

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

KEILA CRISTINA MARQUES DA SILVA

**Desenvolvimento de compostos de coordenação para
aplicação foliar e elucidação do mecanismo de absorção**

Versão corrigida da dissertação defendida

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

01/04/2022

KEILA CRISTINA MARQUES DA SILVA

**Desenvolvimento de compostos de coordenação para
aplicação foliar e elucidação do mecanismo de absorção**

*Dissertação apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do Título de
Mestre em Ciências (Química)*

Orientador: Prof. Dr^a Ana Maria da Costa Ferreira

São Paulo

2022

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação: Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

SS586d Silva, Keila Cristina Marques da Desenvolvimento de compostos de coordenação para aplicação foliar e elucidação do mecanismo de absorção / Keila Cristina Marques da Silva. - São Paulo, 2022.
101 p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.

Orientador: Ferreira, Ana Maria da Costa

1. Compostos de coordenação. 2. Aplicação foliar .
3. Aminoácidos como complexantes . 4. Metais complexados . I. T. II. Ferreira, Ana Maria da Costa , orientador.



Universidade de São Paulo
Instituto de Química

"Desenvolvimento de compostos de coordenação para aplicação foliar e elucidação do mecanismo de absorção"

KEILA CRISTINA MARQUES DA SILVA

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências no Programa: Mestrado Profissional em Tecnologia em Química e Bioquímica.

APROVADO(A) POR:

Profa. Dra. Ana Maria da Costa Ferreira
(Orientadora e Presidente)

Prof. Dr. Hudson Wallace Pereira de Carvalho
CENA - USP

Profa. Dra. Camilla Abbehausen
IQ - UNICAMP

SÃO PAULO
27 de maio de 2022

*Aos meus pais, Rosangela e José, por
serem meu esteio, minha proteção, minha
luz e inspiração.*

Dedico

AGRADECIMENTOS

À professora Dr^a. Ana Maria da Costa Ferreira pela oportunidade de ser sua orientada, pelos ensinamentos, por todo o apoio e disponibilidade durante o desenvolvimento deste projeto e pela confiança no meu trabalho.

À Maria Emilia Moraes, minha gestora, por ter me concedido a oportunidade de desenvolver o projeto em parceria, pela confiança depositada em mim e por todo o apoio no decorrer do projeto.

Ao Michel Castellani da Rocha, meu gestor, por acreditar no meu trabalho e potencial e pela oportunidade de desenvolvimento do projeto.

À Daniela Vitti por todo o suporte técnico no decorrer do trabalho.

Aos meus pais, Rosangela e José, pela inabalável confiança no meu potencial, por todo o contínuo incentivo e por não hesitarem em colocar as mãos na massa comigo para que o projeto acontecesse, por vocês, eu jamais me permitiria fraquejar.

À minha querida Tatiana Valéria Furquim pela amizade, carinho e todo o incentivo para que eu crescesse como profissional e pessoa, por ser minha inspiração e acreditar no meu potencial sempre, sem o seu apoio nada teria sido possível.

Às minhas queridas Lais Galvano e Samantha Custódio, que mais do que companheiras de trabalho são amigas que sempre foram força, razão e luz em meio as dificuldades.

Aos meus amigos e familiares por compartilharem comigo os momentos de alegria e de dificuldade sempre impulsionando a crescer.

Aos meus colegas de trabalho que tornaram o processo de desenvolvimento do projeto mais agradável e compartilharam comigo cada conquista alcançada.

Aos professores Breno Espósito e Lucas Rodrigues pelas contribuições ao compor a banca de qualificação.

Aos colegas do programa de mestrado profissional, pela troca de experiências, amizades e contribuições no desenvolver das disciplinas.

À ICL, pela oportunidade concedida a mim e outros colaboradores de além de exercer suas atividades, ter a satisfação de desenvolver projetos para crescimento profissional e pessoal como este.

Ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo pela oportunidade de conciliar meu trabalho na empresa com o desenvolvimento de um projeto em parceria com a USP.

À Fundação de Amparo à pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP, Proc. 2013/07937-8, CEPID Redoxoma) pelo apoio ao laboratório de Bioinorgânica, Catálise e Farmacologia.

Por fim, gostaria de agradecer a todos que, de forma indireta, também ajudaram na conclusão deste trabalho, seja com simples palavras de apoio e incentivo ou me dando suporte nas dificuldades. Todo esse esforço, concede-me a oportunidade de finalizar mais uma etapa na minha vida acadêmica.

Muito obrigada!

*“Estou entre aqueles que acham que a
ciência tem uma grande beleza.”*

Marie Curie (1867-1934)

RESUMO

Silva, K.C.M. **Desenvolvimento de compostos de coordenação para aplicação foliar e elucidação do mecanismo de absorção**. 2022. 101p. Dissertação Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciências (Química). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O objetivo geral desse trabalho foi desenvolver compostos de coordenação com os metais cobre, manganês, zinco, cobalto, níquel e magnésio com os aminoácidos L-ácido aspártico e glutâmico para aplicação como fertilizantes foliares e elucidação de seus prováveis mecanismos de absorção pela planta. Como plano de trabalho, pretendeu-se produzir alguns complexos metálicos com agentes complexantes que confirmam características específicas: alta estabilidade termodinâmica e cinética quando comparado a quelatos usados comercialmente dos mesmos metais; alta solubilidade; compatibilidade com herbicidas e fungicidas e alta estabilidade frente a variações de pH. Os compostos foram caracterizados no estado sólido e/ou em solução aquosa, através de técnicas disponíveis em nosso laboratório, na Central Analítica do IQ-USP e/ou nos laboratórios da ICL América do Sul Ind. e Com. SA. Com o desenvolvimento dos compostos de coordenação, foram avaliados alguns parâmetros considerados imprescindíveis para garantia da qualidade do produto gerado, que foram então comparados aos de quelatos de EDTA (ácido etilenodiaminotetraacético) comercializados atualmente e que demonstraram vantagens. Para avaliar a eficiência dos produtos gerados foi realizada aplicação foliar em ao menos uma cultura e verificado o teor de cada nutriente após período de absorção e resposta produtiva, evidenciando e determinando o mecanismo de absorção realizado pela planta. Como resultado, desenvolveu-se uma série de produtos com alta tecnologia agregada que trouxeram benefícios nutricionais, sustentando uma nutrição de qualidade além de serem ecologicamente favoráveis (*eco-friendly* portfolio).

Palavras-Chave: Compostos de coordenação; Estabilidade termodinâmica e cinética; Fertilização foliar; Mecanismos de absorção e translocação.

ABSTRACT

Silva, K.C.M. **Development of coordination compounds for foliar application and elucidation of the absorption mechanism.** 2022. 101p. Master of Science Dissertation – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

This project aims the development of copper, manganese, zinc, cobalt, nickel and iron metal complexes with L-amino acids aspartic and glutamic acids for application as foliar fertilizers and elucidation of the probable incorporation/absorption mechanism by plants. As a work plan, it was intended to produce these metal complexes with complexing agents that provide specific characteristics: high thermodynamic and kinetic stabilities when compared to the corresponding EDTA chelates; high solubility; compatibility with herbicides and fungicides and high stability against pH variations. With the development of such coordination compounds, some parameters considered indispensable to quality assurance were then evaluated, in comparison to that of currently available commercial EDTA chelates. To evaluate the performance of the obtained compounds, two foliar applications in the same crop were carried out. Further, the content of each nutrient after the production period and the productive capacity were evaluated, aiming to elucidate the absorption mechanism of the plant. As a result, elaborated products with high added technology were obtained, capable of ameliorating the nutritional benefits, that can support an eco-friendly portfolio.

