de micronutrientes-metais benéficos” nos fertilizantes, mas apenas os seguintes micronutrientes são analisados: **cobre, ferro, manganês e zinco**, através da técnica de Espectrometria de Absorção Atômica (EAA/chama). O **molibdênio** nunca é analisado em virtude das dificuldades analíticas para quantificá-lo.

**Tabela 12** - Análise química do fertilizante\* contendo boro, cobre, manganês e zinco na forma química de silicato - **Amostra 01** através da técnica de Espectrometria de Absorção Atômica utilizando a metodologia oficial.

	<b>% especificado pelo fabricante no fertilizante industrializado</b>	<b>% encontrado pela técnica (EAA/chama)<sup>◇</sup> no laboratório de controle de qualidade</b>
<b>B</b>	2,0	1,9 ± 0,05
<b>Zn</b>	10,50	12,0 ± 0,35
<b>Cu</b>	7,90	7,3 ± 0,20
<b>Mn</b>	13,10	13,5 ± 0,40

<sup>◇</sup> N (EAA/chama) = 3 Médias e desvio padrão calculados através de três valores

\*amostra retirada aleatoriamente da rotina do laboratório INTERPARTNER

**Tabela 13** - Análise química da mesma amostra apresentada na Tabela 12, porém utilizando as 3 técnicas: Espectrometria de Absorção Atômica (EAA/chama), Plasma (ICP-MS), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

	% de metais especificado pelo fabricante no fertilizante industrializado	% de metais encontrado pela técnica (EAA/chama) <sup>◇</sup> no laboratório de controle de qualidade	% de metais encontrado pela técnica (ICP-MS) <sup>◇</sup> no Departamento de Química da UFSC	Análise qualitativa dos elementos encontrado pela técnica (MEV) <sup>◇</sup> no Departamento de Eng.Mecânica da UFSC
* Zn <sup>a</sup>	<b>10,50</b>	<b>12,00</b> ± 0,25	---	---
* Cu <sup>a</sup>	<b>7,90</b>	<b>7,30</b> ± 0,15	<b>7,60</b> ± 0,4	---
* Mn <sup>a</sup>	<b>13,10</b>	<b>13,50</b> ± 0,25	<b>13,70</b> ± 0,7	---
* Fe <sup>b</sup>	---	<b>9,10</b> ± 0,2	<b>8,32</b> ± 0,4	---
* Pb <sup>b</sup>	---	<b>1,00</b> ± 0,03	<b>1,02</b> ± 0,05	---
* Cd <sup>b</sup>	---	<b>0,02</b> ± 0,0006	<b>0,02</b> ± 0,001	---
* Cr <sup>b</sup>	---	<b>0,03</b> ± 0,0009	<b>0,03</b> ± 0,001	---
Na <sup>b</sup>	---	---	<b>3,73</b> ± 0,2	---
Mo <sup>b</sup>	---	---	<b>0,0006</b> ± 0,00003	---
Ni <sup>b</sup>	---	---	<b>0,068</b> ± 0,003	---
Al <sup>b</sup>	---	---	<b>0,60</b> ± 0,03	---
Si <sup>c</sup>	---	---	---	<b>3,5</b>
S <sup>c</sup>	---	---	---	<b>2,1</b>
O <sup>c</sup>	---	---	---	<b>21,0</b>
Cl <sup>c</sup>	---	---	---	<b>2,2</b>

◇ N (EAA/chama) = 3 Médias e desvio padrão calculados através de três valores

◇ N (ICP-MS) = 3 Médias e desvio padrão calculados através de três valores

◇ N (MEV) = 1 Um ponto de sondagem por amostra

<sup>a</sup> metais especificados pelo fabricante do fertilizante

<sup>b</sup> metais contaminantes do fertilizante

<sup>c</sup> elementos químicos que indicam a forma química do fertilizante

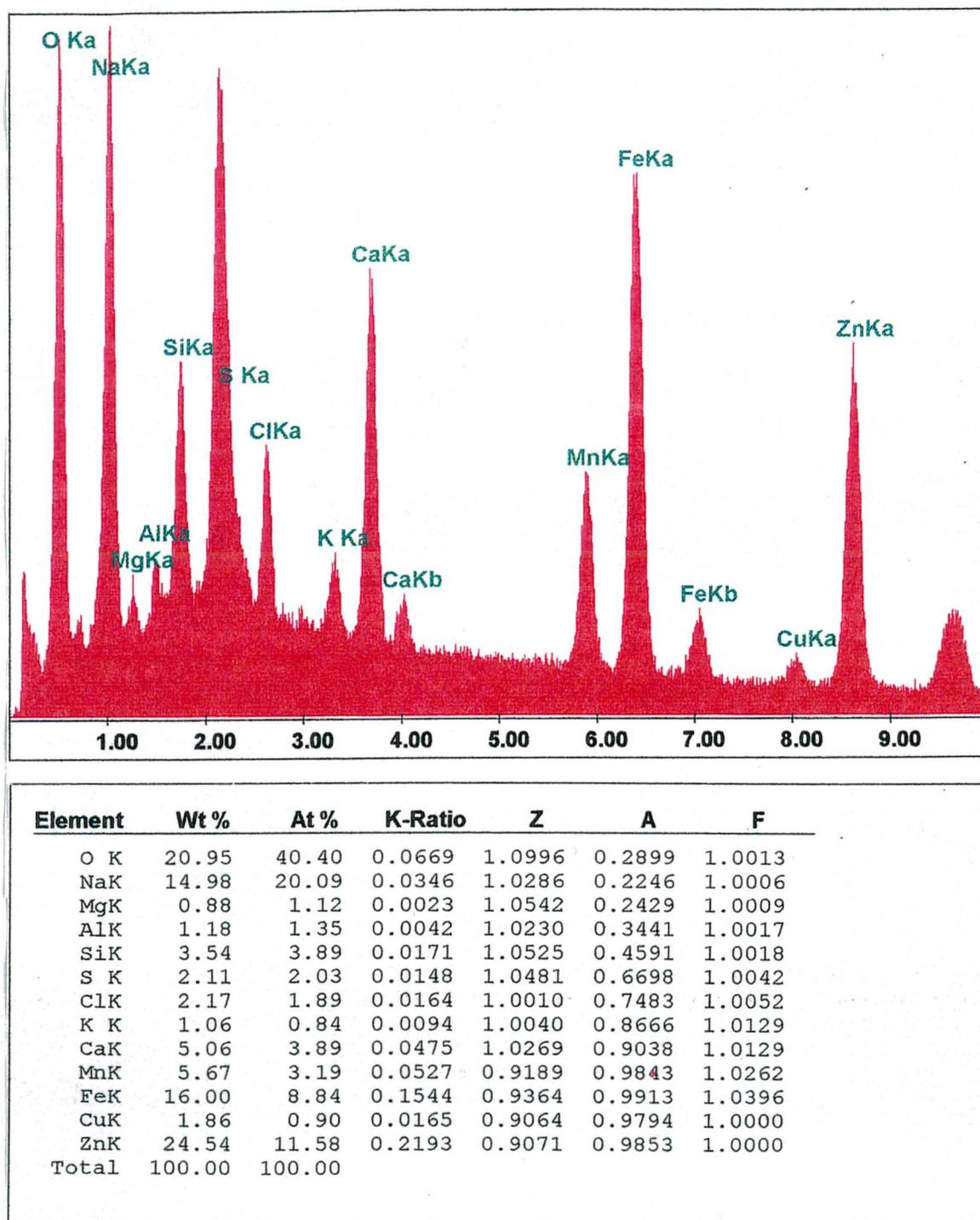
\* elementos em que foram feito teste de solubilidade em água e em ácido diluído

Através da técnica Espectrometria de Absorção Atômica (EAA/chama), utilizando a metodologia oficial foi analisado e encontrado na **Amostra 01** as quantidades de **micronutrientes-metais** especificado pelo fabricante, porém apenas estes resultados positivos não indicam uma boa qualidade do produto.

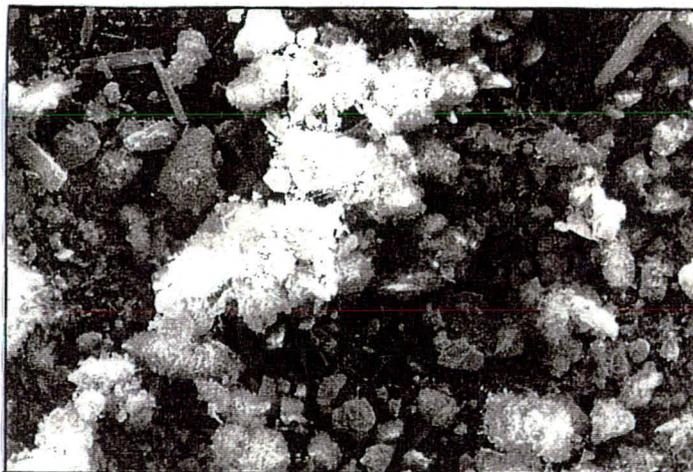
Para certificar a verdadeira qualidade, este fertilizante foi analisado através das três técnicas: Espectrometria de Absorção Atômica (EAA/chama), Plasma (ICP-MS) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Através da técnica de Espectrometria de Absorção Atômica (EAA/chama) foi determinado os metais benéficos especificados pelo fabricante que são o cobre, manganês e zinco. Através da técnica Plasma (ICP-MS) foi detectado metais tóxicos como por exemplo o alumínio, chumbo, cádmio e cromo. E, através da técnica da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi determinado outros elementos químicos como silício, oxigênio, cloro e enxofre que indicam que este fertilizante se encontra na forma química de silicato, cloreto, sulfato.

