



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

ANNE CAROLAYNE DA CUNHA MONTE

DETERMINAÇÃO DE MICRONUTRIENTES E MACRONUTRIENTES
SECUNDÁRIOS EM FERTILIZANTES ORGANOMINERAIS E MINERAL
MISTO

FORTALEZA

2022

ANNE CAROLAYNE DA CUNHA MONTE

**DETERMINAÇÃO DE MICRONUTRIENTES E MACRONUTRIENTES
SECUNDÁRIOS EM FERTILIZANTES ORGANOMINERAIS E MINERAL
MISTO**

Trabalho final de curso apresentado
ao Curso de Bacharelado em
Química do Centro de Ciências da
Universidade Federal do Ceará,
como requisito parcial à obtenção do
Grau de Bacharel em Química.

Orientador: Prof^a Dr^a Fatima Miranda Nunes

Fortaleza
2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

M766d Monte, Anne Carolayne da Cunha.

Determinação de micronutrientes e macronutrientes secundários em fertilizantes organominerais e mineral misto / Anne Carolayne da Cunha Monte. – 2022.
42 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Química, Fortaleza, 2022.

Orientação: Profa. Dra. Fatima Miranda Nunes.

1. Fertilizantes. 2. Nutrientes. 3. Análise. I. Título.

CDD 540

ANNE CAROLAYNE DA CUNHA MONTE

**DETERMINAÇÃO DE MICRONUTRIENTES E MACRONUTRIENTES
SECUNDÁRIOS EM FERTILIZANTES ORGANOMINERAIS E MINERAL
MISTO**

Trabalho final de curso apresentado
ao Curso de Bacharelado em
Química do Centro de Ciências da
Universidade Federal do Ceará,
como requisito parcial à obtenção do
Grau de Bacharel em Química.

Orientador: Prof^a Dr^a Fatima Miranda Nunes

Aprovada em: ____ / ____ / ____

BANCA EXAMINADORA

Prof^a Dr^a Fatima Miranda Nunes (Orientadora Pedagógica)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dr Vitor Paulo Andrade da Silva (Orientador Profissional)
Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará (Nutec)

Msc. Nádia Aguiar Portela Pinheiro
Universidade Estadual do Ceará (UECE)

Dedico este trabalho a Deus, minha
força suprema e aos meus pais,
Elenice e Carlos, por todo apoio e
incentivo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me sustentado todos os dias até aqui, por ter me dado força e ânimo. Sem Ele eu não teria conseguido.

Aos meus pais Elenice e Carlos, por sempre me incentivarem e me apoiarem. Por permitirem minha dedicação total aos estudos, pelos conselhos, por estarem comigo nos momentos mais difíceis desta caminhada. Meus melhores amigos são vocês e eu os amo infinitamente. À vocês, minha gratidão eterna!

Aos amigos que a Química me deu, por todos os momentos que passamos juntos, entre choros e risadas. Pela companhia e auxílio. Sem eles essa história não seria a mesma. Sempre os terei em meu coração.

À minha amiga Jamylle, que me acompanha desde o início da graduação, pela amizade e companheirismo.

Aos meus amigos de longa data, Carolina, Alice e Rafael, pela amizade e apoio.

Ao meu namorado Renan, pelo apoio e paciência.

A todos os professores que passaram pela minha vida, por todo conhecimento adquirido.

À professora Fatima, pela oportunidade, confiança e pelo ensinamento ao longo do curso.

À professora Priscila, por ter sido minha maior influência a ingressar neste mundo incrível que é a Química, e pelo incentivo.

À Ma. Nádia pela disponibilidade e bom grado em participar desta etapa.

Aos colegas do estágio Cleidiane, Mairlane, Ivaniely, Renata e Denilson por todo aprendizado que me foi passado.

Ao Dr Vitor, pela disponibilidade e atenção.

“Peça a Deus que abençoe seus planos, e eles darão certo.”

Proverbios 16:3

RESUMO

Fertilizantes são produtos providos de nutrientes, de origem orgânica ou não e tem como função a reposição de um ou mais nutrientes para as plantas. São de fundamental importância para a agricultura, visto que, nos casos em que o solo não possui os nutrientes necessários, as plantas tem seu desenvolvimento e crescimento saudável diretamente afetados. Neste trabalho foram analisadas três amostras de fertilizantes comercializadas em Fortaleza (CE), sendo duas classificadas como fertilizantes organominerais e uma como fertilizante mineral misto. As análises foram feitas utilizando a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) para a determinação e quantificação dos elementos cálcio e magnésio, classificados como macronutrientes secundários, e dos elementos boro, cobre, ferro, manganês, molibdênio, níquel e zinco, classificados como micronutrientes. Os resultados obtidos foram comparados com os valores expostos na Instrução Normativa Nº 61, de 8 de julho de 2020 e Instrução Normativa Nº 39, de 8 de agosto de 2018, que se referem a fertilizantes orgânicos e minerais, respectivamente. A amostra A (organomineral) apresentou o teor de níquel inferior ao valor mínimo estabelecido pela legislação, no entanto, os demais nutrientes apresentaram resultados satisfatórios. A amostra B (organomineral) gerou resultados abaixo dos limites mínimos para ferro, magnésio e níquel. Já a amostra C, apresentou apenas o níquel como elemento com concentração insatisfatória. No entanto, seria necessária uma investigação mais detalhada para estes elementos específicos que apresentaram valores fora do padrão, como uma nova análise das amostras, bem como uma análise de produtos de lotes diferentes ou a utilização de uma outra técnica para comparação de resultados. De modo geral, as amostras apresentaram resultados que atendem aos parâmetros da legislação vigente para a maioria dos elementos analisados.

Palavras-chave: Fertilizantes; Nutrientes; Análise.

ABSTRACT

Fertilizers are products provided with nutrients, of organic origin or not, and their function is to replace one or more nutrients for plants. They are of fundamental importance for agriculture, since, in cases where the soil does not have the necessary nutrients, the plants have their development and healthy growth directly affected. In this work, three samples of fertilizers sold in Fortaleza (CE) were analyzed, two of them classified as organo-mineral fertilizers and one as mixed mineral fertilizer. The analyses were performed using optical emission spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-OES) for the determination and quantification of the elements calcium and magnesium, classified as secondary macronutrients, and of the elements boron, copper, iron, manganese, molybdenum, nickel and zinc, classified as micronutrients. The results obtained were compared with the values set out in Normative Instruction No 61, of July 8, 2020 and Normative Instruction No 39, of August 8, 2018, which refer to organic and mineral fertilizers, respectively. Sample A (organomineral) presented the nickel content lower than the minimum value established by the legislation, however, the other nutrients showed satisfactory results. Sample B (organo-mineral) generated results below the minimum limits for iron, magnesium, and nickel. Sample C showed only nickel as an element with unsatisfactory concentration. However, a more detailed investigation for these specific elements that presented values outside the standard would be necessary, such as a new analysis of the samples, as well as an analysis of products from different lots or the use of another technique to compare results. In general, the samples presented results that meet the parameters of the current legislation for most of the elements analyzed.

Keywords: Fertilizers; Nutrients; Analyze.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Representação da Lei do Mínimo de Liebig.....	17
Figura 2- Elementos da tabela periódica que podem ser detectados por ICP-OES..	26
Figura 3- Representação do sistema de introdução da amostra no ICP-OES.....	27
Figura 4- Bomba peristáltica, tubos capilares, nebulizador e câmara de nebulização.....	28
Figura 5- Representação de uma tocha de ICP-OES.....	29
Figura 6- Tocha de ICP-OES.....	29
Figura 7- Representação dos eixos radial (esquerda) e axial (direita).....	30
Figura 8- Tubos com as amostras para serem digeridas.....	32
Figura 9- Forno micro-ondas.....	33
Figura 10- ICP-OES.....	33

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1- Consumo brasileiro de fertilizantes.....	19
Gráfico 2- Relação entre produção, consumo e importação de fertilizantes no Brasil.....	19
Gráfico 3- Comparação entre os resultados obtidos na amostra A e os valores estabelecidos pela legislação.....	35
Gráfico 4- Comparação entre os resultados obtidos na amostra B e os valores estabelecidos pela legislação.....	36
Gráfico 5- Comparação entre os resultados obtidos na amostra C e os valores estabelecidos pela legislação.....	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Consumo mundial de fertilizantes.....	20
Tabela 2- Identificação, classificação, estado físico e via de aplicação das amostras.....	31
Tabela 3- Parâmetros e condições do ICP-OES.....	34
Tabela 4- Resultados obtidos.....	34

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	15
2.1 Objetivos gerais.....	15
2.2 Objetivos específicos	15
3. REFERENCIAL TEÓRICO	16
3.1 História do fertilizante.....	16
3.2 Fertilizantes no Brasil.....	17
3.3 Definição de fertilizante.....	21
3.3.1 Importância dos nutrientes.....	22
3.4 Classificação dos fertilizantes.....	23
3.5 Legislação.....	25
3.6 Determinação elementar por ICP-OES.....	25
4. METODOLOGIA	35
4.1 Amostras.....	31
4.2 Preparo de amostras.....	32
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
6. CONCLUSÃO	38
Referências	39

1. INTRODUÇÃO

Diante do constante crescimento populacional ao longo do tempo, a produção agrícola vem sendo intensificada, visto que há necessidade de se produzir mais alimentos em menor área. Consoante a isso, faz-se necessário a reposição de nutrientes ao solo, visto que estes são extraídos pelas plantas e podem esgotar-se. Desse modo, os fertilizantes são utilizados para contornar tal situação e melhorar a produtividade agrícola (CAMARGO,2012). O fertilizante pode ser definido como “a substância mineral ou orgânica, natural ou sintética, fornecedora de um ou mais nutrientes vegetais” (Brasil, Lei 6894, Distrito Federal, 1980).