Keywords: Coordination compounds; Thermodynamic and kinetic stability; Foliar fertilization; Absorption and Translocation mechanisms.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS: Absorbtion Atomic Spesctroscopy – espectroscopia de absorção atômica

ANDA: Associação Nacional para Difusão de Adubos

CCD: Dispositivo acoplado de carga (do inglês, Charge Couple Device)

CONAB: Companhia Nacional de Abastecimento

CTC: capacidade de troca catiônica

DTPA: Dietilenotriaminopentaacetato

ESALQ: Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz

FAO: Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (do inglês, *Food and Agriculture Organization*)

FN: Folha nova (que nasceu após aplicação dos produtos)

FTIR: Infravermelho por transformada de Fourier (do inglês, *Fourier Transform Infrared*)

FV: Folha velha (já nascida e desenvolvida no momento da aplicação dos produtos)

IAC: Instituto Agronômico de Campinas

IPNI: Instituto Internacional de Nutrição de Plantas (do inglês, *International Plant Nutrition Institute*)

M.O.: Matéria orgânica

MIP-OES: Espectrometria de emissão ótica com plasma induzido por micro-ondas (do inglês, *Microwave induced plasma optical emission spectrometry*)

pI: Ponto Isoelétrico

SPAD: Índice de desenvolvimento da planta (do inglês, *Soil Plant Analysis Development*)

V1: Estágio fenológico de soja Vegetativo 1

V4: Estágio fenológico de soja Vegetativo 1

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Projeções de crescimento populacional *versus* área de terras aráveis per capita.
- Figura 2.** Projeções de demanda mundial de fertilizantes.
- Figura 3.** Tabela Periódica de elementos químicos.
- Figura 4.** Funções executadas pela planta.
- Figura 5.** Alumínio age como um ácido de Lewis e aceita elétrons da água, que age como uma base de Lewis. Isto explica o resultante íon Hexaáquoalumínio(II)
- Figura 6.** Geometrias usuais verificadas de compostos de coordenação
- Figura 7.** Um resumo dos atos explicados pela teoria de Werner sobre a coordenação
- Figura 8.** Isômeros geométricos, cis e trans, do composto de cobalto $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$.
- Figura 9.** Constantes de formação de complexos de cobre (II) com ligantes doadores de nitrogênio de diferentes denticidades.
- Figura 10.** Spray dryer modelo LM-MSD 1.0 - LabMaq
- Figura 11.** Esquema do ciclo vegetativo contendo fases mais importantes das plantas de soja
- Figura 12.** Esquema representativo da localização do fertilizante no sulco de plantio e localização da semente
- Figura 13.** Gabarito para plantio e semeadura
- Figura 14.** Instalação de experimento utilizando bomba compressora acoplada à um tubo de silicone central, que redistribui o ar nos recipientes através de tubos individuais. A conexão dos tubos é feita através de agulhas.
- Figura 15.** Avaliação do Índice SPAD
- Figura 16.** Segmentação da planta para análise
- Figura 17.** Aspecto final das soluções obtidas

Figura 18. Estrutura dos ligantes e proposta para o complexo

Figura 19. Aspecto dos compostos secos e correspondente solubilidade.

Figura 20. Gráfico da curva de calibração de Cu

Figura 21. Gráfico da curva de calibração de Mn

Figura 22. Gráfico da curva de calibração de Zn

Figura 23. Gráfico da curva de calibração de Co

Figura 24. Gráfico da curva de calibração de Ni

Figura 25. Gráfico da curva de calibração de Mg

Figura 26. Espectro de infravermelho na região espectral de 4.000-450 cm^{-1} do ácido aspártico e do complexo de cobre com ácido aspártico

Figura 27. Espectro de infravermelho na região espectral de 4.000-450 cm^{-1} do ácido aspártico e do complexo de manganês com ácido aspártico

Figura 28. Espectro de infravermelho na região espectral de 4.000-450 cm^{-1} do ácido aspártico e do complexo de zinco com ácido aspártico

Figura 29. Espectro de infravermelho na região espectral de 4.000-450 cm^{-1} do ácido aspártico e do complexo de cobalto com ácido aspártico

Figura 30. Espectro de infravermelho na região espectral de 4.000-450 cm^{-1} do ácido aspártico e do complexo de níquel com ácido aspártico

Figura 31. Espectro de infravermelho na região espectral de 4.000-450 cm^{-1} do ácido aspártico e do complexo de magnésio com ácido aspártico

Figura 32. Espectro de infravermelho na região espectral de 4.000-450 cm^{-1} do ácido aspártico e do complexo de cobre com ácido glutâmico

Figura 33. Espectro de infravermelho na região espectral de 4.000-450 cm^{-1} do ácido aspártico e do complexo de manganês com ácido glutâmico

Figura 34. Espectro de infravermelho na região espectral de 4.000-450 cm^{-1} do ácido aspártico e do complexo de zinco com ácido glutâmico

Figura 35. Espectro de infravermelho na região espectral de 4.000-450 cm^{-1} do ácido aspártico e do complexo de cobalto com ácido glutâmico

Figura 36. Espectro de infravermelho na região espectral de 4.000-450 cm^{-1} do ácido aspártico e do complexo de níquel com ácido glutâmico

Figura 37. Espectro de infravermelho na região espectral de 4.000-450 cm^{-1} do ácido aspártico e do complexo de magnésio com ácido glutâmico

Figura 38. Cronograma de aplicação foliar: plantio, plântulas emergentes, inoculação, desbaste, aplicação de KCl e aplicação em V4

Figura 39. Marcação em folhas novas para evidencição de translocação dos compostos de coordenação desenvolvidos

Figura 40. Gráfico de Teor Mg contido em FN e FV *versus* tratamentos utilizados

Figura 41. Gráfico de Teor Cu contido em FN e FV *versus* tratamentos utilizados

Figura 42. Gráfico de Teor Mn contido em FN e FV *versus* tratamentos utilizados

Figura 43. Gráfico de Teor Zn contido em FN e FV *versus* tratamentos utilizados

Figura 44. Gráfico da determinação de SPAD em plantas nutridas com os sais e complexos de Cu, Mn, Zn e Mg, $[\text{ML}_2]$, comparados a sais sulfato. Etilenodiaminatetraacetato (edta) foi usado como quelante padrão. Controle = sem aplicação.

Figura 45. Determinação de SPAD ao longo do tempo – desenvolvimento no tamanho das folhas com aplicação dos complexos de cada metal com aminoácidos, $[\text{ML}_2]$, em comparação com respectivos sais sulfato ou usando edta como quelante padrão. Controle = sem aplicação.

Figura 46. Assimilação de NH_3 , formação de glutamato e glutamina, e biossíntese de aminoácidos.

Figura 47. Biossíntese de aminoácidos utilizando glicose como fonte principal de Carbono.

Figura 48. Biossíntese de glutamina, prolina e arginina, tendo como precursor o glutamato derivado do α -cetoglutarato.

Figura 49. Via metabólica do ácido aspártico.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Preferências dos metais segundo a classificação de Pearson

Tabela 2. Ponto Isoelétrico (pI) dos aminoácidos

Tabela 3. Valores de pKas para os aminoácidos

Tabela 4. Constantes de formação de aminoácidos com os metais cobre, manganês, zinco, cobalto, níquel e magnésio em proporções 1:2 M:L comparadas a constante de formação de edta e glifosato com os respectivos metais em proporções 1:1 M:L

Tabela 5. Parâmetros definidos no spray dryer para secagem dos compostos

Tabela 6. Parâmetros instrumentais para as determinações de Cu, Mn, Zn, Co, Ni e Mg.

Tabela 7. Descrição dos estádios vegetativos e reprodutivos da soja.

Tabela 8. Cronograma de aplicação foliar

Tabela 9. Tratamentos e doses recomendadas e utilizadas para Cobre, Manganês, Zinco e Magnésio

Tabela 10. Teores teóricos e analisados dos compostos desenvolvidos em solução

Tabela 11. Teor de sólidos e produtividade obtida para as soluções desenvolvidas

Tabela 12. Teores teóricos e analisados dos compostos desenvolvidos e secos

Tabela 13. Resultados de compatibilidade físico-química, corrosão e pH de decomposição dos compostos obtidos.