Os resultados obtidos através das três técnicas se complementaram entre si, informando todos os elementos presentes nesta amostra.



**Figura 07 – Análise da Amostra 01 no estado sólido através da técnica Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**



**Figura 08** – Fotografia da **Amostra 01** através da técnica Microscopia Eletrônica de alta resolução

|-----| 200  $\mu\text{m}$

Nesta amostra observou-se uma não uniformidade no tamanho dos grânulos.

### 6.1.2 Solubilidade dos metais presentes na Amostra 01

Este teste foi feito com o objetivo de determinar as quantidades disponíveis de alguns metais presentes na **Amostra 01**.

A seguir tem-se os resultados da extração dos metais que foram solubilizados em água Milli-Q e soluções diluídas nas concentrações de 0,1M, 0,2M e 0,3M de ácido clorídrico e ácido nítrico. Esta metodologia utilizada foi proposta por MALO.<sup>30</sup>

**Tabela 14** – Porcentagens da forma solúvel em relação aos teores totais de metais presentes no fertilizante na **Amostra 01** em água e em ácido clorídrico diluído.

	◊Cr g/100g	◊Cu g/100g	◊Pb g/100g	◊Zn g/100g	◊Mn g/100g	◊Fe g/100g	◊Cd g/100g
<b>Água</b>	0	0	0	0	1,00 ± 0,03	0	0
<b>0,1 M</b>	5,2 ± 0,1	21,3 ± 0,6	69,1 ± 2,1	43,2 ± 1,3	14,1 ± 0,4	3,0 ± 0,1	79,0 ± 2,3
<b>0,2 M</b>	8,0 ± 0,2	35,2 ± 1,0	73,3 ± 2,2	59,9 ± 1,7	20,2 ± 0,6	5,5 ± 0,2	79,4 ± 2,3
<b>0,3 M</b>	8,1 ± 0,2	49,5 ± 1,4	73,5 ± 2,2	63,4 ± 1,9	26,4 ± 0,8	5,8 ± 0,2	83,0 ± 2,4

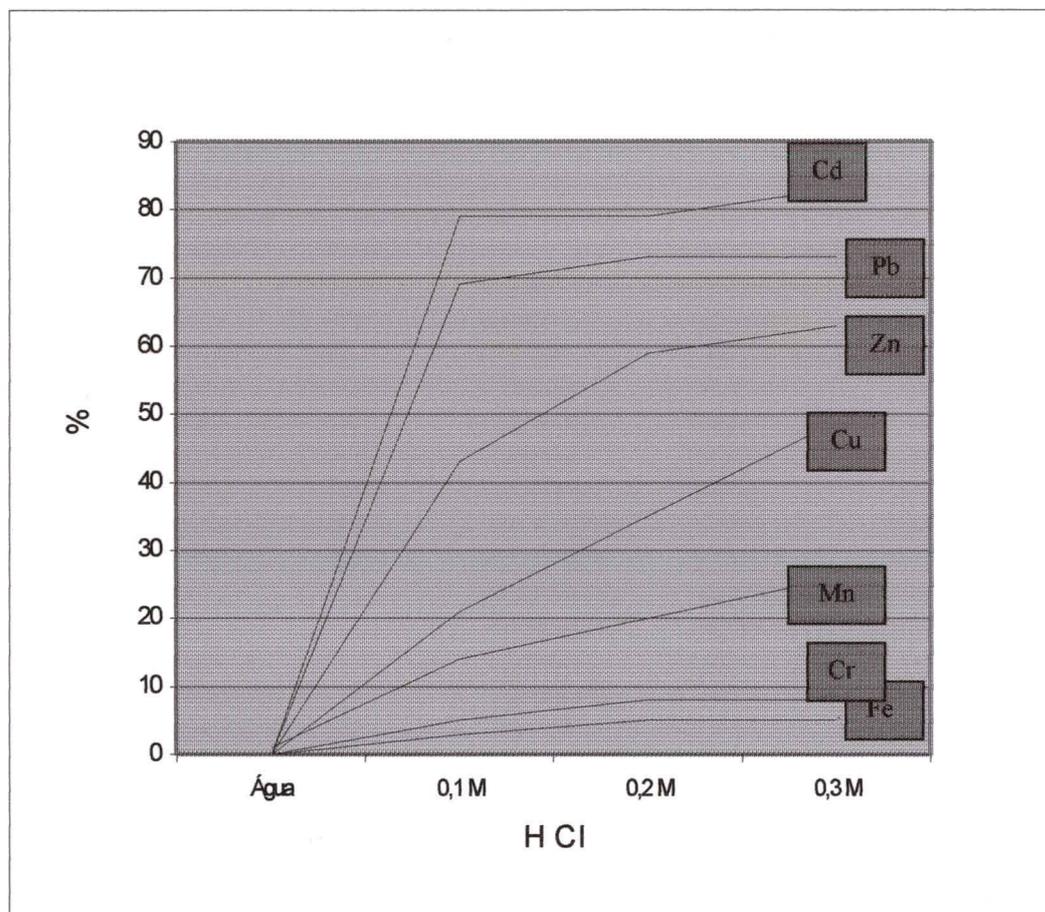
◊ N (EAA/chama) = 3 Médias e desvio padrão calculados através de três valores

**Tabela 15** – Porcentagens da forma solúvel em relação aos teores totais de metais presentes na **Amostra 01** em água e em ácido nítrico diluído.

	◊Cr g/100g	◊Cu g/100g	◊Pb g/100g	◊Zn g/100g	◊Mn g/100g	◊Fe g/100g	◊Cd g/100g
<b>Água</b>	0	0	0	0	0	0	0
<b>0,1 M</b>	2,1 ± 0,1	11,2 ± 0,3	60,0 ± 1,6	1,00 ± 0,03	1,03 ± 0,03	2,46 ± 0,06	75,6 ± 2,2
<b>0,2 M</b>	5,3 ± 0,1	17,3 ± 0,5	72,0 ± 2,1	1,06 ± 0,03	1,09 ± 0,03	3,48 ± 0,09	79,9 ± 2,3
<b>0,3 M</b>	7,4 ± 0,2	17,5 ± 0,5	74,5 ± 2,2	1,20 ± 0,03	1,09 ± 0,03	4,60 ± 0,10	80,3 ± 2,4

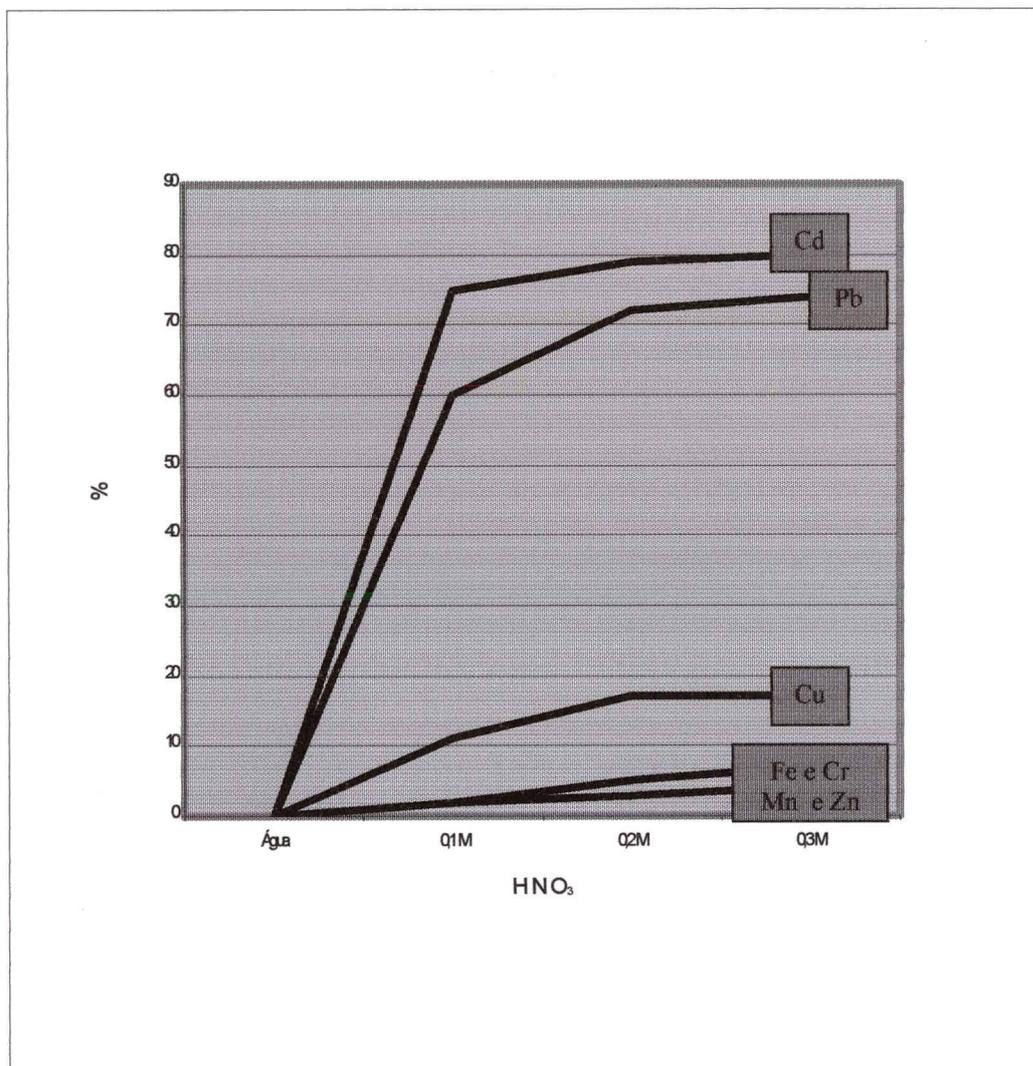
◊ N (EAA/chama) = 3 Médias e desvio padrão calculados através de três valores

**Gráfico 02 – Solubilidade em água e em ácido clorídrico diluído de alguns metais presentes na Amostra 01**



Na **Amostra 01**, frente ao ácido clorídrico diluído, observou-se que cada metal tem um comportamento diferenciado em relação a sua solubilidade. O ferro apresentou solubilidade de 5,8 % na concentração de 0,3M, já o cádmio apresentou solubilidade de 83,0 % na mesma concentração do ácido clorídrico.