Do ponto de vista químico, os fertilizantes podem ser classificados como orgânicos, cuja composição possui compostos ricos em carbono; minerais, constituídos de compostos inorgânicos (sem carbono) e organominerais, que resulta da mistura dos dois anteriores (ALCARDE *et al.*, 1998). No entanto, embora existam estas diferenças, todos devem conter os nutrientes necessários para o crescimento das plantas (REETZ, 2017).

Dito isso e perante a importância dos fertilizantes para a agricultura, é fundamental que se conheça sua composição química para uma eficiente suplementação do solo e um bom crescimento das plantações. Nesse contexto, a Instrução Normativa Nº 61, de 8 de julho de 2020 determina garantias mínimas para a quantidade de macronutrientes secundários, que correspondem a enxofre (S), cálcio (Ca) e magnésio (Mg); e micronutrientes, sendo eles boro (B), ferro (Fe), manganês (Mn), zinco (Zn), cobre (Cu), molibdênio (Mo), cloro (Cl) e níquel (Ni) para os fertilizantes de natureza orgânica. Ainda nesse âmbito, há também a Instrução Normativa Nº 39, de 8 de agosto de 2018 (artigo 9º) que define os valores mínimos desses micronutrientes e macronutrientes secundários para fertilizantes minerais.

Para a elaboração deste trabalho, foram analisadas três amostras, sendo duas delas fertilizantes organominerais, e uma, fertilizante mineral misto. As análises foram realizadas no Laboratório de Química Instrumental do Nutec (Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará). Desse modo, o objetivo deste trabalho foi determinar qualitativa e quantitativamente os micronutrientes e macronutrientes presentes nos fertilizantes, seguindo as Instruções Normativas mencionadas anteriormente.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Analisar três amostras de fertilizantes, das quais duas são organominerais, e uma mineral misto, e comparar os resultados obtidos com os parâmetros exigidos pela legislação.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar e quantificar os macronutrientes secundários cálcio e magnésio; e os micronutrientes boro, cobre, ferro, manganês, molibdênio, zinco e níquel, presentes nos fertilizantes através da técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP- OES).
- Comparar os resultados obtidos com as garantias mínimas exigidas nas Instruções Normativas Nº 61, de de 8 de julho de 2020 e Nº 39, de 8 de agosto de 2018.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 HISTÓRIA DO FERTILIZANTE

Desde o período neolítico, estercos e cinzas já eram utilizados pelos homens como espécies de fertilizantes. Segundo Dias (2005), cerca de 8 mil a.C, na região do Rio Amarelo, na China, já se produziam adubos, utilizando resíduo vegetal ou animal, húmus dos rios e esterco humano.

Dias (2005) comenta ainda, que os índios da região dos Andes também se mostraram habilidosos com técnicas de fertilização, visto que já utilizavam em seus plantios um material com abundância de fosfato de cálcio, uréia e sulfato de sódio e potássio, proveniente de misturas de fezes e restos de aves marinhas.

Todavia, foi durante a idade média que o uso de fertilizantes passou a ser comercializado, na região conhecida como Flandres, que hoje compreende a França, Holanda e Bélgica (QUARTUCCI, 2008). O primeiro fertilizante produzido através de processos químicos data do século XIX, e eram obtidos a partir do tratamento de ossos com ácido sulfúrico (RUSSEL; WILLIAMS, 1977).

Nesse contexto, o químico alemão Justus Von Liebig, por volta de 1840 desenvolveu a Lei do Mínimo, a qual afirma que a capacidade produtiva agrícola é proporcional ao nutriente mais escasso, denominado nutriente limitante, e que se essa insuficiência for recuperada, a produtividade aumentará até que se tenha um novo nutriente em deficiência. Esta lei, de modo habitual, é representada conforme a figura (1), onde cada tábua do barril representa um nutriente fundamental para o desenvolvimento agrícola (REETZ, 2017).

Figura 1. Representação da Lei do Mínimo de Liebig.



Fonte: Reetz (2017)

Com a crescente demanda pelo uso de fertilizantes foi instalada na Inglaterra a primeira indústria de fertilizantes, no ano de 1843, com a produção de superfosfato (QUARTUCCI, 2007).

Dessa forma, à medida que o tempo foi passando, o mercado de fertilizantes conseguiu se ampliar e passou a desenvolver novos compostos e, perante isso, este ramo industrial consolidou-se de tal modo, que nos dias atuais é um dos setores que mais crescem em escala mundial.

3.2 FERTILIZANTES NO BRASIL

Em território brasileiro, os primeiros fertilizantes chegaram por volta de 1895, na região de Campinas, onde a produção de café dominava a agricultura da época (DIAS, 2005).

Com o passar das décadas, por volta de 1940, surgiram as primeiras indústrias de fertilizantes no Brasil, as quais tinham como base de sua produção a mistura NPK (nitrogênio, fósforo e potássio), instaladas nas regiões de Cubatão (SP) e Rio Grande (RS) (DIAS; FERNANDES, 2006). Todavia, no ano de 1960, os fertilizantes eram utilizados em apenas 30% das áreas cultivadas, com uma média que não ultrapassava 18 quilos por hectare. Perante esta situação, 14 empresas se uniram e fundaram a

Associação Nacional para Difusão de Adubos (Anda) que, após sua criação, logo se empenhou em mostrar os resultados trazidos pelo uso dos fertilizantes (ANDA, 2022).

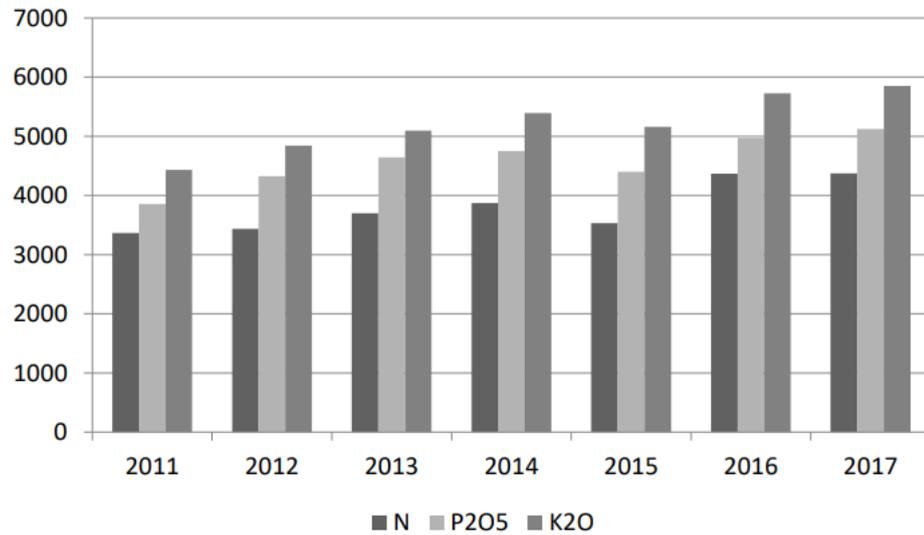
Em 1971, a indústria de fertilizantes nitrogenados foi estabelecida a partir da fundação de uma fábrica que produzia ureia e amônia, através do uso de gás natural como matéria-prima. Daí em diante, o consumo de fertilizantes passou a ter um importante aumento. Todavia, os custos das importações necessárias eram crescentes. Diante desta situação, implementou-se o 1º Programa Nacional de Fertilizantes e Calcário Agrícola (PNFCA) que esteve em prática entre os anos de 1974 e 1980, e tinha como objetivo o avanço do setor industrial de fertilizantes. A partir de então, a produção interna de insumos para os fertilizantes foi amplamente estimulada e complexos industriais com este fim, passaram a ser instalados no país (DIAS; FERNANDES, 2006).