Tabela 14. Teores % de C teóricos e analisados dos compostos desenvolvidos e secos

Tabela 15. Teores % de H teóricos e analisados dos compostos desenvolvidos e secos

Tabela 16. Teores % de N teóricos e analisados dos compostos desenvolvidos e secos

Tabela 17– Principais bandas observadas (em cm^{-1}) para os aminoácidos e compostos, com as respectivas atribuições.

Tabela 18. Caracterização do solo e determinação dos micronutrientes

Tabela 19. Parâmetros e interpretação de análise de solo

Tabela 20. Resultados obtidos de Mg, Cu, Zn e Mn em folhas novas (FN) e folhas velhas (FV) após os tratamentos utilizados

Tabela 21. Informações de agrupamento usando Método de Tukey e 95% de Confiança para FV em Mg

Tabela 22. Informações de agrupamento usando Método de Tukey e 95% de Confiança para FN em Mg

Tabela 23. Informações de agrupamento usando Método de Tukey e 95% de Confiança para FV em Cu

Tabela 24. Informações de agrupamento usando Método de Tukey e 95% de Confiança para FN em Cu

Tabela 25. Informações de agrupamento usando Método de Tukey e 95% de Confiança para FN em Mn

Tabela 26. Informações de agrupamento usando Método de Tukey e 95% de Confiança para FV em Mn

Tabela 27. Informações de agrupamento usando Método de Tukey e 95% de Confiança para FN em Zn

Tabela 28. Informações de agrupamento usando Método de Tukey e 95% de Confiança para FV em Zn

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	21
1.1. Fertilizantes Minerais.....	23
1.2. Fertilizantes Minerais Foliares.....	25
1.3. Por que utilizar fertilizantes foliares à base de compostos de coordenação?.....	26
1.4. Teoria dos Compostos de Coordenação.....	28
1.5. Aminoácidos.....	37
1.5.1. Classificação.....	37
1.6. Ácido Aspártico e Ácido glutâmico nas plantas.....	41
1.7. Metais considerados para o estudo.....	42
1.8. Secagem em Spray Dryer.....	43
2. OBJETIVOS	45
2.1. Objetivos específicos.....	45
3. PARTE EXPERIMENTAL	46
3.1. Instrumentação.....	46
3.2. Materiais, reagentes e soluções.....	47
3.3. Procedimento experimental.....	48
3.3.1. Desenvolvimento dos compostos de coordenação.....	48
3.3.2. Secagem em spray dryer.....	48
3.3.3. Determinação dos teores de Cu, Mn, Zn, Co, Ni e Mg via MIP-OES.....	49
3.3.3.1. Preparo das amostras.....	49
3.3.3.2. Determinação dos teores.....	50
3.3.4. Avaliação de compatibilidade físico-química com agrotóxicos e afins, corrosão, pH de decomposição, determinação de pH e densidade.....	50

3.3.5. Determinação de CHN.....	50
3.3.6. Caracterização por espectroscopia vibracional (FTIR).....	51
3.3.7. Aplicação foliar.....	51
3.3.8. Determinação dos teores em tecido vegetal coletado.....	56
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
4.1. Desenvolvimento dos compostos de coordenação.....	56
4.2. Secagem em spray dryer.....	58
4.3. Determinação dos teores de Cu, Mn, Zn, Co, Ni e Mg.....	59
4.4. Avaliação de compatibilidade físico-química com agrotóxicos e afins, corrosão, pH de decomposição, determinação de pH e densidade.....	63
4.5. Determinação de CHN.....	64
4.6. Determinação por FTIR.....	66
4.7 Aplicação foliar.....	73
4.7.1 Caracterização do solo.....	73
4.7.2 Aplicação Foliar.....	76
4.7.2.1. Resultados de Magnésio.....	78
4.7.2.2 Resultados de Cobre.....	79
4.7.2.3 Resultados de Manganês.....	81
4.7.2.4 Resultados de Zinco.....	82
4.8 Mecanismos de absorção e de redistribuição de micronutrientes.....	85
5. CONCLUSÕES.....	92

REFERENCIAS

1. INTRODUÇÃO

A demanda prevista na produção de alimentos diante do crescimento populacional nas próximas décadas tem sido um dos maiores desafios da humanidade. Segundo estudos e estimativas da Organização Mundial para a Alimentação e Agricultura (FAO), a produção mundial de alimentos que era de 2 bilhões de toneladas em 1990, quando a população mundial era de 5,2 bilhões deverá passar de 4 bilhões de toneladas no ano de 2025, quando a estimativa da população mundial deverá ser de 8,3 bilhões de habitantes. O crescimento populacional é inversamente proporcional às áreas de terras aráveis, ou seja, será necessário produzir mais em menor área produtiva, como mostra a Figura 1 (ANDA, 2011)

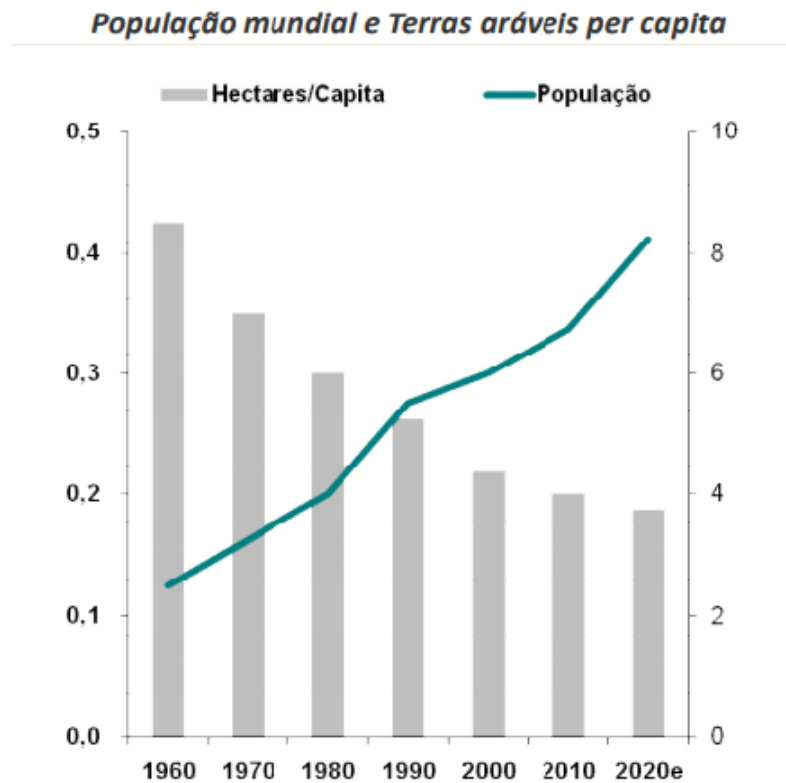


Figura 5. Projeções de crescimento populacional *versus* área de terras aráveis *per capita*.
Fonte: Anda, 2011.

Segundo o IPNI (*International Plant Nutrition Institute*), o Brasil é o 5º maior país do mundo com área de 8.514.876 km², e uma população de 207 milhões de habitantes. A agricultura é altamente desenvolvida, sendo o terceiro maior exportador com 72,2 milhões de hectares de pastagens, e 9,3 milhões de hectares de florestas plantadas, ou seja, hectares ocupados com cultivos voltados à agricultura (IPNI, 2018).

Para garantir o aumento da produção e a qualidade dos alimentos, a utilização de fertilizantes, corretivos de solo e defensivos agrícolas tem sido uma prática constante no Brasil e no mundo (IPNI, 2018).