**Gráfico 03** – Solubilidade em água e em ácido nítrico diluído de alguns metais presentes na **Amostra 01**



Tanto em ácido clorídrico diluído como em ácido nítrico diluído observou-se que na **Amostra 01**, os metais cádmio e chumbo, que são elementos tóxicos às plantas e ao homem, foram mais solúveis que o cobre, ferro, manganês e o zinco, que são elementos benéficos e de interesse agrícola.

## 6.2 Consequências causadas pela má qualidade de alguns fertilizantes contendo micronutrientes-metals a nível de laboratório, a nível de indústria e os seus reflexos no campo agrícola

### 6.2.1 A nível de laboratório

Foram tomados 04 fertilizantes retirados aleatoriamente da rotina do laboratório de controle de qualidade de fertilizante. Todos comercializados como **Óxido de Zinco**. Foram denominados **Amostra A, B, C e D**.

- **Amostras A e B**

As **amostra A e B** foram analisados através da metodologia oficial proposta pelo Ministério da Agricultura através da técnica: Espectrometria de Absorção Atômica (EAA/chama).

**Tabela 16** - Porcentagens de metais especificadas pelo fabricante e as encontradas no laboratório de controle utilizando a metodologia oficial através da técnica Espectrometria de Absorção Atômica nas amostras A e B.

	% de metais especificado pelo fabricante no fertilizante industrializado	% de metais encontrado pela técnica (EAA/chama) <sup>◇</sup> no laboratório de controle de qualidade
<b>Amostra A</b>	50,0	55,3 ± 3,0
<b>Amostra B</b>	50,0	52,7 ± 2,6

<sup>◇</sup> N (EAA/chama) = 3 Médias e desvio padrão calculados através de três valores

Em ambos os casos foram encontrados as porcentagens especificadas pelo fabricante, mas para certificar da real qualidade dos fertilizantes, foram também analisados pelas técnicas: Plasma (ICP-MS) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os resultados estão na Tabela 17.

**Tabela 17** - Porcentagens de metais especificadas pelo fabricante do fertilizante e as encontradas através das técnicas: Espectrometria de Absorção Atômica (EAA/chama)<sup>◇</sup>, Plasma (ICP-MS)<sup>◇</sup> e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)<sup>◇</sup> nas **amostras A e B**

	<b>Amostra A</b>	<b>Amostra B</b>
<b>Zn<sup>a</sup></b>	55,30 <sup>1</sup> ± 3,00	52,70 <sup>1</sup> ± 2,60
<b>Cu<sup>b</sup></b>	2,45 <sup>2</sup> ± 0,12	0,00
<b>Fe<sup>b</sup></b>	1,15 <sup>2</sup> ± 0,06	0,00
<b>Pb<sup>b</sup></b>	1,14 <sup>2</sup> ± 0,06	0,00
<b>Al<sup>b</sup></b>	3,48 <sup>2</sup> ± 0,17	0,00
<b>Si<sup>c</sup></b>	2,17 <sup>3</sup>	0,00
<b>S<sup>c</sup></b>	2,38 <sup>3</sup>	1,70 <sup>3</sup>
<b>O<sup>c</sup></b>	6,46 <sup>3</sup>	3,80 <sup>3</sup>
<b>Cl<sup>c</sup></b>	1,84 <sup>3</sup>	4,00 <sup>3</sup>

<sup>1</sup> analisado pela técnica : Espectrometria de Absorção Atômica (EAA/chama) N = 3

<sup>2</sup> analisado pela técnica : Plasma (ICP-MS) N = 3

<sup>3</sup> analisado pela técnica : Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) N = 1

◇ N (EAA/chama) = 3 Médias e desvio padrão calculados através de três valores

◇ N (ICP-MS) = 3 Médias e desvio padrão calculados através de três valores

◇ N (MEV) = 1 Um ponto de sondagem por amostra

<sup>a</sup> metais especificados pelo fabricante do fertilizante

<sup>b</sup> metais contaminantes do fertilizante

<sup>c</sup> elementos químicos que indicam a forma química do fertilizante

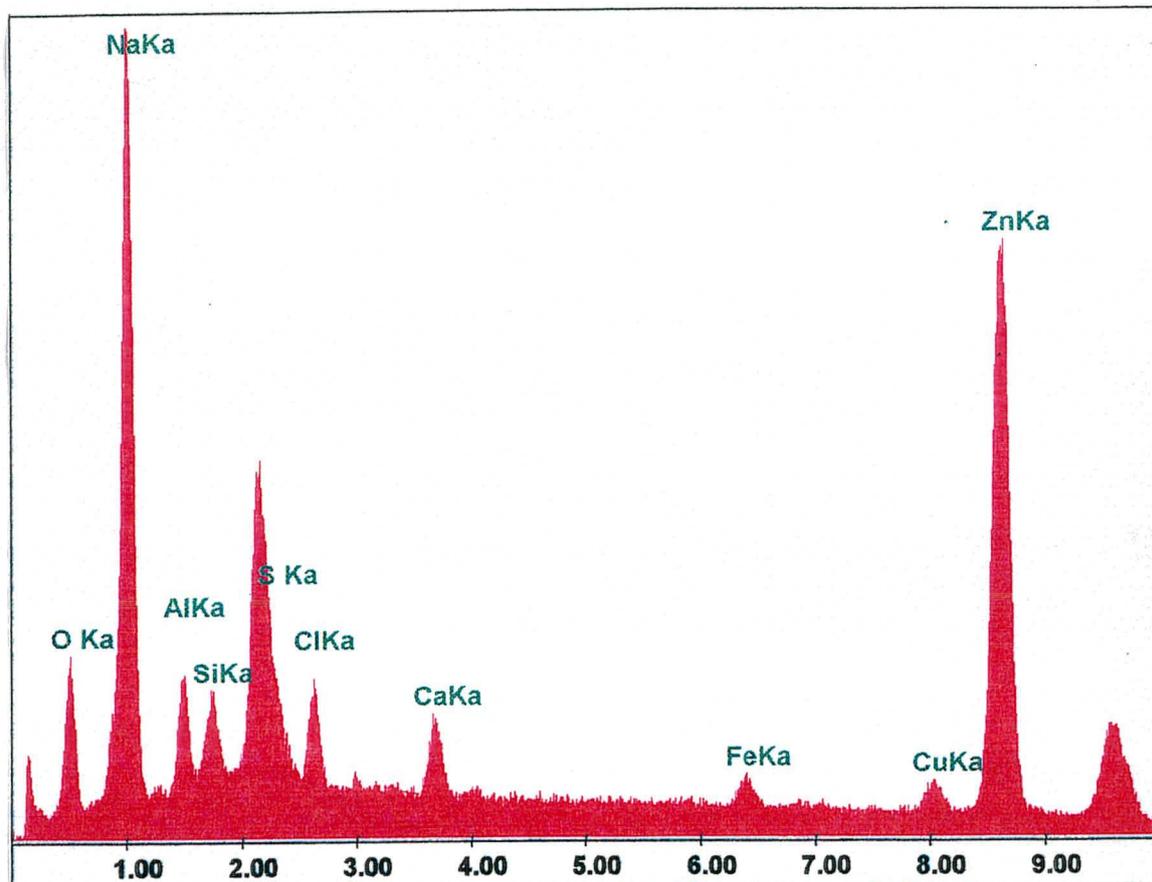
O fabricante especificou que o fertilizante continha apenas o metal zinco <sup>a</sup> tanto na **amostra A** como na **amostra B**.

Na **amostra A** foram encontrados outros metais <sup>b</sup> que estão como contaminates do fertilizante que são cobre, ferro, chumbo e alumínio. Foi detectado elementos químicos <sup>c</sup> como o silício, o enxofre, o oxigênio e o cloro que indicam a forma química dos metais.

A presença do silício mostra que uma fração da **amostra A** está na forma química de silicato e não totalmente na forma química de óxido como indica o fabricante.