Com a criação do 1º Programa Nacional de Fertilizantes e Calcário Agrícola (PNFCA) e do 2º Plano Nacional de Fertilizantes (PNF) que vigorou de 1987 a 1995, foram apoiados diversos projetos no que tange ao setor industrial de fertilizantes, além da instalação de novas unidades fabris. O investimento no segundo PNF chegou a US\$ 1 bilhão. Levando em conta estes dois planos, o valor total investido chegou a US\$ 3,5 bilhões (LIMA, 2007).

Segundo Loureiro (2019), existem no Brasil dois tipos de indústrias de fertilizantes, as mineradoras/produtoras de matérias-primas e de produtos intermediários e as misturadoras, que produzem NPK.

Em comparação a outros países, o Brasil é o quarto maior consumidor de fertilizantes do mundo. Isto representava, em 2009, um valor de 6% do consumo do mercado mundial. Entretanto, apesar do consumo alto, a utilização de fertilizantes por hectare ainda é baixa, se for comparada a outros países como Europa e China (DA COSTA; SILVA, 2012). O gráfico 1 representa o consumo brasileiro de fertilizantes, de 2011 a 2017.

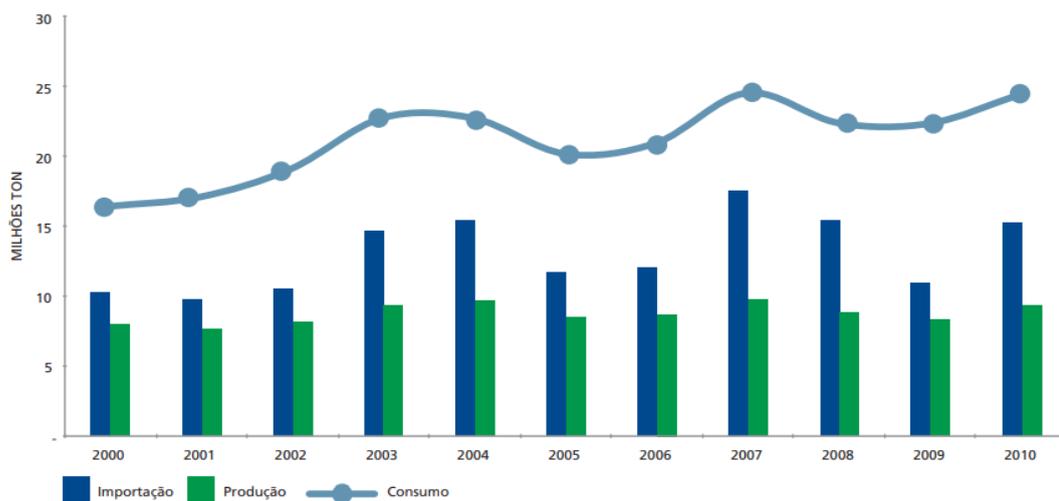
Gráfico 1. Consumo de fertilizantes no Brasil.



Fonte: Teixeira (2020)

De acordo com o Gráfico 1, a demanda por fertilizantes se apresenta crescente, porém a produção interna de insumos não consegue acompanhar o mesmo ritmo, resultando em um desequilíbrio entre oferta e demanda (DA COSTA; SILVA, 2012). O gráfico 2 representa uma relação entre produção, consumo e importação de fertilizantes no Brasil, dos anos 2000 à 2010.

Gráfico 2. Relação entre produção, consumo e importação de fertilizantes no Brasil.



Fonte: ANDA (2022)

Com base nos dados fornecidos pelo gráfico 2, observa-se um aumento de 50% do consumo, 17% da produção e 48% das importações, em comparação ao ano 2000. Tem-se também que, no ano de 2010 o total de fertilizantes formulados no Brasil chegou a 24 milhões de toneladas, dentre estes, 15 milhões de toneladas foram importadas e 9 milhões produzidas internamente. É possível perceber também que, a porcentagem de importações se manteve relativamente constante (por volta de 60%) em relação ao consumo (DA COSTA; SILVA, 2012).

Segundo Castro *et al.* (2020), no ano de 2014, o consumo de fertilizantes do tipo NPK pelo Brasil, lhe concedeu a quarta colocação no ranking mundial de consumo desse tipo de fertilizante. Todavia, o país encontrou-se em uma colocação superior, quando em comparação ao consumo de fósforo de potássio. Estes valores estão expressos na tabela 1.

Tabela 1. Consumo mundial de fertilizantes em 2014.

Posição	NPK	Participação (%)	Nitrogênio (%)	Participação (%)	Fósforo	Participação (%)	Potássio	Participação (%)
1ª	China	28	China	30	China	28	China	23
2ª	Índia	14	Índia	15	Índia	14	Brasil	17
3ª	EUA	11	EUA	11	Brasil	11	EUA	14
4ª	Brasil	8	Brasil	4	EUA	10	Índia	8
5ª	Indonésia	3	Paquistão	3	Paquistão	2	Indonésia	5
Milhões de toneladas de nutrientes		183,7		109,7		32,6		41,4
Participação do Brasil (%)								
Consumo		8		4		14		14
Produção		2		1		4		1

Fonte: IFA (2016)

3.3 DEFINIÇÃO DE FERTILIZANTE

De acordo com a Lei Nº 6894, de 16 de dezembro de 1980, "fertilizante é uma substância mineral ou orgânica, natural ou sintética, fornecedora de um ou mais nutrientes vegetais". Dito isso, tem-se que o fertilizante é o fator primordial para o aumento da produtividade agrícola, bem como, é essencial para o desenvolvimento de emprego, novas tecnologias e renda. Dessarte, o ramo industrial de fertilizantes colabora de forma categórica para a fixação do homem no campo (QUARTUCCI, 2007).

Tem-se que o uso de fertilizantes também auxilia na redução da degradação química, física e biológica do solo, visto que, as plantas que recebem nutrientes na quantidade adequada, manifestam um melhor desenvolvimento, bem como um sistema radicular mais desenvolvido, promovendo uma maior concentração das partículas do solo. Além do mais, a aeração do solo como também a infiltração da água são fatores aprimorados, em virtude de que a maior quantidade de raízes e resíduos vegetais que voltam ao solo, influenciam diretamente na matéria orgânica, aumentando-a. Desse modo, a perda de solo pela chuva ou vento conhecida como erosão, é reduzida, evitando o assoreamento dos rios e, conseqüentemente, os danos ambientais (CAMARGO, 2012).

De modo geral, há 14 elementos minerais que são essenciais ao desenvolvimento agrícola e são fornecidos às plantas naturalmente pelo próprio solo ou através do uso de fertilizantes. Estes elementos são divididos em macronutrientes primários, macronutrientes secundários e micronutrientes. Os macronutrientes primários são Nitrogênio (N), Fósforo (P) e Potássio (K), e são utilizados pelas plantas em quantidades elevadas. Os macronutrientes secundários são Enxofre (S), Cálcio (Ca) e Magnésio (Mg) e, em comparação aos macronutrientes primários, são requeridos pelas plantas em quantidades menores, entretanto, este fato não significa que são nutrientes menos essenciais ao desenvolvimento agrícola. No que tange aos micronutrientes, são eles: Ferro (Fe), Zinco (Zn), Cobre, (Cu), Manganês (Mn), Molibdênio (Mo), Cloro (Cl), Boro (B), Níquel (Ni), Cobalto (Co) e Silício (Si), e assim como os macronutrientes secundários, são exigidos em quantidades menores. Vale ressaltar que o Cobalto (Co) e o Silício (Si) não são necessários para todas as espécies de plantas (REETZ, 2017).

3.3.1 IMPORTÂNCIA DOS NUTRIENTES

No grupo dos macronutrientes primários tem-se o nitrogênio, com sua participação na composição dos aminoácidos e, conseqüentemente, se faz presente nas proteínas e enzimas, além de ser encontrado nos ácidos nucleicos (DNA e RNA). O nitrogênio também faz parte do núcleo tetrapirrólico da clorofila, de coenzimas, e de vitaminas . Sua ausência extrema pode acarretar na diminuição ou na paralisação do crescimento das plantas (LAPIDO, MELAMED, NETO, 2009 BUENO E GASPAROTTO, 1999).

O fósforo desempenha nas plantas, um papel fundamental na fotossíntese, pois atua diretamente nas ligações químicas, transferindo energia. Atua também de forma essencial no metabolismo de açúcares e amido, que são importantes no processo de divisão celular e crescimento. Além disso, é ao redor de átomos de fósforo que o material genético (DNA e RNA) é formado. No que diz respeito à sua deficiência nas plantas, esta afeta diretamente a produção, pois as folhas adquirem áreas roxo-amarronzadas, podendo haver necrose. Em relação aos frutos, há a possibilidade de redução da quantidade, bem como de sua firmeza, podendo também aumentar a espessura da casca e produzir um miolo oco (REETZ, 2017; RAMOS, 2020).