A agricultura é uma atividade essencial para a produção mundial de alimentos, cuja escassez foi prevista em 1786 por Malthus, que verificou que o crescimento populacional era maior que o aumento da produção agrícola ao longo do tempo. Embora isso não tenha ocorrido devido à expansão das áreas e ao incremento da produção agrícola, a população mundial continua crescendo e os agricultores precisam produzir mais e em menor área. A sustentabilidade na agricultura requer cada vez mais o desenvolvimento de práticas e tecnologias capazes de minimizar os danos ambientais e aumentar a produtividade de alimentos (Pretty, 2008)

Dentre os fatores da produção agrícola, os fertilizantes oferecem resposta rápida no aumento de produtividade, contribuindo para reduzir o desmatamento, a erosão, a poluição da água, emissão de gases do efeito estufa, fatores que afetariam a humanidade e o meio ambiente (Camargo, 2012). As projeções reforçam a tendência de crescimento do consumo de fertilizantes. Foi estimada uma demanda mundial de fertilizantes de em média 3% ao ano até 2019, como mostra a Figura 2, e países em desenvolvimento vêm apresentando maiores crescimentos, em torno de 5% ao ano, como o Brasil (ANDA, 2011).

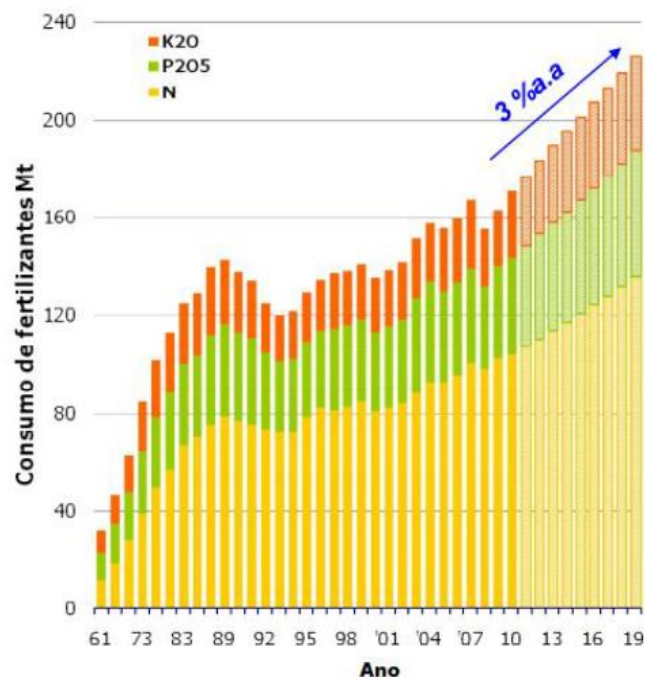


Figura 6. Projeções de demanda mundial de fertilizantes. *Fonte:* ANDA, 2011

A previsão da segunda maior colheita de grãos do Brasil, com uma produção de 232,6 milhões de toneladas, foi divulgada no 8º Levantamento de Safra de Grãos 2017/2018 pela Companhia Nacional de Abastecimento (Conab). A estimativa de área também foi destacada, com a entrada de números das culturas de inverno e outras, e pode se tornar a maior da série histórica, com 61,5 milhões de hectares (CONAB, 2018).

A meta do manejo de nutrientes é fornecer um suprimento adequado de todos os nutrientes essenciais para uma cultura durante o período de crescimento. Se a quantidade de qualquer nutriente é limitante em qualquer momento, existe um potencial para perda da produção. À medida que a produtividade das culturas aumenta, as quantidades de nutrientes exportados dos campos de produção onde as culturas são plantadas também aumentam e o suprimento de nutrientes do solo pode tornar-se deficiente, a não ser que a área receba suplementação desses através da aplicação de fertilizantes. Os fertilizantes precisam ser aplicados em todos os tipos de sistemas de produção das culturas com a finalidade de se obter níveis adequados de produtividades que fazem com que os esforços de produção sejam vantajosos (Reetz, 2017)

1.1. Fertilizantes Minerais

Fertilizantes são substâncias minerais ou orgânicas, naturais ou sintéticas, fornecedoras de um ou mais nutrientes vegetais responsáveis pelo bom crescimento e desenvolvimento das plantas. Têm como função repor ao solo os elementos retirados de cada colheita, com a finalidade de manter ou mesmo ampliar o seu potencial produtivo (Dias & Fernandes, 2006).

Desde que Liebig anunciou o princípio da nutrição mineral das plantas em 1840, se reconhece que uma nutrição mineral completa e equilibrada requer o aporte de todos os nutrientes essenciais nas quantidades adequadas (Faquin, 2005; Lucena, 2006).

Na natureza, existem muitos elementos químicos sem considerar os isótopos, conforme Figura 3, na Tabela Periódica abaixo, com mais de uma centena de elementos químicos.

1 H hidrogênio 1,008																	18 He hélio 4,0026
3 Li lítio 6,94	4 Be berílio 9,0122											5 B boro 10,81	6 C carbono 12,011	7 N nitrogênio 14,007	8 O oxigênio 15,999	9 F flúor 18,998	10 Ne neônio 20,180
11 Na sódio 22,989	12 Mg magnésio 24,305											13 Al alumínio 26,982	14 Si silício 28,085	15 P fósforo 30,974	16 S enxofre 32,06	17 Cl cloro 35,45	18 Ar argônio 39,948
19 K potássio 39,098	20 Ca cálcio 40,078(4)	21 Sc escândio 44,956	22 Ti titânio 47,867	23 V vanádio 50,942	24 Cr cromio 51,996	25 Mn manganês 54,938	26 Fe ferro 55,845(2)	27 Co cobalto 58,933	28 Ni níquel 58,693	29 Cu cobre 63,546(3)	30 Zn zinco 65,38(2)	31 Ga gálio 69,723	32 Ge germânio 72,630(8)	33 As arsênio 74,922	34 Se selênio 78,971(8)	35 Br bromo 79,904	36 Kr criptônio 83,798(2)
37 Rb rubídio 85,468	38 Sr estrôncio 87,62	39 Y ítrio 88,906	40 Zr zircônio 91,224(2)	41 Nb nióbio 92,906	42 Mo molibdênio 95,95	43 Tc tecnécio [98]	44 Ru rútenio 101,07(2)	45 Rh ródio 102,91	46 Pd paládio 106,42	47 Ag prata 107,87	48 Cd cádmio 112,41	49 In índio 114,82	50 Sn estanho 118,71	51 Sb antimônio 121,76	52 Te telúrio 127,48(3)	53 I iodo 126,90	54 Xe xenônio 131,29
55 Cs césio 132,91	56 Ba bário 137,33	57 a 71	72 Hf hafnício 178,49(2)	73 Ta tântalo 180,95	74 W tungstênio 183,84	75 Re rênio 186,21	76 Os osmio 190,23(2)	77 Ir íridio 192,22	78 Pt platina 195,08	79 Au ouro 196,97	80 Hg mercúrio 200,59	81 Tl talho 204,38	82 Pb chumbo 207,2	83 Bi bismuto 208,98	84 Po polônio [209]	85 At astato [210]	86 Rn radônio [222]
87 Fr frâncio [223]	88 Ra rádio [226]	89 a 103	104 Rf rutherfordório [261]	105 Db dubnio [262]	106 Sg seabórgio [263]	107 Bh bohrio [264]	108 Hs hásio [265]	109 Mt meitnério [266]	110 Ds darmstádio [267]	111 Rg roentgênio [268]	112 Cn copernício [269]	113 Nh nihônio [270]	114 Fl fleróvio [270]	115 Mc moscóvio [271]	116 Lv livermório [272]	117 Ts tenessino [273]	118 Og oganessônio [274]
87 La lantânio 138,91	58 Ce cério 140,12	59 Pr praseodímio 140,91	60 Nd neodímio 144,24	61 Pm promécio [145]	62 Sm samário 150,36(2)	63 Eu europio 151,96	64 Gd gadolínio 157,25(2)	65 Tb térbio 158,93	66 Dy disprósio 162,50	67 Ho hólmio 164,93	68 Er érbio 167,26	69 Tm tulio 168,93	70 Yb ítrbio 173,05	71 Lu lutécio 174,967			
89 Ac actínio [227]	90 Th tório 232,04	91 Pa protactínio 231,04	92 U urânio 238,03	93 Np netúnio [237]	94 Pu plutônio [244]	95 Am américio [243]	96 Cm curvírio [247]	97 Bk berquélio [247]	98 Cf califórnio [251]	99 Es einsteinínio [252]	100 Fm fermío [257]	101 Md mendelévio [258]	102 No nobélio [259]	103 Lr lawrêncio [262]			

Figura 7. Tabela Periódica de elementos químicos. Fonte: Prado, 2012

Quando se realiza a análise química do tecido vegetal, é comum encontrar cerca de meia centena de elementos químicos. Entretanto, nem todos são considerados nutrientes de planta. Isso ocorre porque as plantas têm habilidade de absorver do solo ou da solução nutritiva, os elementos químicos disponíveis sem grandes restrições, podendo ser tanto um nutriente como um elemento benéfico e/ ou tóxico (Prado, 2012).