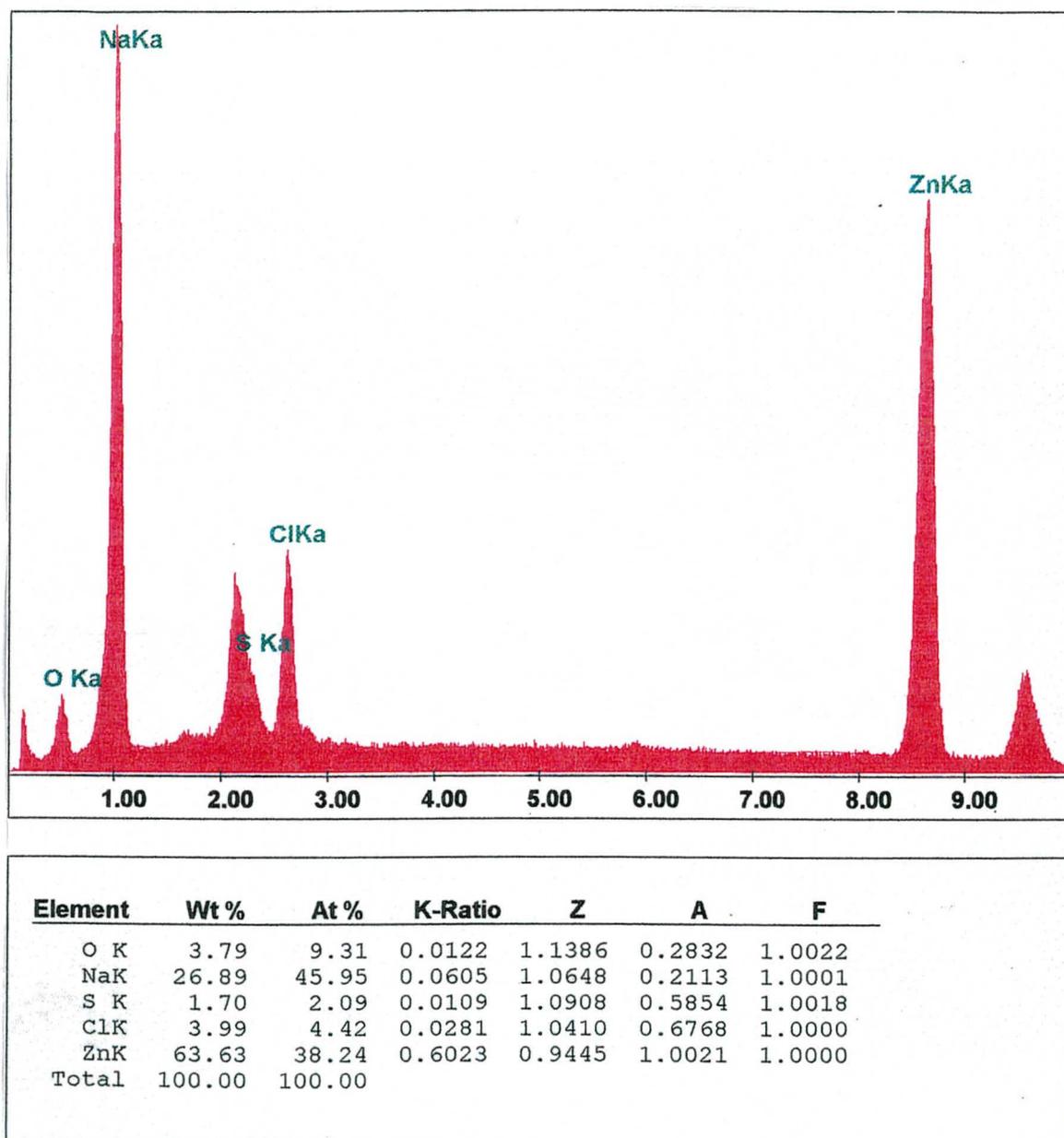
Na **amostra B** não tem metais <sup>b</sup> contaminates e não está na forma química de silicato, pois não tem silício <sup>c</sup>.

Este comparativo mostra que existe fertilizante com boa qualidade. No exemplo apresentado, o fertilizante que demonstrou ter boa qualidade foi a **amostra B**.

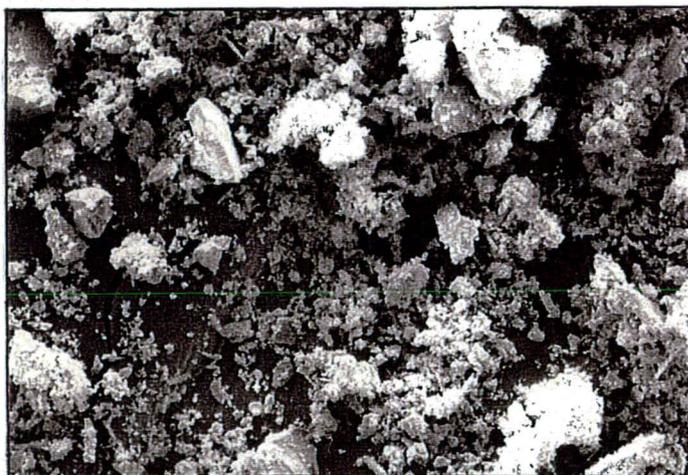


Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	6.46	15.01	0.0205	1.1287	0.2801	1.0019
NaK	23.36	37.74	0.0538	1.0556	0.2182	1.0004
AlK	3.48	4.79	0.0101	1.0496	0.2775	1.0008
SiK	2.17	2.86	0.0087	1.0799	0.3713	1.0009
S K	2.38	2.76	0.0152	1.0800	0.5891	1.0012
ClK	1.84	1.93	0.0128	1.0309	0.6767	1.0007
CaK	1.40	1.29	0.0129	1.0555	0.8704	1.0072
FeK	1.15	0.77	0.0123	0.9638	0.9882	1.1172
CuK	2.45	1.43	0.0229	0.9340	0.9991	1.0000
ZnK	55.31	31.43	0.5178	0.9351	1.0012	1.0000
Total	100.00	100.00				

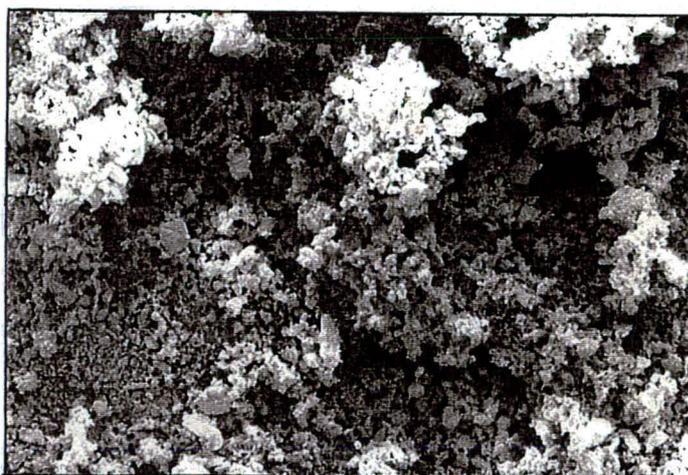
**Figura 09** – Análise da Amostra A no estado sólido através da técnica Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)



**Figura 10** – Análise da Amostra B no estado sólido através da técnica Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)



**Figura 11** – Fotografia da **Amostra A** no estado sólido através da técnica  
Microscopia Eletrônica de alta resolução  
|-----| 200  $\mu\text{m}$



**Figura 12** – Fotografia da **Amostra B** no estado sólido através da técnica  
Microscopia Eletrônica de alta resolução  
|-----| 200  $\mu\text{m}$

Na fotografia da **Amostra B** observa-se uma maior uniformidade dos grânulos em relação a **Amostra A**

- **Amostra C**

A **Amostra C** foi indicada como sendo óxido de zinco 50%. Foi dissolvida em ácido clorídrico concentrado através da metodologia oficial. Foi quantificado o elemento zinco através da técnica de Espectrometria de Absorção Atômica (EAA/chama).

O resultado da análise mostrou possuir 97,5 % ( $\pm 2,5$ ) de zinco. Se a amostra estivesse na forma de óxido de zinco, poderia ter no máximo 80,3 % de zinco, porque os outros 19,7 % é referente ao oxigênio.

O resultado da análise de 97,5 % de zinco indica que esta amostra não está totalmente na forma química de óxido de zinco, como foi especificada no rótulo.

Provavelmente esta amostra está na forma química de metal e nesta forma química o zinco não pode ser assimilado pelas plantas.

- **Amostra D**

A **amostra D** foi analisada através da técnica Espectrometria de Absorção Atômica (EAA/chama) utilizando a metodologia oficial no laboratório de controle. O valor especificado pelo fabricante e o valor encontrado pelo laboratório estão na tabela 18.

**Tabela 18** – Porcentagens de metais especificadas pelo fabricante e as encontradas no laboratório de controle de qualidade utilizando a metodologia oficial através da técnica de Espectrometria de Absorção Atômica na **amostras D**.