O potássio na agricultura, ajusta o fluxo de água e também de outros materiais nas plantas, através das membranas celulares, e também regulariza vários processos químicos. Tendo em vista que o potássio é um controlador do balanço iônico das cargas elétricas, é de fundamental importância na absorção de nutrientes e de água. Atua também no controle de estômatos, na ativação de enzimas, bem como na síntese proteica . Quando há uma deficiência deste nutriente, há o retardo do crescimento da planta, assim como a diminuição do tamanho de seus frutos (REETZ, 2017; RAMOS, 2020).

Partindo para os macronutrientes secundários, tem-se o magnésio, que se destaca por ser essencial para a transferência de fosfato em várias enzimas, e também por ser um dos constituintes da clorofila. Está envolvido também, na respiração celular, bem como na síntese do material genético e na fotossíntese. Como efeito da carência deste elemento, pode ser citada a coloração amarelada que aparece entre as nervuras das folhas (TAIZ *et al.*, 2017).

Em relação ao cálcio, este atua de forma fundamental nas paredes celulares das plantas e sua deficiência é caracterizada principalmente pela alteração da consistência dos frutos (SILVA *et al.*, 2006; REETZ, 2017).

No que diz respeito ao enxofre, sua importância está relacionada à produção de proteínas, visto que este nutriente compõe aminoácidos importantes, tais como a cisteína, cistina e metionina. Portanto, as maiores concentrações de enxofre nas plantas encontram-se nas proteínas (MENDES, 2007).

Agora, partindo para os micronutrientes (ferro, zinco, cobre, manganês, molibdênio, cloro, boro, níquel, cobalto e silício), são requeridos em quantidades bem pequenas pelas plantas, todavia, ainda assim são essenciais para o seu desenvolvimento saudável. O boro participa do transporte de açúcares, da síntese de RNA, bem como das membranas e paredes celulares. O cobre atua principalmente em reações enzimáticas. Já o ferro, além de estar envolvido em reações enzimáticas, participa da produção proteica e clorofila. O manganês aparece como ativador de enzimas e também atua na fotossíntese. O zinco tem como função a constituição ou a ativação de enzimas. O molibdênio auxilia na utilização eficiente do nitrogênio pelas plantas e atua como cofator nas enzimas nitrogenase, redutase do nitrato e oxidase do sulfeto. O Cobalto também se mostra importante na fixação do nitrogênio. Já o cloro tem como função regular a osmose e o balanceamento de íons, visto que possui bastante mobilidade. O silício por sua vez, atua nas plantas de modo a fornecê-las maior tolerância à salinidade do solo, bem como a menor disponibilidade de água; diminui a absorção de elementos tóxicos e também atua na proteção contra pragas, visto que melhora a disponibilidade de nutrientes que afetam a resistência das plantas. Já o níquel é importante pois é um constituinte da enzima hidrogenase, atuando diretamente no metabolismo das plantas (LIMA FILHO, 2020; SOUZA, 2019 LANNA *et al.*, 2021; RODAK, 2022).

3.4 CLASSIFICAÇÃO DOS FERTILIZANTES

Segundo Alcarde *et al.* (1998), os fertilizantes podem ser classificados tanto do ponto de vista químico, como físico. Sob a perspectiva química, há três grandes grupos de classificação dos fertilizantes, são eles: orgânicos, cuja composição se dá por compostos que possuem carbono em sua composição; minerais, constituídos por

compostos sem a presença de carbono; e organominerais, cuja composição é resultado da mistura dos dois anteriores, tendo essa mistura o objetivo de melhorar a formulação dos fertilizantes orgânicos. Já do ponto de vista físico, podem ser classificados como sólidos, fluidos ou gasosos.

Silva (2019) comenta que os fertilizantes minerais apresentam como maior benefício o fato de possuir concentrações elevadas de nutrientes na forma solúvel, o que facilita sua absorção pelas plantas. Entretanto, o fato de suas fontes de produção não serem renováveis apresenta-se como desvantagem.

A Instrução Normativa Nº 25, de 23 de julho de 2009 foi atualizada para a Nº 61, de 8 de julho de 2020 e classifica os fertilizantes orgânicos, sejam eles simples, compostos, mistos ou organominerais, em diferentes classes de acordo com os insumos utilizados em sua produção. São elas:

Classe "A": fertilizante orgânico que, em sua produção, utiliza matéria-prima de origem vegetal, animal ou de processamentos da agroindústria, onde não sejam utilizados no processo, metais pesados tóxicos, elementos ou compostos orgânicos sintéticos potencialmente tóxicos, resultando em produto de utilização segura na agricultura; Classe "B": fertilizante orgânico que, em sua produção, utiliza matéria-prima oriunda de processamento da atividade industrial ou da agroindústria, onde, metais pesados tóxicos, elementos ou compostos orgânicos sintéticos potencialmente tóxicos são utilizados no processo, resultando em produto de utilização segura na agricultura; Classe "C": fertilizante orgânico que, em sua produção, utiliza qualquer quantidade de matéria-prima oriunda de lixo domiciliar, resultando em produto de utilização segura na agricultura; e Classe "D": fertilizante orgânico que, em sua produção, utiliza qualquer quantidade de matéria-prima oriunda do tratamento de despejos sanitários, resultando em produto de utilização segura na agricultura.

Sobre as características químicas que qualificam os fertilizantes, há o número de nutrientes, que diz respeito à quantidade numérica de macronutrientes primários, secundários e micronutrientes que podem estar presentes em um fertilizante. Devido o fato de que normalmente, há a necessidade de reposição de mais de um nutriente no solo, usualmente utiliza-se fertilizantes compostos, contendo principalmente nitrogênio, fósforo e potássio. Ainda neste contexto, há a forma química como os nutrientes estão dispostos nos fertilizantes. Por exemplo, o nitrogênio pode ser encontrado nos fertilizantes sob a forma do íon amônio (NH_4^+) e na forma do grupamento amino (NH_2). Já o fósforo pode se apresentar nas formas de

ortofosfato (PO_4^{3-}) e em compostos como monocálcico ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$), por exemplo. Há também como característica química, a concentração em que os nutrientes se encontram nos fertilizantes, visto que a alta concentração de nutrientes faz com que o fertilizante se torne mais vantajoso no que diz respeito ao seu transporte e armazenamento (ALCARDE *et al.*, 1998).

Ainda nesse aspecto de qualificação dos fertilizantes, tem-se as características físico-químicas, como solubilidade, higroscopicidade, que diz respeito à propensão dos materiais de absorver umidade; empedramento e também o índice salino, que se refere ao fato da salinidade presente no fertilizante aumentar a pressão osmótica da solução do solo (ALCARDE *et al.*, 1998).

3.5 LEGISLAÇÃO

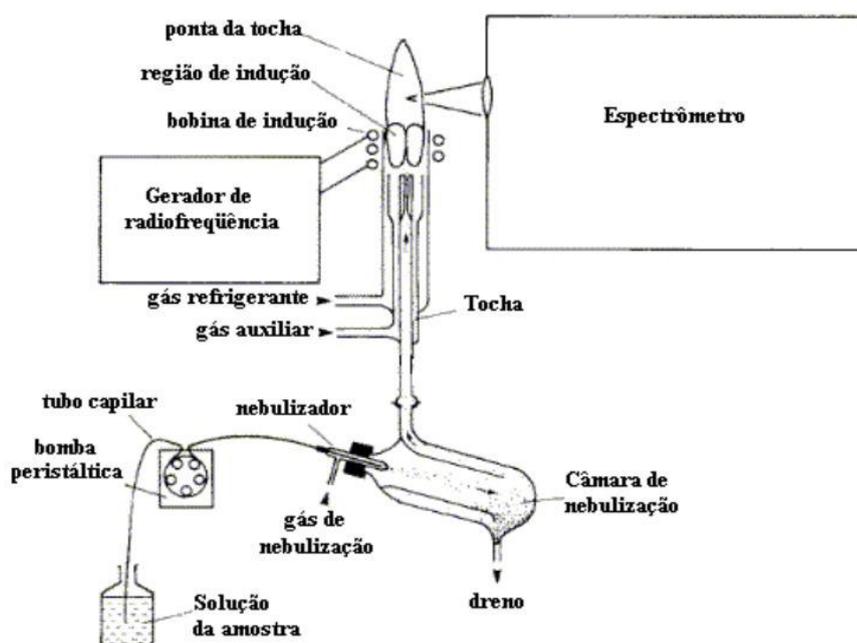
No tocante à fiscalização sobre o ramo dos fertilizantes, tem-se que o órgão responsável é o Departamento de Fiscalização de Insumos Agrícolas (DFIA/SDA) do Ministério da Agricultura. A principal lei que rege este setor é a Lei nº 6.894, de 16/12/1980, alterada pela Lei 12.890/2013, que propõe a inspeção e a fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes. Neste contexto, há também algumas instruções normativas que estabelecem, de modo geral, regras sobre exigências, definições, bem como especificações e garantias acerca destes produtos. Alguns exemplos destas, são a Instrução Normativa Nº 39, de 8 de agosto de 2018 que define regras sobre definições, exigências, especificações e garantias sobre os fertilizantes minerais. De modo semelhante a esta, há a Instrução Normativa Nº 25, de 23 de julho de 2009 que foi atualizada para a Nº 61, de 8 de julho de 2020, que diz respeito aos fertilizantes orgânicos. Nesta atualização houve algumas mudanças como a classificação dos fertilizantes orgânicos, bem como o aumento dos valores mínimos estabelecidos para os nutrientes; tem-se também a Instrução Normativa Nº 24, de 20 de junho de 2007 que “reconhece os métodos analíticos para determinação de metais pesados tóxicos em fertilizantes, corretivos agrícolas, condicionadores de solo e substratos para plantas” (MAPA, 2017).