A literatura mundial considera dezesseis elementos químicos como nutrientes de plantas, a saber: C, H, O, N, P, K, Ca, Mg, S, Fe, Mn, Zn, Cu, B, Cl e Mo. Esses nutrientes são importantes para a vida, porque desempenham funções fundamentais no metabolismo da planta, seja como substrato (composto orgânico) ou como fator essencial em sistemas enzimáticos. De forma geral, tais funções podem ser classificadas como:

- Estrutural (faz parte da estrutura de qualquer composto orgânico vital para a planta);
- Constituinte de enzima (faz parte de uma estrutura específica, grupo prostético ou sítio ativo de enzimas);
- Ativador enzimático (não faz parte da estrutura). Salienta-se que o nutriente, não só ativa como, também, inibe sistemas enzimáticos, afetando a velocidade de

muitas reações no metabolismo do vegetal (Reetz, 2017; Mocellin, 2004; Kiefer, 2005).

Embora estes nutrientes sejam igualmente importantes para a produção vegetal, existe uma classificação baseada na proporção em que aparecem na matéria seca dos vegetais. Portanto, existem dois grandes grupos de nutrientes de plantas (não considerando C, H e O):

Macronutrientes – São os nutrientes que são absorvidos ou exigidos pelas plantas em maiores quantidades: N, P, K, Ca, Mg e S. Os macronutrientes podem ainda ser divididos em macronutrientes primários que são N, P e K e os macronutrientes secundários que são o Ca, Mg e S.

Micronutrientes – São os nutrientes que são absorvidos ou exigidos pelas plantas em menores quantidades: Fe, Mn, Zn, Cu, B, Cl e Mo (Prado, 2012).

1.2. Fertilizantes Minerais Foliare

Atualmente, é aceito que a vida vegetal teve seu início na água. Neste habitat, onde hoje ainda vive a maioria dos vegetais, as plantas tinham à sua disposição todos os fatores necessários. Com a adaptação das plantas fora da água, por meio da evolução, as partes da planta se especializaram e passaram a executar determinadas funções. As raízes se especializaram em fixação e absorção de nutrientes, as folhas em fotossíntese e respiração e o caule em transporte de solutos, ligando as raízes às folhas. Entretanto, as partes aéreas não perderam a capacidade de absorver nutrientes, conforme Figura 4.

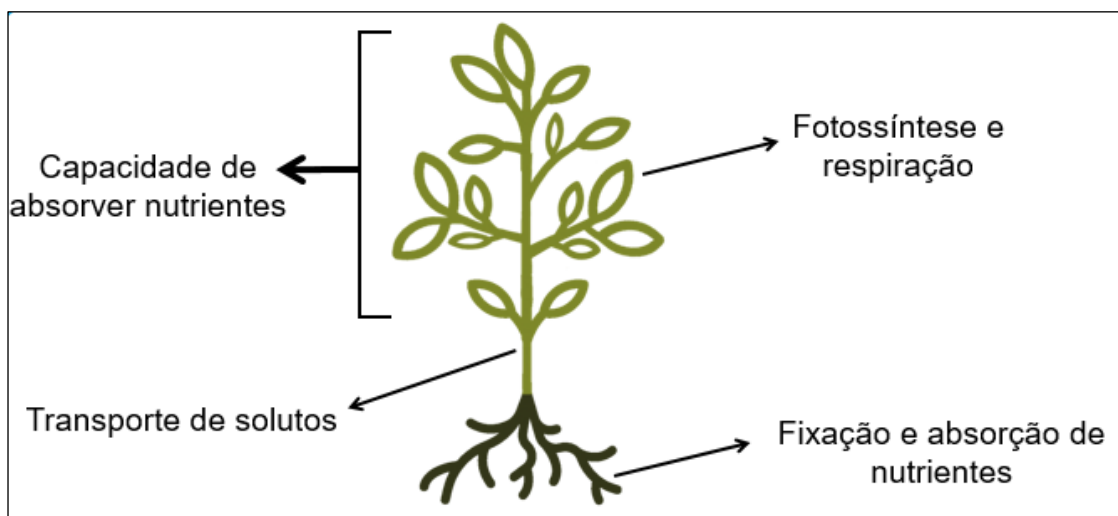


Figura 8. Funções executadas pela planta. *Fonte:* Mocellin, 2004

Em um breve histórico da adubação foliar temos: 1844 - Relatos de aplicação de Fe em videira; 1874 - aplicação de chorume diluído em água em plantas de jardim na Alemanha; 1940-45 - grande impulso na absorção iônica devido a sobras de radioisótopos; 1945 - Início de pesquisas com adubação foliar no Brasil, pelo IAC e pela ESALQ; 1960-70 - grande número de firmas vendendo produtos para aplicação foliar, muitas vezes prometendo substituir a adubação do solo (Faquin, 2005; Mocellin, 2004; Prado, 2012).

A prática da adubação foliar vem se desenvolvendo intensamente nos últimos anos, como rotina, em várias culturas de interesse econômico, incluindo horticulturas e fruticulturas (Jat, 2020 e Tripathi et al, 2015). O uso de micronutrientes, via foliar, aumenta continuamente em função do maior conhecimento dos macronutrientes e micronutrientes presentes no solo e se disponíveis para a planta ou não, assim como, do aumento nos procedimentos de diagnósticos das culturas e seus cultivares.

Fertilizantes foliares são, de longe, o mais efetivo sistema para aplicar micronutrientes ou pequenas quantidades de nutrientes como suplementos dos elementos mais importantes, podendo corrigir deficiências, aumentar colheitas fracas ou danificadas, aumentar a velocidade de crescimento e aumentar a qualidade de crescimento, o que constitui o objetivo principal no uso de fertilizantes (Camargo, 2012). Mais recentemente, nanocarregadores têm sido empregados na fertilização foliar em diferentes culturas visando implementar o crescimento e a produtividade das colheitas (Morab et al, 2021).

1.3. Por que utilizar fertilizantes foliares à base de compostos de coordenação?

É importante destacar que os fertilizantes foliares, devem ser produtos quelatizados ou complexados, pois os complexos metal-quelatos usados em fertilizantes foliares precisam ter uma ligação química suficientemente forte para protegê-los de inesperadas reações químicas que os decomponham ou modifiquem, mas, uma vez dentro das plantas, devem liberar facilmente o íon metálico, garantindo a chegada do nutriente intacto.

Os complexos ou compostos de coordenação são espécies químicas formadas por um íon metálico no centro de uma estrutura geométrica providenciada pelo arranjo ao redor do mesmo de moléculas ou íon denominados ligantes (Toma, 2016). Os

ligantes podem ser neutros, como H₂O, NH₃, aminas, aminoácidos, ou aniônicos, como Cl⁻, Br⁻, OH⁻, oxalato, carbonato, carboxilatos, e em geral estabilizam diferentes estados de oxidação dos íons metálicos. A ligação envolve compartilhamento de pares de elétrons entre o íon metálico (M) e átomos coordenantes do ligante, sendo N, O, S, P os mais usuais.