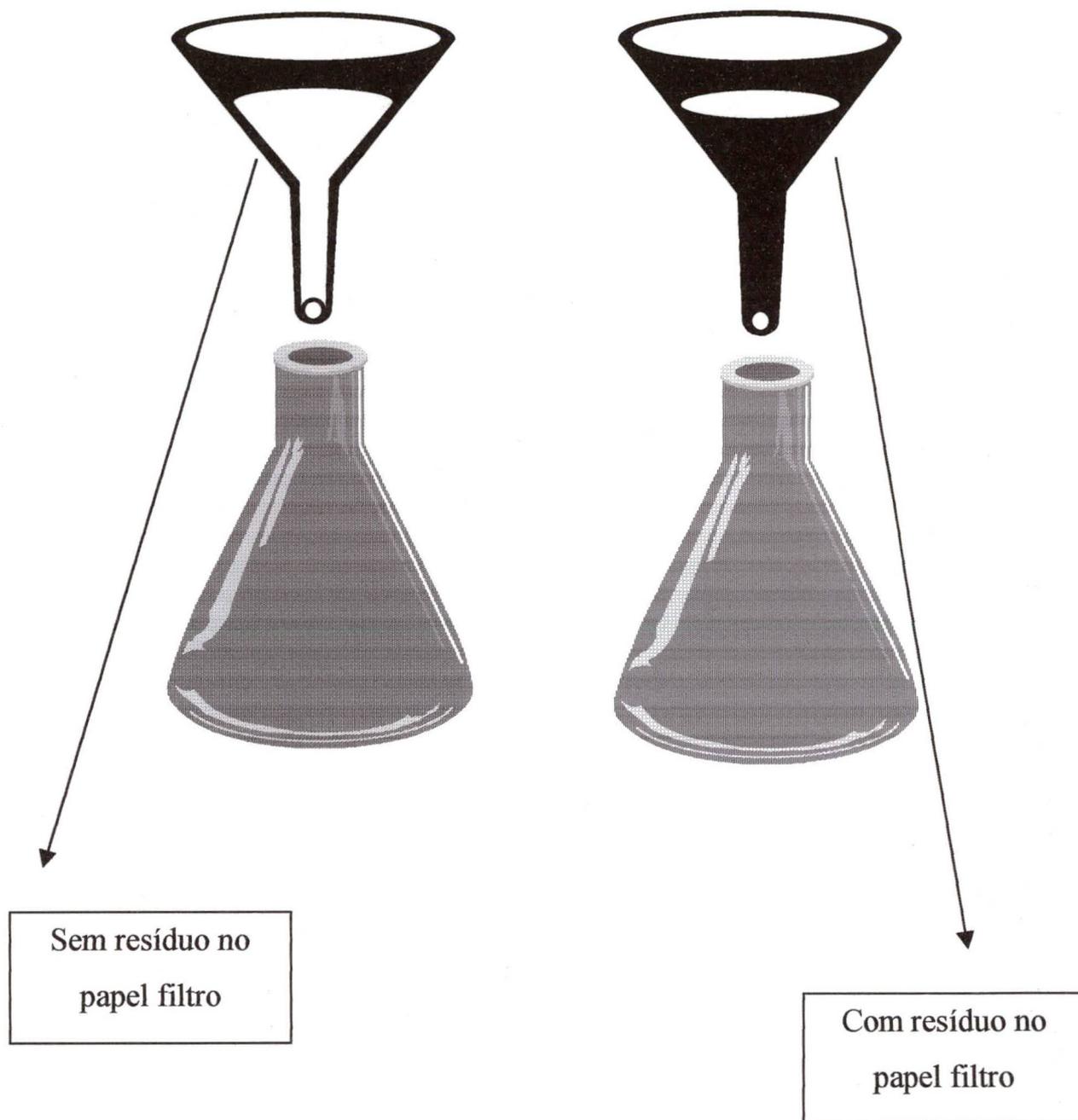
	<b>% de metais especificado pelo fabricante no fertilizante industrializado</b>	<b>% de metais encontrado pela técnica (EAA/chama)<sup>◇</sup> no laboratório de controle de qualidade</b>
<b>ZnO (D)</b>	50,0	38,0* ± 1,0

<sup>◇</sup> N (EAA/chama) = 5 Médias e desvio padrão calculados através de cinco valores

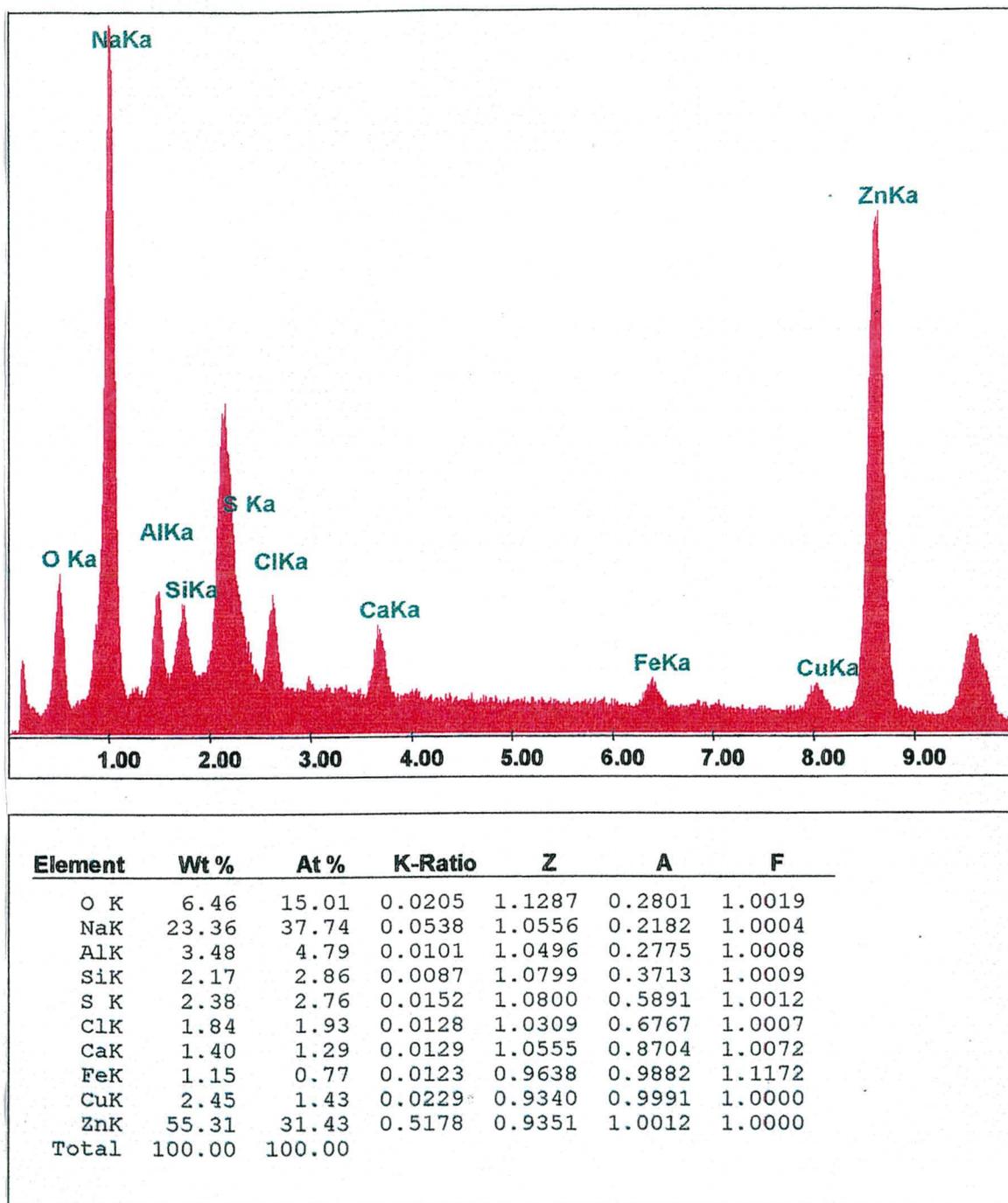
\* valor encontrado está muito abaixo do valor especificado no rótulo

Durante os procedimentos metodológicos é necessário filtrar o extrato e nesta etapa observou-se que parte da amostra ficou retida no papel filtro, ou seja, não foi completamente solubilizada. Foi realizado a análise do resíduo sólido retido pelo papel filtro através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

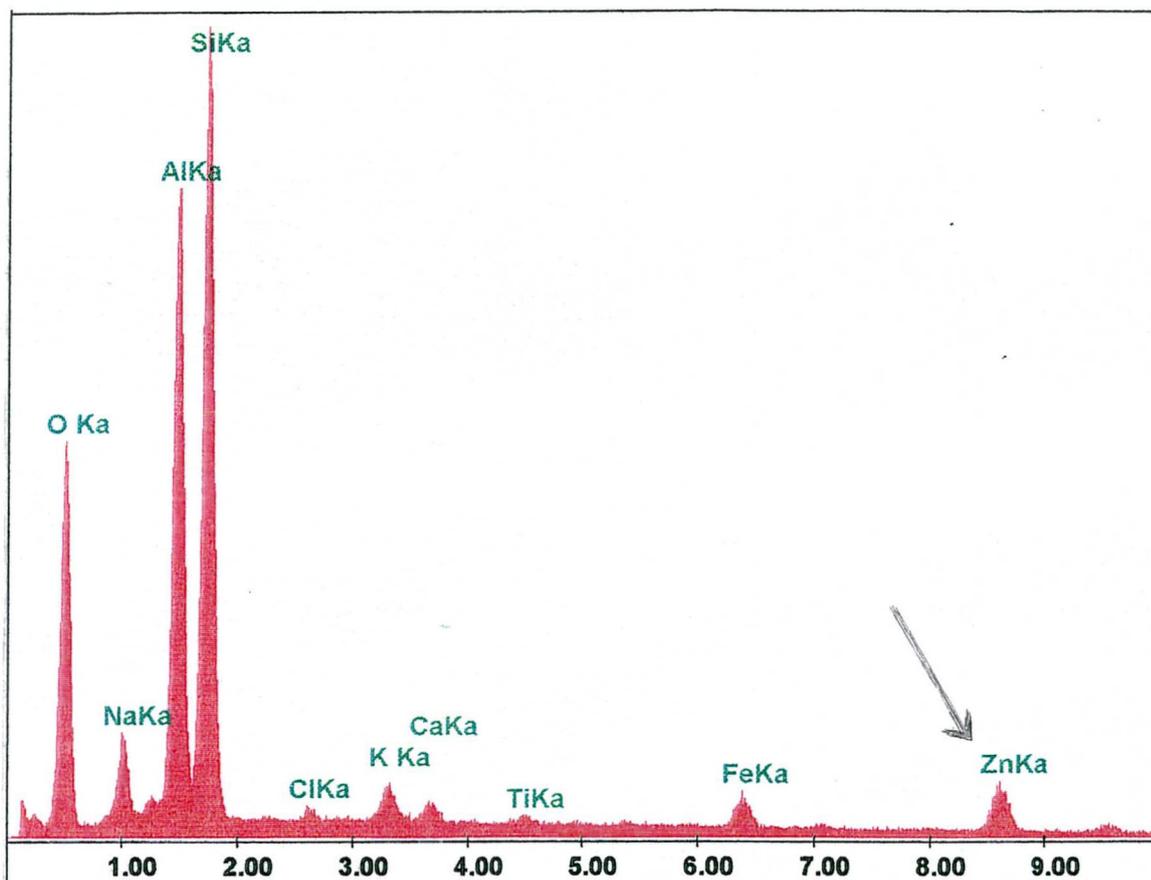
A seguir estão apresentados a ilustração do resíduo sólido retido no papel filtro e os resultados da análise do mesmo através da técnica Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).