átomos e íons; ameniza as interferências de ionização. Outro fator importante para a escolha do seu uso, é o custo benefício, que é inferior a outros gases nobres (KRUG *et al.*, 2001; DONATO, 2011).

Para que a amostra seja levada ao equipamento (ICP-OES) e introduzida no plasma, é necessário que esta passe por alguns procedimentos. Primeiramente, a amostra deve passar por um processo de digestão ácida, utilizando agentes oxidantes como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ácidos minerais, como o ácido nítrico (H_3NO_2) e levada ao forno microondas. Este processo objetiva a eliminação da matéria orgânica da amostra, facilitando a identificação dos elementos em solução (SILVA, 2012).

Feito isso, a amostra digerida é levada ao equipamento (ICP-OES) e, com o auxílio de uma bomba peristáltica, através de um tubo capilar, é sugada ao nebulizador, onde a amostra será convertida em um fino aerossol que, na câmara de nebulização, terá suas partículas maiores descartadas, desse modo, apenas as partículas com tamanho inferior a $20\ \mu m$ serão direcionadas ao plasma. Após isso, a amostra é inserida no plasma (PETRY, 2005). O esquema com o trajeto da amostra está representado na figura 3.

Figura 3. Representação do sistema de introdução da amostra ao ICP-OES.



Fonte: Petry, 2005

Na figura 4 é possível ver a bomba peristáltica, os tubos capilares, bem como o nebulizador e a câmara de nebulização.

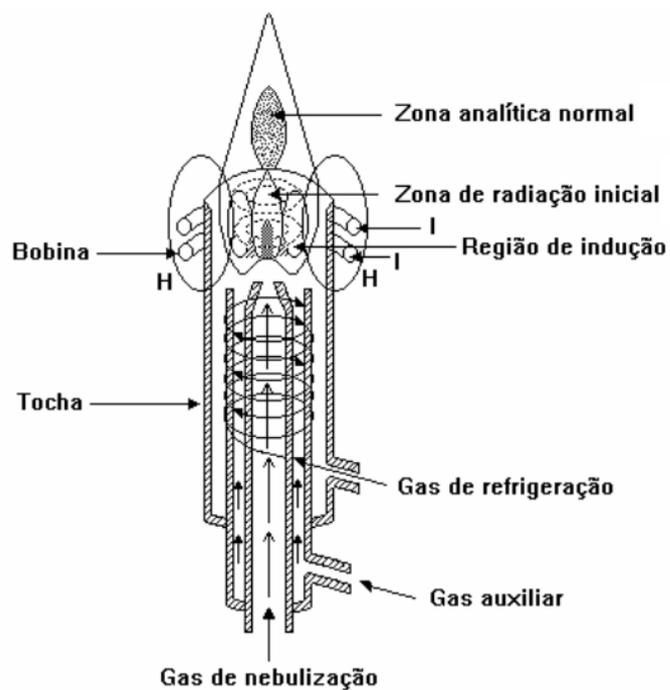
Figura 4. Bomba peristáltica, tubos capilares, nebulizador e câmara de nebulização.



Fonte: Autor.

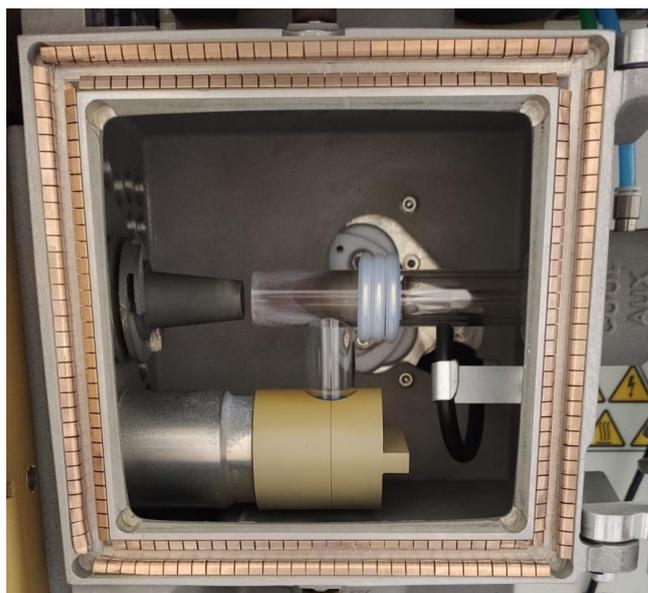
O plasma é produzido na tocha, que é formada por três tubos concêntricos de quartzo, a seção interna, onde o aerossol da amostra é inserido no plasma; a seção intermediária, onde entra o gás auxiliar que estabiliza o plasma; e a seção externa, onde o argônio é introduzido para a formação do plasma (PETRY, 2005). A figura 5 mostra a conformação da tocha esquematicamente e a figura 6 mostra uma imagem da tocha.

Figura 5. Representação de uma tocha de ICP.



Fonte: Petry, 2005

Figura 6. Tocha de ICP.

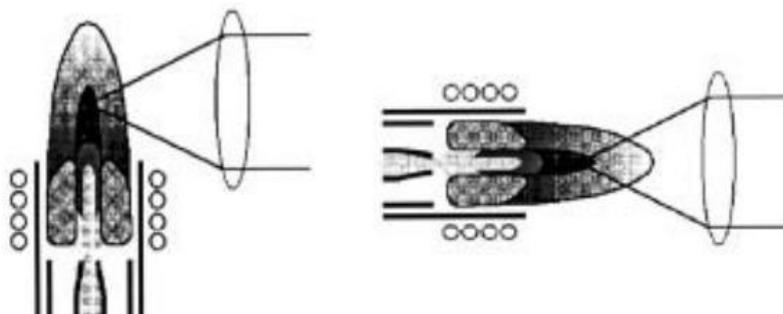


Fonte: Autor.

Após chegar ao plasma, a amostra sofre dessolvatação, seguida pela vaporização, dissociação, atomização, sendo alguns desses átomos formado, ionizados, após isso ocorre a excitação, e por fim, a emissão de radiação eletromagnética (SILVA, 2012).

Tendo em vista a emissão de radiação, esta possui duas possibilidades de configuração para sua medição, são elas axial e radial. Tem-se que na configuração axial, observa-se o plasma ao longo do canal central, e se apresenta como sendo mais sensível e com melhores limites de detecção, todavia, não é a mais indicada para amostras complexas, visto que apresenta uma razão sinal/ruído elevada; já na configuração radial somente a parte da radiação é focalizada, formando ângulo perpendicular com o canal central. Esta última apresenta-se como a mais indicada em casos de altas concentrações de elementos, por ter um desempenho superior em amostras mais complexas (RIBEIRO, 2015). A figura 7 representa estas duas conformações.

Figura 7. Representação dos eixos radial (esquerda) e axial (direita).



Fonte: Perkin Elmer, 2008

Ao final de todo esse procedimento, os fótons da amostra chegam ao sistema óptico e, em seguida são direcionados ao detector, que irá converter a energia luminosa em sinal elétrico, que por fim, será lido e traduzido pelos softwares capacitados para tal (FERREIRA, 2015).

4. METODOLOGIA

Foram determinados e quantificados os elementos cálcio e magnésio do grupo dos macronutrientes secundários e, boro, cobre, ferro, manganês, molibdênio, zinco e níquel do grupo dos micronutrientes, de três amostras de fertilizantes comercializadas na cidade de Fortaleza (CE), utilizando espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

As análises foram executadas no Laboratório de Química Instrumental (LQI) do Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará (Nuteq), onde são diariamente, realizadas análises de agrotóxicos, bem como análises de metais em amostras diversas, incluindo alimentos, água e fertilizantes. O passo a passo de toda a metodologia foi feito baseando-se no POT 76-LQI/LEA, 2019 que trata da determinação de metais por ICP-OES.