Dependendo da natureza do íon metálico, determinada pela sua configuração eletrônica, e por seu estado de oxidação existem preferências por determinados ligantes. Na Teoria de ácidos e bases duros e moles, proposta por Ralph G. Pearson, é possível prever essas preferências (Pearson, 1966). Nessa classificação, ácidos duros preferem se ligar a bases duras, formando ligações com forte caráter iônico. Ao contrário, ácidos moles têm predileção por formar ligações com bases moles, e a ligação tem caráter substancialmente covalente. Na Tabela abaixo são especificados os átomos ligantes preferenciais para formar complexos mais estáveis. Íons metálicos com cargas catiônicas elevadas e raios pequenos comportam-se como ácidos duros, enquanto íons metálicos com menor carga e raios grandes comportam-se como entidades moles. Os elétrons neste caso são mais facilmente removidos ou compartilhados. De maneira análoga, ligantes pequenos atuam como bases duras e ligantes com acúmulo de cargas negativas, mais polarizáveis, comportam-se como bases moles.

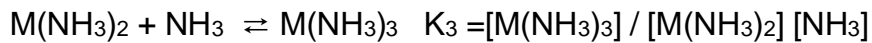
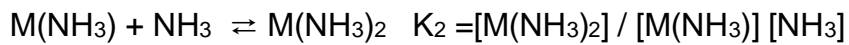
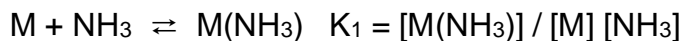
Tabela 2. Preferências dos metais segundo a classificação de Pearson

Metais duros	N >> P > As > Sb O >> S > Se > Te F > Cl > Br > I
Metais moles	N << P > As > Sb O << S, Se, Te F < Cl < Br < I

A geometria ao redor do íon metálico é determinante para várias das propriedades do complexo metálico ou composto de coordenação formado. Apesar da amplitude do conceito de compostos complexos, se considera normalmente uma reação de formação de complexos aquela na qual uma ou várias moléculas do solvente são deslocadas por outras espécies químicas. Estas espécies químicas unidas ao íon central se denominam ligantes (L), enquanto o número máximo de átomos doadores de elétrons dos ligantes (n) se denomina número de coordenação

do íon central. O ligante pode ser monodentado, bidentado, tridentado ou polidentado, dependendo do número de sítios de ligação, envolvidos na formação do complexo (Kettle, 1998).

Quelante é o ligante com no mínimo dois grupos funcionais participando da formação do complexo quelato, apresentando maior estabilidade termodinâmica do que complexos monodentados. Assim, tem-se os equilíbrios de formação e as correspondentes constantes de estabilidade de complexos metálicos:



onde K_1, K_2, \dots, K_4 são constantes individuais, referentes à ligação subsequente de cada um dos ligantes.



e β são as chamadas constantes globais, referentes à coordenação de vários ligantes.

Obs.: As cargas foram suprimidas nessas equações para simplificação.

Quelato é o composto formado com agente quelantes com no mínimo dois grupos funcionais participando da formação do complexo. Quelatos podem ser bidentados, tridentados ou polidentados e apresentam maior estabilidade do que os respectivos complexos monodentados (Kettle, 1998).

1.4. Teoria dos Compostos de Coordenação

A ideia de coordenação de ligantes a íons metálicos remonta às teorias de Alfred Werner e sua meticulosa acumulação de evidências dos números de coordenação e geometrias de complexos de íons metálicos como Co(III) e Pd(II) (Kauffman, 1973; Martell & Calvin, 1952). Na formação de complexos, o íon metálico central atua como ácido de Lewis (receptor de pares eletrônicos) e os ligantes atuam como bases de Lewis, doadores de pares eletrônicos (Lawrence, 2013).

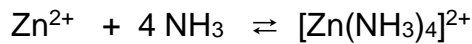
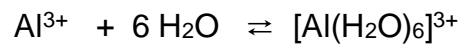
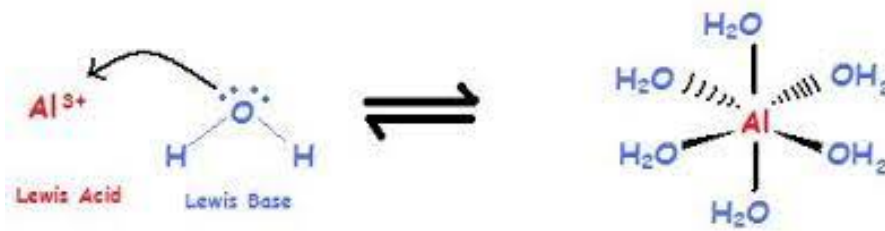


Figura 5. Alumínio age como um ácido de Lewis e aceita elétrons da água, que age como uma base de Lewis. Isto explica o resultante íon Hexaáquoaluminio(II). *Fonte:* Adaptado de: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Acids_and_Bases/Acid/Lewis_Concept_of_Acids_and_Bases](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Acids_and_Bases/Acid/Lewis_Concept_of_Acids_and_Bases) (University of California, Davis).

Em sua teoria, Werner percebeu que os íons metálicos possuem números típicos ou característicos de ligantes coordenado a eles, como os íons Co(III) e Pd(II) com seus números de coordenação preferenciais de seis e quatro, respectivamente, e que esses números não eram necessariamente os mesmos dependendo da natureza e do estado de oxidação do íon metálico. Assim, íons como Mn(II), Fe(II), Co(II) e Co(III) usualmente apresentam geometria octaédrica (Oh), enquanto Cu(II) apresenta estrutura tetragonal (octaedro distorcido D_{4h}, por exemplo com 4 ligantes monodentados equatoriais e dois axiais, a distâncias diferentes) ou Pt(II) apresenta geometria quadrada planar (D_{4h} planar). Werner percebeu ainda que ligantes são dispostos no espaço em geometrias definidas, visando uma distribuição esférica, que podem ser representadas por poliedros, como os mais usuais octaedro, prisma trigonal, pirâmide de base quadrada, ou tetraedro. A coordenação octaédrica leva à geometria Oh de complexos de Co(III) ou geometria quadrada-planar D_{4h} de complexos de Pd(II) ou Pt(II).

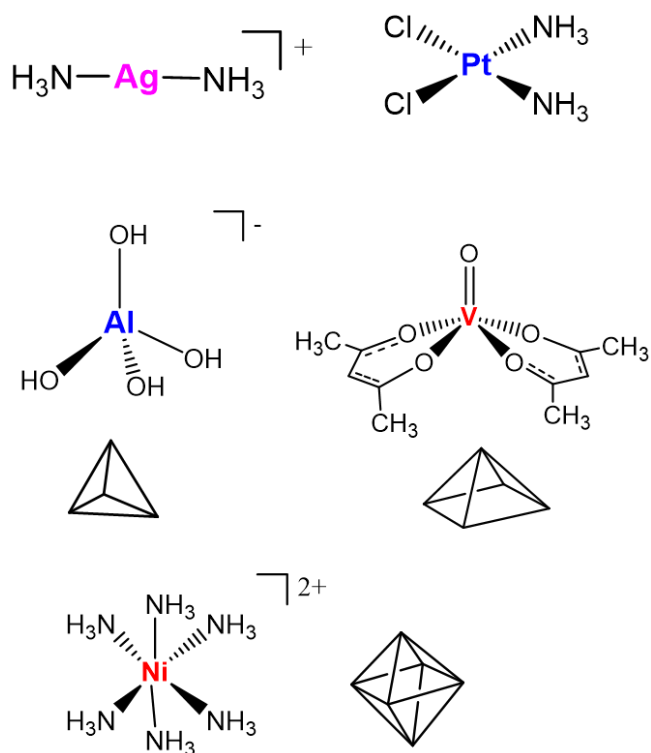
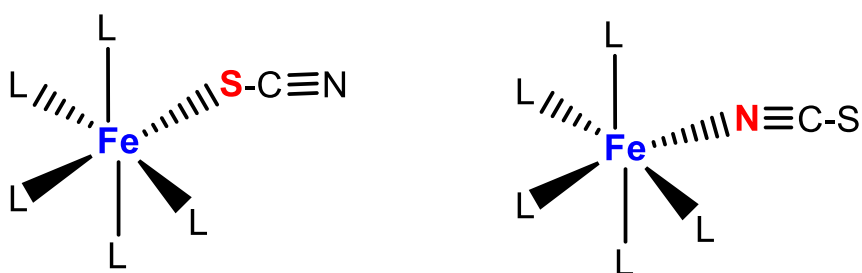
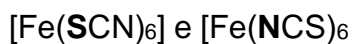