**Figura 13** - Ilustração comparativa da ausência e presença de resíduo retido no papel filtro



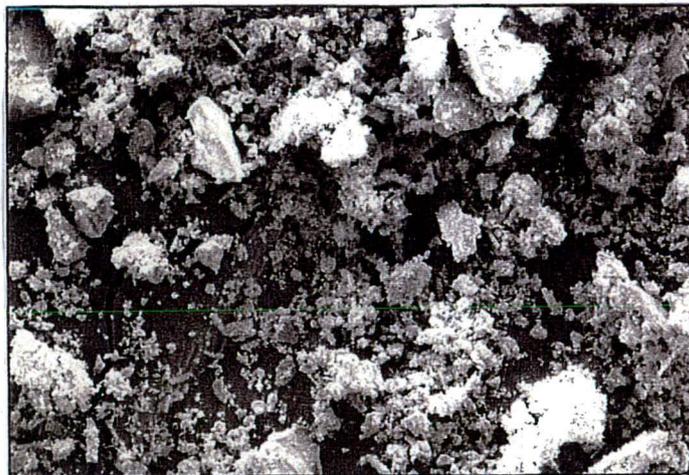
**Figura 14** – Análise da amostra D no estado sólido através da técnica Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).



Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	35.09	51.31	0.1116	1.0503	0.3025	1.0007
NaK	3.99	4.06	0.0142	0.9829	0.3609	1.0041
AlK	19.67	17.06	0.1124	0.9778	0.5801	1.0070
SiK	24.97	20.80	0.1383	1.0063	0.5500	1.0004
ClK	0.48	0.31	0.0033	0.9501	0.7215	1.0017
K K	1.57	0.94	0.0129	0.9559	0.8558	1.0021
CaK	0.79	0.46	0.0069	0.9783	0.8933	1.0031
TiK	0.51	0.25	0.0043	0.8934	0.9491	1.0069
FeK	2.82	1.18	0.0255	0.8895	0.9945	1.0225
ZnK	10.10	3.61	0.0870	0.8593	1.0025	1.0000
Total	100.00	100.00				

**Figura 15** – Análise do resíduo sólido retido no papel filtro através da técnica Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

O zinco da **Amostra D** não foi completamente dissolvido utilizando a metodologia oficial e através da técnica de Microscopia Eletrônica foi possível verificar presença de zinco no resíduo do papel filtro.



**Figura 16** – Fotografia da **amostra D** no estado sólido através da técnica Microscopia Eletrônica de alta resolução

|-----| 200  $\mu\text{m}$



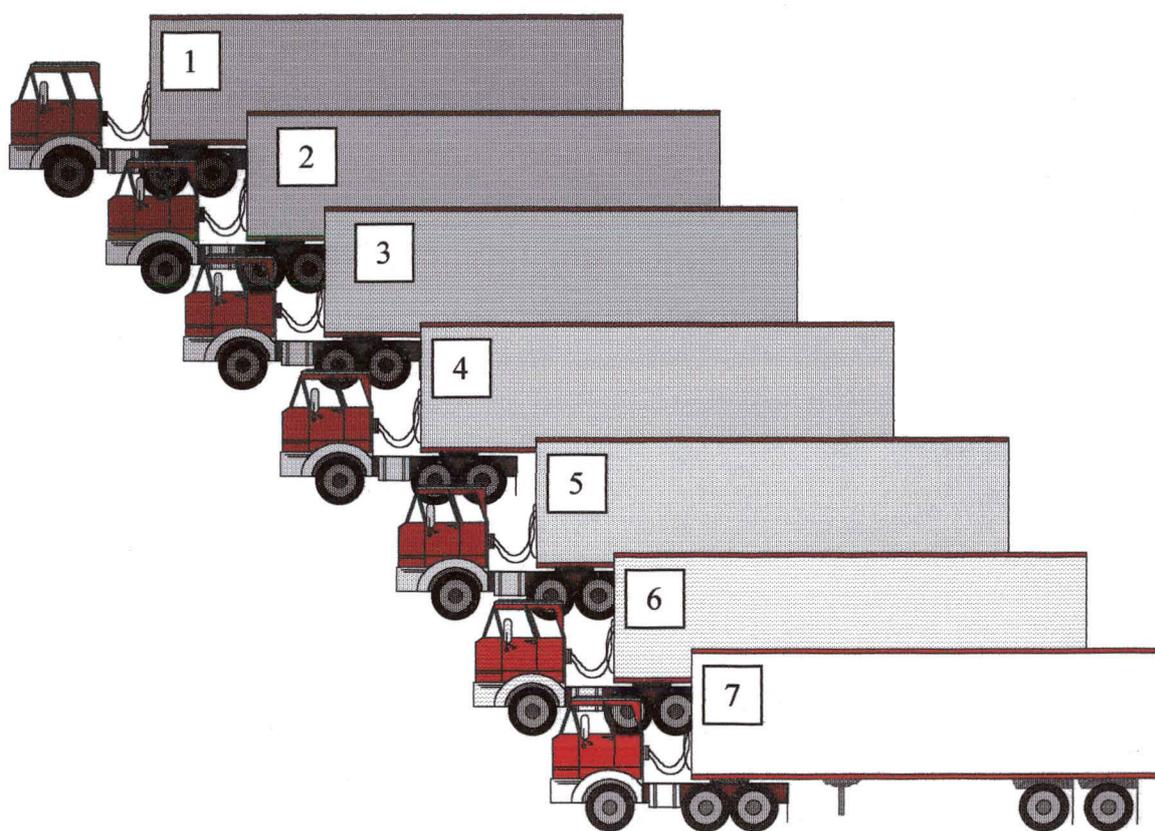
**Figura 17** – Fotografia do **residual da amostra D** no estado sólido através da técnica Microscopia Eletrônica de alta resolução

|-----| 200  $\mu\text{m}$

Na fotografia do resíduo retido no papel filtro da **Amostra D** observa-se apenas a presença dos grânulos maiores.

### 6.2.2 A nível de indústria

O fertilizante FTE-MT-III foi formulado no Estado de São Paulo com as seguintes garantias: 10,50% de zinco, 7,90% de cobre e 13,10% de manganês. Este lote foi transportado em sete caminhões até o Estado do Paraná. Foi feita uma coleta de amostra de cada caminhão como mostra a figura a seguir:



**Figura 18** - Ilustração das amostragens feita em sete caminhões

**Tabela 19** – Resultados das análises de zinco, cobre e manganês encontrados em cada caminhão que transportou o fertilizante FTE-MT-III do Estado de São Paulo para o Estado do Paraná.