4.1 AMOSTRAS

As amostras foram obtidas em um único estabelecimento de Fortaleza devido à variedade de marcas e tipos de fertilizantes encontrados no local. Informações como identificação e caracterização das amostras quanto às suas classificações, estado físicos e via de aplicação estão dispostas na tabela 2.

Tabela 2. Identificação, classificação, estado físico e via de aplicação das amostras.

Amostras	Classificação	Aspecto físico	Via de aplicação
A	Organomineral	Fluido	Foliar
B	Organomineral	Fluido	Solo e foliar
C	Mineral misto	Pó	Solo e foliar

Fonte: Autor.

4.2 PREPARO DE AMOSTRAS

Todas as vidrarias utilizadas foram previamente limpas com solução de ácido nítrico (HNO_3) 10%, na qual permaneceram por cerca de 48 horas.

Pesou-se 0,5g da amostra em um tubo TFM vessel. Em seguida, na capela com o exaustor ligado, foi adicionado 7ml de ácido nítrico 65% e 1 ml de peróxido de hidrogênio 30%. Feito isso, os tubos foram fechados e levados ao forno micro-ondas, e lá permaneceram por 40 minutos a uma temperatura de 200°C. Decorrido esse tempo, os tubos foram retirados do forno e ficaram à temperatura ambiente durante 15 minutos para esfriarem. Logo após isso, as amostras digeridas foram transferidas para tubos de Falcon de 50 ml. Completou-se os 50 ml dos tubos com água deionizada. As amostras foram mantidas sob refrigeração até que fossem conduzidas à análise no ICP-OES.

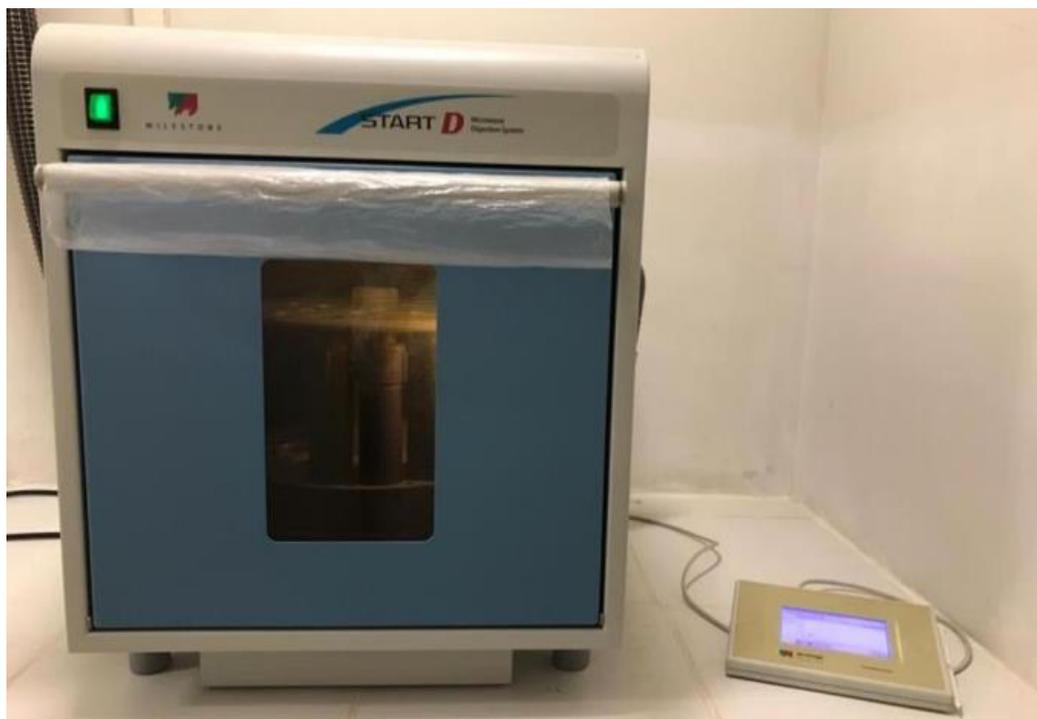
A figura 8 mostra os tubos TFM vessel utilizados no processo de digestão das amostras. Já a figura 9 mostra o forno micro-ondas utilizado no processo. O equipamento de ICP-OES está apresentado na figura 10.

Figura 8. Tubos com as amostras para serem digeridas.



Fonte: Alencar (2021)

Figura 9. Forno micro-ondas.



Fonte: Alencar (2021)

Figura 10. ICP-OES



Fonte: Autor.

Na tabela 3 estão presentes as condições e parâmetros de funcionamento do ICP-OES.

Tabela 3. Parâmetros e condições de funcionamento do ICP-OES.

Parâmetro	Condição
Replicatas	3
Introdução da amostra	Nebulizador
Visão do plasma	Axial
Potência de rádio frequência	1150W
Vazão de argônio principal	12L/min
Vazão de argônio auxiliar	0,5L/min
Vazão do gás de nebulização	0,45L/min

Fonte: POT 76-LQI/LEA (2019)

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 4 apresenta os resultados obtidos na análise das três amostras, das quais A e B são fertilizantes organominerais e C é classificada como mineral misto.

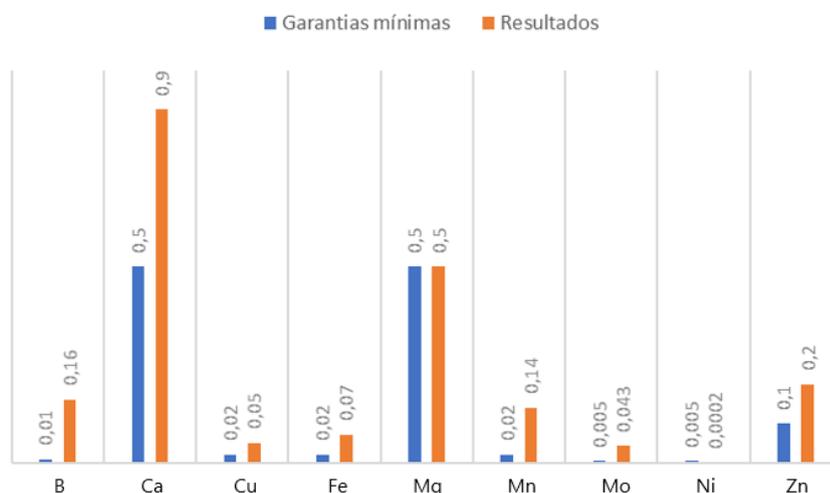
Tabela 4. Resultados obtidos nas amostras dos fertilizantes em estudo.

Elementos	A(%)	B(%)	C(%)
B	0,16	0,41	0,1
Ca	0,9	1	1,5
Cu	0,05	0,14	0,1
Fe	0,07	0,01	0,4
Mg	0,4	0,3	2
Mn	0,14	0,98	0,9
Mo	0,043	0,096	0,02
Ni	0,0002	0,0006	0,001
Zn	0,2	0,5	0,3

Fonte: Autor.

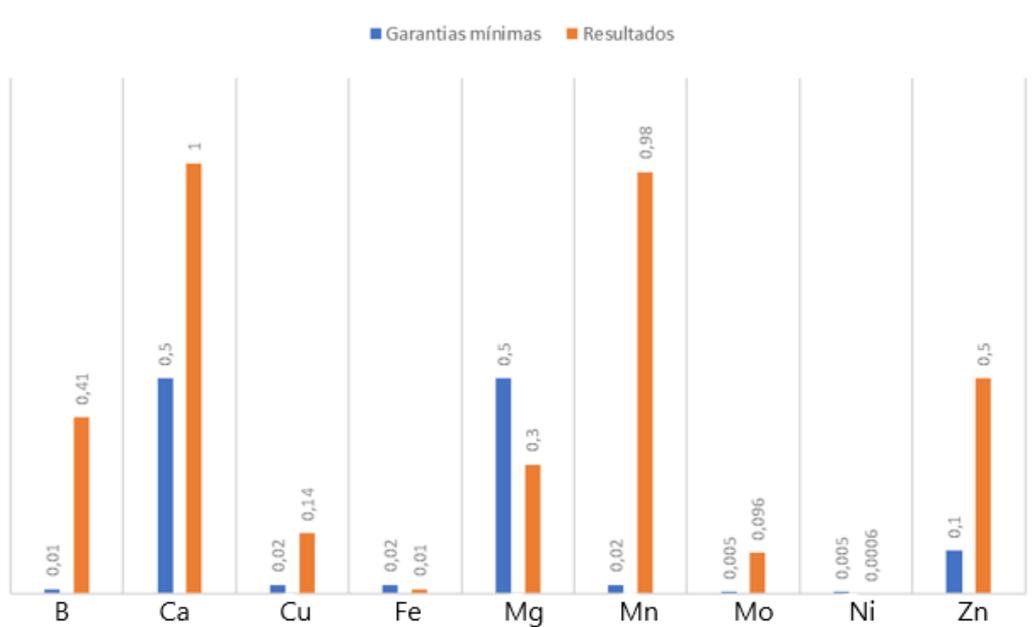
Os gráficos 3, 4 e 5 mostram uma comparação entre os resultados obtidos na análise das amostras A, B e C, respectivamente, e os valores exigidos pela legislação.