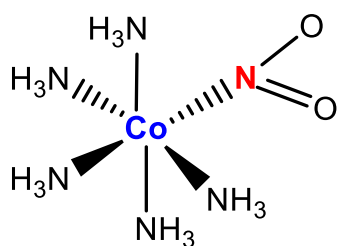
Figura 6. Geometrias usuais verificadas de compostos de coordenação. *Fonte:* Martel & Hancock, 1996

Geometrias específicas de coordenação foram responsáveis pela ocorrência de isômeros ópticos e geométricos nesses complexos, e que possibilitaram a constatação da teoria, conforme resumido na Figura 7 (Martell & Hancock, 1996). A isomeria de compostos de coordenação, além de isômeros geométricos e ópticos, inclui ainda isômeros de ligação, isômeros de ionização, isômeros de hidratação, isômeros de coordenação.

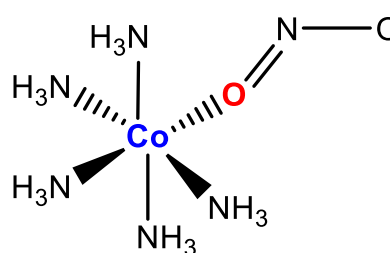
Alguns exemplos:

a) isômeros de ligação



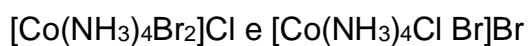
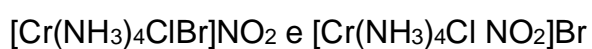


nitro

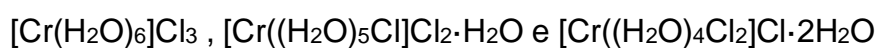


nitrito

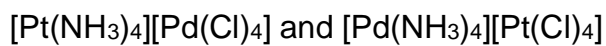
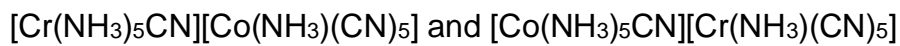
b) isômeros de ionização



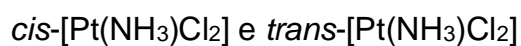
c) isômeros de hidratação



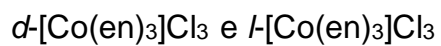
d) isômeros de coordenação



e) isômeros geométricos



f) isômeros ópticos (enantiômeros)



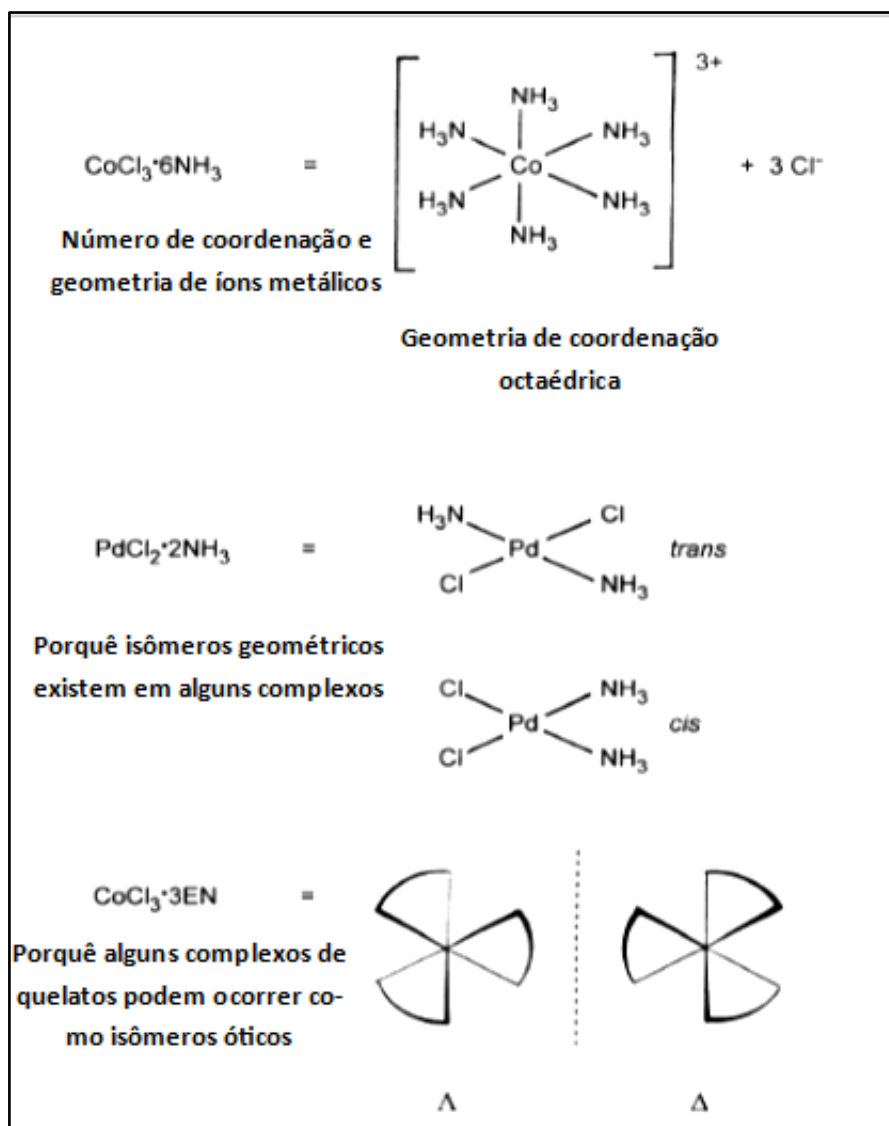


Figura 7. Um resumo dos atos explicados pela teoria de Werner sobre a coordenação. *Fonte:* Martell & Hancock, 1996.

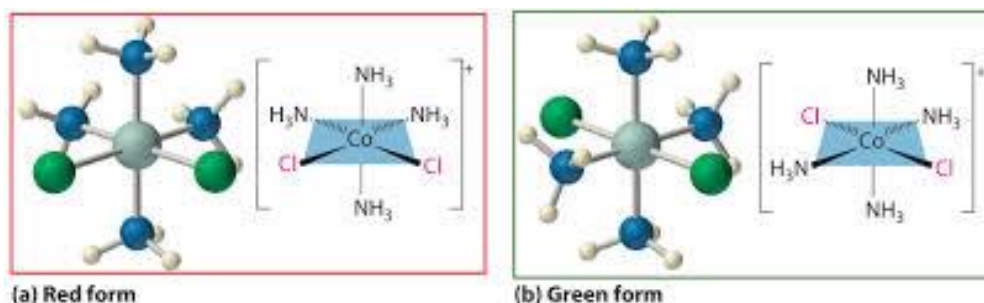


Figura 8 - Isômeros geométricos, cis e trans, do composto de cobalto $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$. *Fonte:* Adaptado de: General Chemistry: Principles, Patterns, and Applications, Saylor Academy (2012)

A química da coordenação floresceu nos anos 50, com o estudo dos equilíbrios em solução evidenciando o reconhecimento do efeito quelato. O resultado do efeito quelato é que os ligantes com muitos átomos doadores (ligantes multidentados), como os ligantes de poliamina na Figura 9, formam complexos termodinamicamente mais estáveis do que complexos análogos contendo ligantes monodentados de N, como amônia (Schwarzenbach, 1952).