<b>Data</b>	<b>Veículo</b>	<b>Peso (ton.)</b>	<b>Produto</b>	<b>% Zn</b>	<b>% Cu</b>	<b>% Mn</b>
31/5/98	AEU-8313	36,55	MT-III	8,1 ±0,4	4,3 ±0,2	12,5 ±0,6
28/5/98	ABC-0671	34,25		8,5 ±0,4	5,2 ±0,3	14,2 ±0,8
30/5/98	AGI-8587	36,38		9,1 ±0,5	7,2 ±0,4	12,1 ±0,6
30/5/98	AEH-4233	36,90		9,1 ±0,5	7,2 ±0,4	12,1 ±0,6
28/5/98	ABB-3257*	32,85		11,7 ±0,6	9,0 ±0,5	11,3 ±0,6
28/5/98	AHK-6916	34,67		9,0 ±0,5	7,2 ±0,4	13,0 ±0,7
28/5/98	AHF-4507	35,41		8,6 ±0,4	6,2 ±0,3	14,1 ±0,7

OBS: as garantias solicitadas foram	10,5	7,9	13,1
-------------------------------------	------	-----	------

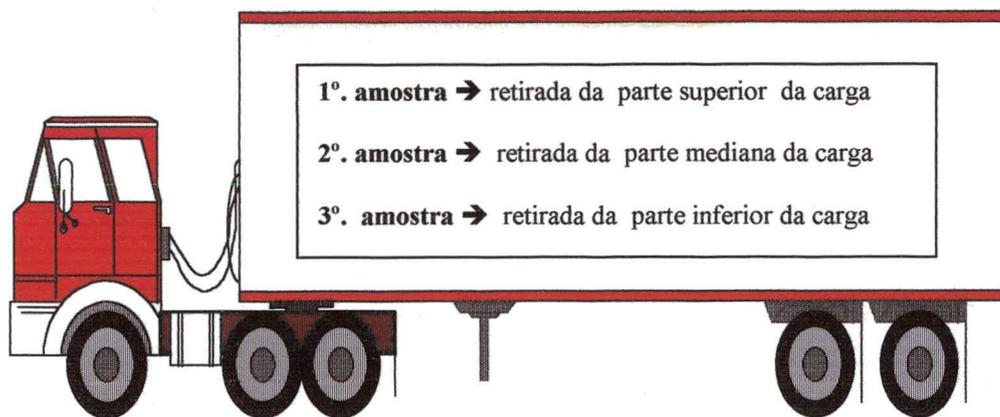
◇ N (EAA/chama) = 3 Médias e desvio padrão calculados através de três valores

\*caminhão escolhido aleatoriamente para fazer nova amostragem

Este produto foi formulado e saiu da origem conforme as garantias solicitadas e chegou ao destino com valores completamente diferentes.

Com a finalidade de verificar as causas do problema citado foi feita coleta de 3 amostras de apenas 01 caminhão escolhido aleatoriamente. A coleta de amostra foi feita da seguinte maneira: a primeira amostra foi retirada da parte superior da carga do caminhão, a segunda da parte mediana e a terceira da parte inferior.

A seguir tem-se a ilustração desta amostragem



**Figura 19** - Ilustração da coleta de amostra feita em três camadas da carga do caminhão

**Tabela 20** – Resultados das análises de zinco, cobre e manganês encontrados das amostras coletadas em 3 pontos da carga de apenas 01 caminhão que transportou o fertilizante FTE-MT-III do Estado de São Paulo para o Estado do Paraná.

	<b>%Zn</b>	<b>%Cu</b>	<b>%Mn</b>
Amostragem da parte superior da carga	14,7 ± 0,7	11,5 ± 0,6	12,2 ± 0,6
Amostragem da parte mediana da carga	11,7 ± 0,6	11,0 ± 0,6	15,2 ± 0,8
Amostragem da parte inferior da carga	9,7 ± 0,5	7,7 ± 0,4	16,0 ± 0,8
OBS: as garantias solicitadas foram	10,5	7,9	13,1

Estes resultados indicam que ocorrem separações dos elementos químicos em função do transporte da carga. Estas separações, provavelmente, são consequências das diferentes densidades dos compostos químicos utilizados para formular o fertilizante.

Neste exemplo apresentado, o manganês teve tendência em se concentrar na parte inferior da carga. Isto ocorreu provavelmente porque o manganês se encontra em uma forma química mais pesada do que o cobre e o zinco.

A seguir encontram-se as densidade dos metais na forma química de metal, óxido, silicato e sulfato dos elementos químicos de interesse.

**Tabela 21** – Densidade de cobre, manganês e zinco nas seguintes formas químicas: metal, óxido, silicato, sulfato.

	<b>Cu (g/ml)</b>
<b>Metal – Cu</b>	8,92
<b>Óxido – CuO</b>	6,40
<b>Silicato – Cu<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub></b>	2,20
<b>Sulfato – CuSO<sub>4</sub></b>	3,60

	<b>Mn (g/ml)</b>
<b>Metal – Mn</b>	7,47
<b>Óxido – MnO</b>	5,42
<b>Silicato – Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub></b>	3,90
<b>Sulfato – MnSO<sub>4</sub></b>	3,25

	<b>Zn (g/ml)</b>
<b>Metal – Zn</b>	7,14
<b>Óxido – ZnO</b>	5,67
<b>Silicato – Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub></b>	4,10
<b>Sulfato – ZnSO<sub>4</sub></b>	3,54

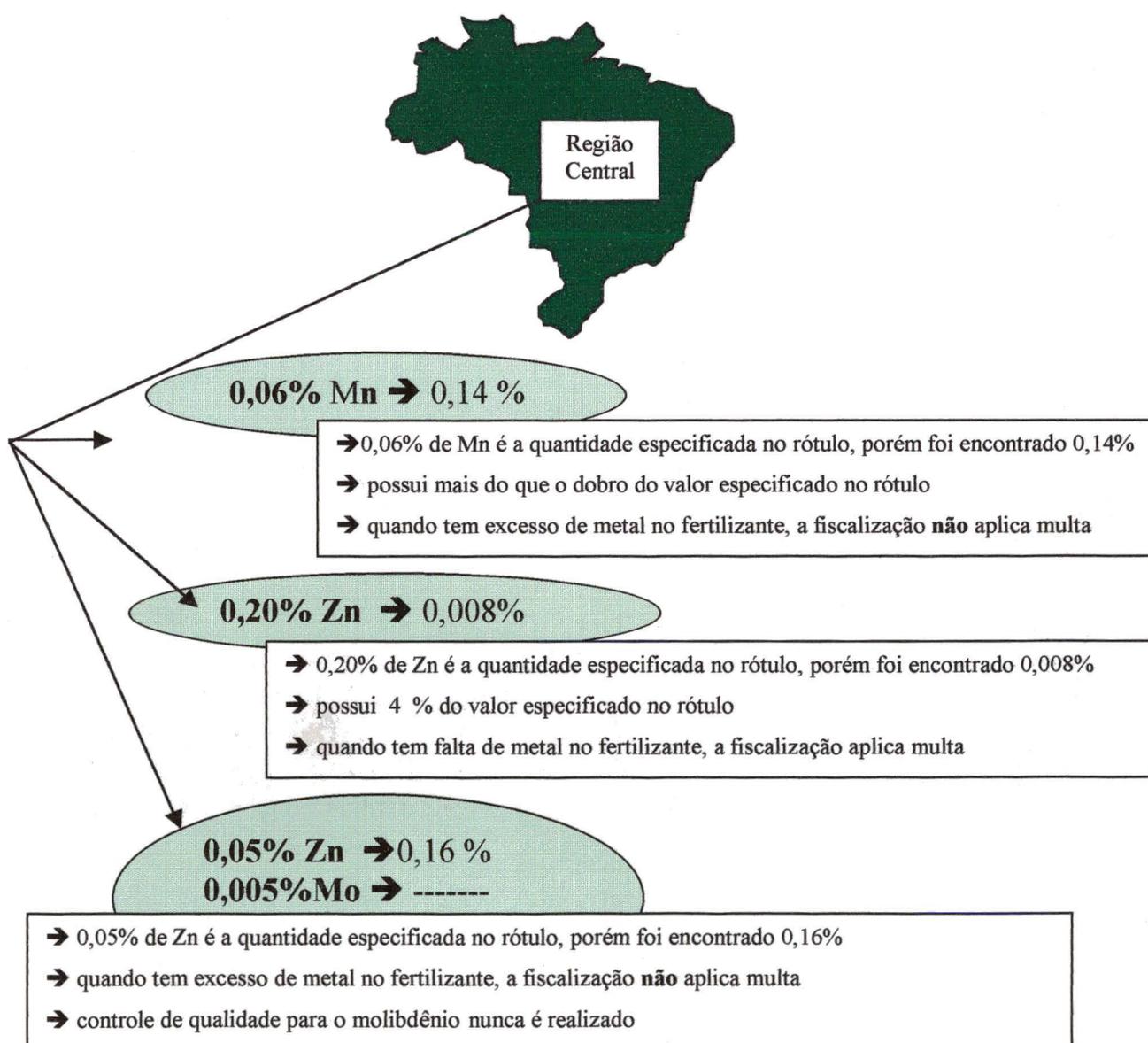
Fonte: Langes Hanbook of Chemistry.<sup>33</sup>

É importante conhecer as densidades dos compostos isoladamente. É necessário ter este conhecimento na hora de misturar os **micronutrientes-metals** nos fertilizantes. Assim pode-se evitar separações provenientes das diferentes densidades dos metais.

### 6.2.3 Os reflexos no campo agrícola

A seguir tem-se alguns exemplos de amostras coletadas da região Central do Brasil que estão fora dos teores especificados e os respectivos procedimentos pelas fiscalizações.

**Figura 20 - Exemplos de amostras de fertilizantes contendo micronutrientes coletadas da região Central do Brasil**



## 7. Conclusões

- A análise do teor total dos micronutrientes-metais através da metodologia oficial proposta pelo Ministério da Agricultura não é suficiente para realizar controle de qualidade dos fertilizantes contendo micronutrientes.
- Em algumas amostras o cádmio e o chumbo, que são elementos tóxicos às plantas e ao homem, foram mais solúveis que o cobre, ferro, manganês e zinco que são elementos benéficos e de interesse agrícola.
- Ocorrem separações dos metais em função das diferentes densidades dos produtos utilizados para formular os fertilizantes agrícolas, isto dificulta o processo industrial em relação homogeneização dos lotes de fertilizantes que estão sendo produzidos.
- A falta de um controle de qualidade eficiente dos micronutrientes-metais contido nos fertilizantes prejudica o processo industrial, vem em prejuízo ao consumidor, o agricultor, e pode trazer danos irreversíveis ao ambiente.
- Os resultados do presente trabalho indicam falhas no controle de qualidade dos fertilizantes contendo micronutrientes-metais, o que nos incentiva a futuras pesquisas nesta área, tão pouco estudada, visando a obtenção de maiores informações para auxiliar o processo industrial, proteger o consumidor e ainda para desenvolver outras técnicas analíticas aplicadas a fertilizantes.