Gráfico 3. Comparação entre os resultados obtidos em porcentagem na amostra A e os valores em porcentagem estabelecidos pela Instrução Normativa Nº 61, de de 8 de julho de 2020.



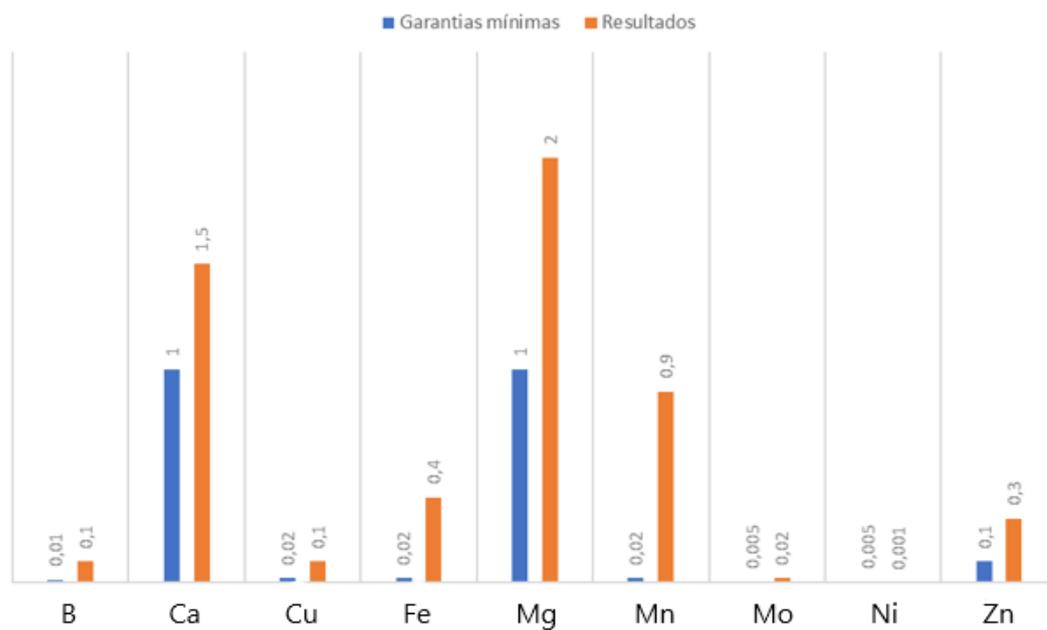
Fonte: Autor

Gráfico 4. Comparação entre os resultados obtidos em porcentagem na amostra B e os valores estabelecidos em porcentagem pela Instrução Normativa Nº 61, de de 8 de julho de 2020.



Fonte: Autor.

Gráfico 5. Comparação entre os resultados obtidos em porcentagem na amostra C e os valores estabelecidos em porcentagem pela Instrução Normativa Nº 39, de 8 de agosto de 2018.



Fonte: Autor.

Ao analisar os gráficos, é notório que o teor de alguns nutrientes estão abaixo dos valores mínimos exigidos pela legislação, como é o caso do níquel, que se manteve abaixo do permitido nas análises das três amostras. Na amostra A, o teor do níquel está 96% abaixo do valor mínimo exigido. Em relação à amostra B, os teores de ferro e magnésio também não atendem aos valores mínimos exigidos, estando o ferro, o magnésio e o níquel, abaixo do permitido 50%, 40% e 88%, respectivamente. Já na amostra C, apenas o níquel apresentou um valor não satisfatório, se mantendo 80% abaixo do valor exigido, porém, está na faixa de valores encontrados por Gonçalves (2009), cujo teor variou entre $1 \times 10^{-6} \pm 0,1164\%$. O fato de os valores obtidos para o níquel terem se mostrado insatisfatórios nas três amostras analisadas, pode ser explicado devido à recente inserção do níquel no grupo dos micronutrientes, por este motivo, a maioria dos fabricantes, provavelmente não tem o conhecimento desta atualização.

Outro fator explicativo para a ocorrência destes valores abaixo do permitido, é o fato de que houve uma atualização recente na Instrução Normativa Nº

25, de 23 de julho de 2009 para a Instrução Normativa Nº 61, de 8 de julho de 2020, o que provavelmente, aumentou os valores mínimos estabelecidos na versão antiga e, como esta atualização data de muito recente (2020), provavelmente a maioria dos fabricantes ainda estão utilizando como parâmetro a versão antiga, isto se confirma visto que, ao comparar os valores obtidos com a versão antiga de 2009, a maioria dos nutrientes (com exceção do níquel) se encontrou de acordo com os valores mínimos estabelecidos, todavia, o mesmo não aconteceu ao comparar os resultados com a versão atualizada de 2020, onde pôde-se constatar as variações insatisfatórias citadas anteriormente.

Por outro lado, nota-se que os teores da maioria dos nutrientes nas três amostras estão em concordância com a legislação atual, apresentando concentrações superiores aos valores mínimos exigidos.

6. CONCLUSÃO

Analisou-se três amostras de fertilizantes, das quais duas são classificadas como organominerais (A e B) e uma como mineral misto (C), utilizando a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Foram determinados e quantificados os elementos pertencentes ao grupo dos macronutrientes secundários (cálcio e magnésio) e ao grupo dos micronutrientes (boro, cobre, ferro, manganês, molibdênio e zinco).

Em comparação com a Instrução Normativa Nº 61, de 8 de julho de 2020 para fertilizantes orgânicos, a amostra A apresentou apenas o níquel como elemento com teor abaixo do exigido, já a amostra B apresentou ferro, magnésio e níquel com valores insatisfatórios. A amostra C, tida como fertilizante mineral misto, foi comparada com a Instrução Normativa Nº39, de 8 de agosto de 2018 para fertilizantes minerais, e apresentou apenas o níquel com teor abaixo do exigido.

Todavia, ao comparar os resultados obtidos na amostra A e B com a legislação antiga, de 2009, nota-se que apresentaram valores satisfatórios para os macronutrientes secundários e micro nutrientes.

Os demais elementos em todas as amostras se apresentaram concordantes com a legislação vigente, apresentando teores bem acima dos mínimos exigidos.

Comparando as três amostras entre si e com as legislações atuais, tem-se que a amostra C apresentou melhores resultados, visto que a taxa de variação entre o resultado obtido com o valor mínimo exigido para o único elemento insatisfatório (níquel) foi a menor das três amostras.

REFERÊNCIAS

ALCARDE, J. C.; GUIDOLIN, J. A.; LOPES, A. S. **Os adubos e a eficiência das adubações**. 3. ed. São Paulo: ANDA, 1998. 35 p. Disponível em: http://anda.org.br/wp-content/uploads/2018/10/boletim_03.pdf. Acesso em: 13 fev. 2022.

ALENCAR, Mairlane Silva de. **Estudo comparativo do teor de contaminantes em cachaças artesanais e industriais produzidas no Ceará**. 2021. 48 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2021.

Associação Nacional para Difusão de Adubos - ANDA. **Nossa história**. 2022. Disponível em: <http://anda.org.br/nossa-historia/>. Acesso em: 11 fev. 2022.

BRASIL. Lei nº 6894, de 16 de dezembro de 1980. **Lei Nº 6894, de 16 de Dezembro de 1980**. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/1980-1988/l6894.htm. Acesso em: 12 fev. 2022.

BOSS, Charles B.; FREDEEN, Kenneth J. **Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry**. 2. ed. Usa: Perkin Elmer, 2008. 125 p

BUENO, N.; GASPAROTTO, L. **Sintomas de deficiências nutricionais em citros**. EMBRAPA, Manaus (AM), 1999. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/64450/1/CircTec-06-1999.pdf>. Acesso em: 12 fev. 2022.

CAMARGO, M. S. **A importância do uso de fertilizantes para o meio ambiente**. Pesquisa & Tecnologia, São Paulo, v. 9, n. 2, jul/dez. 2012. Disponível em: <http://www.aptaregional.sp.gov.br/acesse-os-artigos-pesquisa-e-tecnologia/edicao-2012/julho-dezembro-2/1317-a-importancia-do-uso-de-fertilizantes-para-o-meio-ambiente/file.html> . Acesso em: 13 fev. 2022.

CASTRO, Nicole Rennó et al. **Desempenho e inter-relações do setor de fertilizantes: uma análise segundo a ótica insumo-produto**. 2019. Disponível em: https://www.ipea.gov.br/portal/images/stories/PDFs/ppp/210218_ppp56_art_6.pdf. Acesso em: 11 fev. 2022.

COLZATO, Marina. **Fundamentos de espectrometria de emissão óptica com plasmas indutivamente acoplado (ICP OES)**. 2022. Universidade de São Paulo. Disponível em: <https://cmaa.esalq.usp.br/fundamentos-icp-oes/>. Acesso em: 09 fev.2022.

DA COSTA, Leticia Magalhães; SILVA, Martim Francisco de Oliveira e. **A indústria química e o setor de fertilizantes**. In: BNDES 60 anos: perspectivas setoriais. Rio de Janeiro: Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social, 2012. Disponível em: https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/2025/1/A%20ind%C3%BAstria%20qu%C3%ADmica%20e%20o%20setor%20de%20fertilizantes_P_A.pdf. Acesso em 09 fev.2022.

DIAS, João Castanho. **Raízes da Fertilidade**. São Paulo: Calandra Editorial, 2005.

DIAS, Victor Pina; FERNANDES, Eduardo. **Fertilizantes: uma visão global sintética**. Rio de Janeiro, 2006: BNDES Setorial.n. 24, p. 97-138. Disponível em: https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/2657/1/BS%2024%20Fertilizantes_Uma%20Vis%C3%A3o%20Global%20Sint%C3%A9tica_P.pdf. Acesso em: 10 fev.2022.

DONATO, Laiani Fischer di. **Uso de ICP-OES para controle de qualidade na produção de fertilizantes**. 2011. 84 f. Dissertação (Doutorado) - Curso de Química, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/6515/4155.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 14 fev. 2022.

FERREIRA, Romário Junior. **Determinação simultânea de metais em cachaças utilizando voltametria de redissolução com eletrodos de nanotubo de carbono e calibração multivariada**. 2015. 127 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2015. Disponível em: <https://repositorio.ufes.br/handle/10/1608>. Acesso em: 14 fev. 2022

GONÇALVES, Veridiana Cardozo. **Cádmio, chumbo e níquel: teores em fertilizantes fosfatados e fracionamento e sorção em solos do Rio Grande do Sul**. 2009. 133 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

KRUG, Francisco J. *et al.* **Guia prático de perguntas e respostas sobre ICP-OES, ICP-MS e preparo de amostras**. Disponível em: <https://www.alice.cnptia.embrapa.br/alice/handle/doc/45709>. Acesso em : 11 fev. 2022.

LANNA, Anna Cristina *et al.* **Importância do silício para a sustentabilidade da produção de arroz de terras altas no Cerrado brasileiro**. Santo Antônio de Goiás: Embrapa, 2021. 26 slides, color. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/225425/1/cot-259.pdf>. Acesso em: 11 fev. 2022.

LAPIDO LOUREIRO, F. E.; MELAMED, R.; e FIGUEIREDO NETO, J. (eds), (2009). **Fertilizantes: Agroindústria e Sustentabilidade**, 1ªed., Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia Mineral, Ministério da Ciência e Tecnologia, 2009.

LEITE, Diego Pereira. **Estudo de métodos para a determinação de As, Cd, Pb, Cr e Se em fertilizantes base orgânica por AAS e ICP-OES**. 2015. 107 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46136/tde-22092015-082812/publico/DissertCorrigidaDiegoPereira.pdf>. Acesso em: 14 fev. 2022.

LIMA, Paulo César Ribeiro. **Fábrica de fertilizantes nitrogenados e produção de etanol no norte fluminense**. Brasília - DF, 2007: Consultoria Legislativa da Câmara dos Deputados.

LIMA FILHO, Oscar Fontão de. **Desordens nutricionais em plantas**. Dourado: Embrapa, 2020. 26 slides, color. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/212689/1/COT-257-2020.pdf>. Acesso em: 11 fev. 2022.

MAPA. **Legislações**. 2017. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/legislacoes>. Acesso em: 11 fev. 2022.

MENDES, Alessandra Monteiro Salviano. **Introdução à fertilidade do solo**. Barreiras, 2007. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/CPATSA/35800/1/OPB1291.pdf>. Acesso em: 13 fev. 2022.

PETRY, Cristiane Franchi. **Determinação de elementos traço em amostras ambientais por ICP OES**. 2005. 73 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005. PLANO NACIONAL DE FERTILIZANTES. São Paulo: ANDA, 1987. Edição especial.

POT76-LQI/LEA: **Determinação de Metais por ICP-OES**. Rubens Carius. 2019

QUARTUCCI, J.P. **Análise da competitividade do cluster da indústria de fertilizantes da região metropolitana de Salvador**. Salvador, BA: Repositório Institucional UFBA, 2007. Disponível em: <https://repositorio.ufba.br/bitstream/ri/8048/2/Textual%20-%20Ufba.pdf>. Acesso em: 10 fev. 2022.

RAMOS, Mateus Pinheiro. **Estudo da cadeia produtiva de fertilizantes no Brasil**. 2020. 95 p. Monografia (Especialização) - Curso de Engenharia Química, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020. Disponível em: <https://pantheon.ufrj.br/bitstream/11422/12628/1/MPRamos.pdf>. Acesso em: 12 fev. 2022.

REETZ JUNIOR, Harold F. **Fertilizantes e seu Uso Eficiente**. São Paulo: Anda - Associação Nacional Para Difusão de Adubos, 2017. 178 p. Disponível em: <https://www.ufla.br/dcom/wp-content/uploads/2018/03/Fertilizantes-e-seu-uso-eficiente-WEB-Word-Ouubro-2017x-1.pdf>. Acesso em: 14 fev. 2022.

RIBEIRO, Maria Aparecida. **Determinação de fósforo e enxofre em petróleo por ICP OES: comparação de diferentes procedimentos para o preparo de amostra.** 2015. 97 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2015. Disponível em: https://repositorio.ufes.br/bitstream/10/4736/1/tese_8853_Maria%20A.%20Ribeiro.pdf f. Acesso em: 14 fev. 2022

RODAK, B. W. *et al.* **Níquel no desenvolvimento da soja.** Cruz Machado, 2022. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/84841/1/Niquel-no-desenvolvimento-inicial-da-soja.pdf>. Acesso em: 11 fev. 2022.

RODAK, Bruna Wurr *et al.* **Disponibilidade de níquel associada a características químicas e texturais de solos destinados ao cultivo de soja.** Florianópolis, 2013. XXXIV Congresso Nacional de Ciência do Solo. Disponível em: <https://www.sbcs.org.br/cbcs2013/anais/arquivos/2570.pdf>. Acesso em: 12 fev.2022.

RUSSEL, D; WILLIAMS, G. **História do Desenvolvimento de Fertilizantes Químicos** (1977). Disponível em: <https://access.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.2136/sssaj1977.03615995004100020020x>. Acesso em: 12 fev. 2022

SILVA, Adson Marcelino da. **Comparação de resultados do uso de fertilizantes minerais com fertilizantes organominerais biotecnológicos.** 2019. 34 f. TCC (Graduação) - Curso de Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas, Setor de Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2019. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/64160/R%20-%20E%20-%20ADSON%20MARCELINO%20DA%20SILVA.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 12 fev. 2022.

SILVA, Izabel Kaline Vicente da. **Avaliação de metodologia de preparo de amostra de petróleo por digestão ácida auxiliada por microondas para determinação de metais por ICP-OES.** 2012. 61 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Petróleo, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012. Disponível em: https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/12979/1/AvaliacaoMetodologiaPreparao_Silva_2012.pdf. Acesso em: 14 fev. 2022.

SILVA, J.B.C.; GIORDANO, LB.; FURUMOTO, O. **Cultivo de Tomate para Industrialização.** Brasília, DF: EMBRAPA, dez. 2006. Disponível em: https://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Tomate/TomateIndustriaI_2ed/deficiencias.htm. Acesso em 11 fev.2022.

SOUZA, Patrícia Alexandra Félix de. **Elaboração do Mapa Tecnológico (Technology Roadmap) Para Fertilizantes Nitrogenados Suportados de Liberação Lenta ou Controlada.** 2019. 265 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Centro de Tecnologia e Ciências, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019. Disponível em: <https://www.bdtd.uerj.br:8443/bitstream/1/11914/1/Patricia%20Alexandra%20Felix%20Ode%20Souza.pdf>. Acesso em: 9 fev. 2022.

TAIZ, L. et al. **Fisiologia e desenvolvimento vegetal**. Ed. 6. 888p. 2017.

TEIXEIRA, Letícia Belisario. **PANORAMA RECENTE DO MERCADO DE FERTILIZANTES NO BRASIL: UMA ANÁLISE PARA O PERÍODO 2011-2017**. 2020. 24 f. TCC (Graduação) - Curso de Ciências e Economia, Universidade Federal de Alfenas, Varginha, 2020