## 8. Referências

1. MALAVOLTA, E. Mitos e fatos sobre metais pesados e radioatividade. In: I SIMPÓSIO NACIONAL DO SETOR DE FERTILIZANTES. São Paulo. 1994. **Anais**. São Paulo: ANDA, p.290-319, 1994.
2. MALAVOLTA, E. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. 2.º ed. Piracicaba: Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato, 1997. 217p.
3. MALAVOLTA, E. **Elementos de nutrição mineral de plantas**. 3º. ed. São Paulo: Editora Agronômica Ceres, 1980. 249p.
4. OLSEN, S. R. Micronutrient interactions. In: **Micronutrients in Agriculture**. Madison: Soil Science Society of America, Inc. p.243-264, 1972.
5. MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental-micronutrientes e metais pesados**. Piracicaba: Petroquímica Indústria e Comércio Ltda. 1994. 153p.
6. SILVA, C. M. (coords). Situação atual e perspectiva na agricultura. In: **Seminário Sobre Fósforo, Cálcio, Magnésio, Enxofre E Micronutrientes**. São Paulo, 1984. **Anais**. São Paulo, MANAH S/A. p.110-144, 1984.
7. FERREIRA, M.E. & DA CRUZ, M.C.P. **Micronutrientes na agricultura**. Piracicaba: Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato, 1991. 730p.

8. **Guia de sintomas de deficiências.** [http:// www.arbore.com.br](http://www.arbore.com.br)
9. ROSOLEM, C. A.; MARUBAYASHI, O. M.; MALAVOLTA, E.; FERNANDES, D.R. et al. **Arquivo do Agrônomo.** In: **Informações Agronômicas**, Piracicaba: Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato. n.º 01 ao n.º 10. 1994.
10. FISKEL J. G. A. & MOURKIDES G. A. **A comparison of manganese sources using tomato plants grown on marl, peat and sand soils.** *Plant Soil*, The Hague, n.º6, p.313-331, 1955.
11. ANDRADE, W. O. Tese de doutoramento; PUC: Rio de Janeiro, RJ, 1986.
12. KIEKENS,L. In: **Heavy Metals in Soils**; Alloway, B.J., Ed. Black Academic & Professional:Glasgow, 1993.
13. BLACK, S.; Msc. Thesis; University of Bristol; Inglaterra, 1979.
14. ALCARDE, J. C. A responsabilidade do setor agrônômico pela qualidade dos fertilizantes e corretivos. In: **Informações Agronômicas**, Piracicaba. v.77, p.1-3. 1997.
15. KHAN, N.A.; AHMAD, A. A., NOMANI,A.A. et al. **Atomic absorption spectrophotometric studies of cadmium and zinc in commercial fertilizers, soils and river waters.** *Environ. Poll. Essex*, n.º2, p.259-264, 1981.

16. SAUERBECK, D. **The environmental significance of the cadmium content in phosphorus fertilizers.** Pl Res Develop., Tubingen, n.º19, p. 24-34,1984.
17. GILKES, J. F. In: Loeragan et al., Eds., **Copper in Soils and Plants**, p.98. New York: Academic Press,1981.
18. LANARV. **Análise de corretivos, fertilizantes e inoculantes - métodos oficiais.** Ministério da Agricultura, Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária. Laboratório Nacional de Referência Nacional. 1988. 103 p.
19. **Como fazer uma análise foliar.** <http://www.stoller.com.br>
20. BRASIL. **Anuário Mineral Brasileiro.** Departamento Nacional de produção mineral. V.25, 1996. 455 p.
21. MALAVOLTA, E. **Manual de química Agrícola - adubos e adubação.** 3º. ed. São Paulo: Editora Agronômica Ceres. 1981. 596p.
22. LOPES, A. S. Uso eficiente de fertilizantes com micronutrientes In: **Simpósio sobre fertilizantes na agricultura brasileira.** Brasília, 1984. **Anais. Brasília, DF.** p.129-135, 1984.
23. LANZIANI, A. **Avaliação da disponibilidade de zinco em alguns adubos comerciais.** (Dissertação em Química). Maringá: UEM, 1995.

24. LOPES, A. S. & Guilherme, L.R.G. **Uso eficiente de fertilizantes e corretivos agrícolas: aspectos agronômicos.** 2 ed. São Paulo: ANDA. 1992. Boletim Técnico n.º 4.
25. BRASIL. Ministério da Agricultura. Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária. **Análise de corretivos, fertilizantes e inoculantes - métodos oficiais.** Brasília: [s.l.], 1983. 104p.
26. BRASIL, Ministério da Agricultura. Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária. **Inspeção e fiscalização da produção do comércio de fertilizantes destinados à agricultura-legislação.** Brasília:[s.l.],1983. 88p.
27. PARANÁ, Secretaria da Agricultura e do Abastecimento. **Coletânea da legislação de fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes.** Curitiba: SEAB/DEFIS. 1997. 124 p.
28. ABREU, C. A. Fontes de manganês para soja e seus efeitos na análise do solo. In: **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, n.º20. p.91-97. 1996.
29. VOGEL, A. I. **Química analítica qualitativa.** 5.ºed. São Paulo: Editora Mestre Jou. 1981. 665p.
30. MALO, B. A. **Partial extraction of metals from aquatic sediments.** Environmental Science & Technology, v.11, p.277. 1977.
31. HOLLAND,G. & EATON, A. Applications of plasma source mass spectrometry. Cambridge: The Royal Society of Chemistry. 1991. 222p.

32. BEATY, D.R. & KERBER, J.D. **Concepts, instrumentation and techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry**. USA: Perkin Elmer, 1993.
33. DEAN, J. A. **Langes Handbook of Chemistry**. 30.º ed. Mc GRAW-Hill International Editions. Chemistry Series. 1985.
34. ALCARDE, J. A. **Corretivos da acidez do solos: características e interpretações técnicas**. São Paulo: Associação Nacional para Difusão de Adubos e Corretivos Agrícolas, 1992. 26p. Boletim Técnico n.º 6.
35. ALCARDE, J. C. Guidolin, J.A. & LOPES, A. S. **Os adubos e a eficiência das adubações**. São Paulo: Associação Nacional para Difusão de Adubos e Corretivos Agrícolas, 1991. 35 p. Boletim Técnico n.º 3.
36. BACCAN, N. & CADRE, S. **Introdução a espectrofotometria de absorção atômica-chama, hidreto e forno de grafite**. São Paulo: UNICAMP, 1994.
37. GOLÇALVES JUNIOR, A. C. **Avaliação da fitodisponibilidade em soja (Glicine max), dos metais pesados tóxicos cádmio, chumbo e cromo a partir de fertilizantes comerciais**. (Dissertação em Química). Maringá: UEM, 1998.
38. JEFFERY, G.H. **Análise Química Quantitativa**. 5.º ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan, 1992. 12p.
39. JONES, U.S. **Fertilizers and Soil Fertility**. Virginia: Reston Publ. Comp. Inc. 1979. 368p.

40. KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. Boca Raton: CRC Press, 1985. 315p.
41. LOPES, A. S. & COX, F. R. **A survey of the fertility status of surface soils under 'cerrado' vegetation in Brazil**. Soil Sci. Soc. Am. J., n.º41: p.742-747, 1977.
42. LOPES, A. S. **Solos sob cerrado: características, propriedades e manejo**. Piracicaba: Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato, 1983,.162p.
43. MALAVOLTA, E. **Nutrição Mineral e adubação de plantas cultivadas**. São Paulo: Editora Pioneira. 1974. 752p.
44. MOREIRA, F. C. **Centro de estudos de fertilizantes: preparado para curso sobre inspeção e fiscalização de fertilizantes oferecido aos técnicos da divisão de fiscalização de corretivos e fertilizantes do Ministério da Agricultura**. 1984.
45. MORTVEDT, J.J. **Micronutrient fertilizer technology and use in the United States**. Alabama: TVA. 1979. 14p.
46. SHRIVER,D.F.; ATKINS,P.W. & LANGFORD,C.H. **Inorganic Chemistry**. 2.ºed. Oxford: Internacional Student Edition. 1994. 819p.

## 9. Anexo

### 9.1 Perspectivas Futuras

Considerando que a qualidade dos fertilizantes e os sucessos das correções das deficiências dos **micronutrientes-metais** nos solos é dependente da forma química dos mesmos, torna-se importante definir uma metodologia de análise que possibilite identificar as espécies químicas de cada metal que estão presentes nos fertilizantes agrícolas. Esta técnica é chamada de “**espeiação química**”. Nossa equipe de trabalho pretende continuar estudando esta linha de pesquisa. Estudos mais detalhados sobre micronutrientes-metais em fertilizantes agrícolas são essenciais e técnicas analíticas precisam ser desenvolvidas. E, todos os progressos não podem ficar limitados apenas ao mundo científico. É importante cuidar e proteger o Ambiente e é fundamental que os agricultores recebam os benefícios destes estudos.