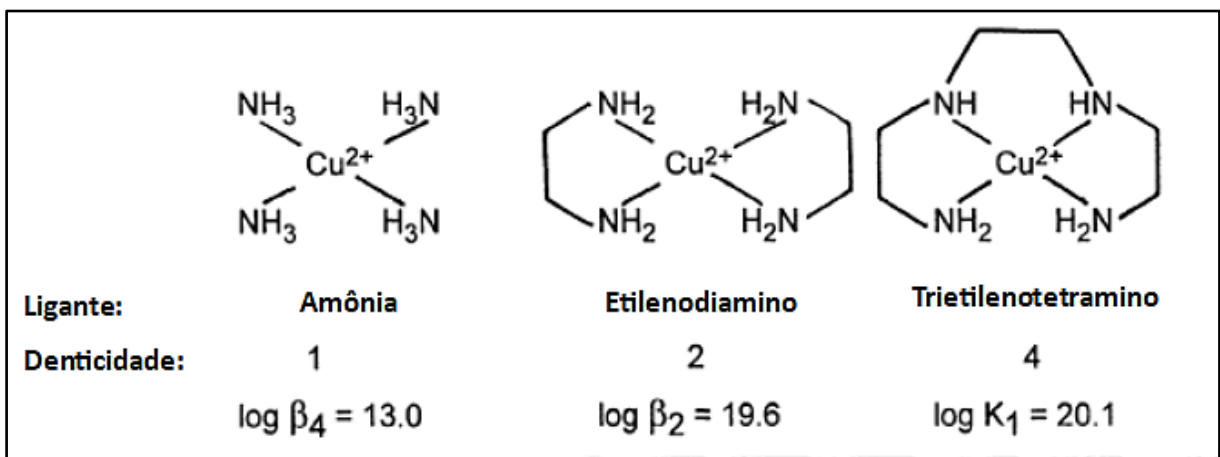


Figura 9. Constantes de formação de complexos de cobre (II) com ligantes doadores de nitrogênio de diferentes denticidades. *Fonte:* Martell & Hancock, 1996.

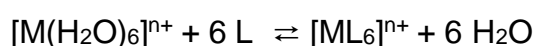
Quelato é o composto formado com agentes quelantes com no mínimo dois grupos funcionais participando da formação do complexo (bidentados, tridentados ou polidentados) apresentando maior estabilidade do que os respectivos complexos monodentados. Os quelatos são obtidos pela reação de sais metálicos com ligantes inorgânicos (ex.: Cl^- , Br^- , NH_3 , NO , etc.) ou moléculas orgânicas (contendo grupamentos coordenantes como $-\text{NH}_2$, $-\text{COO}^-$, $-\text{C}=\text{NOH}$, $-\text{RC}=\text{NR}$, etc) que podem ser sintéticos ou compostos naturais, protegendo os cátions metálicos de reações indesejáveis, como a precipitação. Por esta razão, precursores sintéticos que têm a capacidade de fazer um quelato estável, em termos de estabilidade termodinâmica, térmica, reacional frente a oxidantes, são muito utilizados na nutrição foliar. EDTA (ácido etileno diaminotetraacético) e EDDHA (ácido etileno diamino-hidroxifenilacético) são os mais conhecidos. Quando coordenados a íons metálicos esses ligantes devem ser nomeados em siglas com 5 ou 6 letras minúsculas: nta, edta, eddha (Hartshorn et al, 2015 e Connelly et al, 2005).

Ligantes poliamínicos como o ácido etilendiaminotetracético (EDTA), ácido nitrilotriacético (NTA), ácido dietilenotetraminopentacético (DTPA), ácido 1,3-

propilenodiaminapentacético (PDTA) e ácido N- hidroxietil-etilenodiaminatriacético (HEDTA) são largamente utilizados em diferentes ramos industriais: indústria dos detergentes, cosméticos, agroindústria, laticínios, pasta de papel, indústria fotográfica, têxtil, couro e metal (Schowanek et al, 1997). Apresentam constantes de formação ou de estabilidade bastante altas, como mostrado na Tabela abaixo, o que significa alta **estabilidade termodinâmica**. Todos estes setores industriais têm um problema comum que reside na ocorrência de reações secundárias e danificação de unidades processuais, em resultado da presença de metais de transição.

Equilíbrios Metal-ligantes	Constantes de formação, K_f
$Ag^+ + 2 NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+$	$1,6 \times 10^7$
$Al^{3+} + 4 OH^- \rightleftharpoons [Al(OH)_4]^-$	$1,1 \times 10^{33}$
$Cd^{2+} + 4 Cl^- \rightleftharpoons [CdCl_4]^{2-}$	$6,3 \times 10^2$
$Cd^{2+} + 4 CN^- \rightleftharpoons [Cd(CN)_4]^{2-}$	$6,0 \times 10^{18}$
$Co^{2+} + 6 NH_3 \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{2+}$	$1,3 \times 10^5$
$Co^{3+} + 6 NH_3 \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{3+}$	$2,0 \times 10^{35}$
$Co^{2+} + 4 SCN^- \rightleftharpoons [Co(SCN)_4]^{2-}$	$1,0 \times 10^3$
$Cu^{2+} + 4 NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$2,1 \times 10^{13}$
$Fe^{2+} + 6 CN^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}$	$7,7 \times 10^{36}$
$Fe^{3+} + 6 CN^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{3-}$	$1,0 \times 10^{42}$
$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons [Fe(SCN)]^{2+}$	$8,9 \times 10^2$
$Ni^{2+} + 4 CN^- \rightleftharpoons [Ni(CN)_4]^{2-}$	$1,0 \times 10^{31}$
$Ni^{2+} + 6 NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_6]^{2+}$	$5,6 \times 10^8$

Outro fator importante para explicar a alta estabilidade desses complexos metal-ligantes é o **fator entrópico**. Ao formar quelatos, várias moléculas de solvente (em geral água) são liberadas. Supondo um íon que forma complexos octaédricos (6 sítios de coordenação):

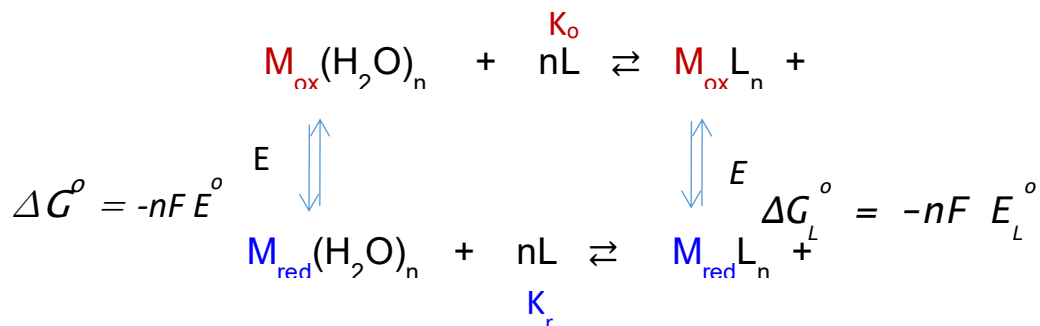


Perante este cenário, os agentes quelantes que formam complexos estáveis com vários íons metálicos (Fe, Co, Cu, Mn, Ni, etc) apresentam-se como uma solução para este problema, na medida em que ao estabelecerem ligações coordenadas com os cátions metálicos, tornam-nos solúveis em água e atenuam a sua reatividade. Uma aplicação pouco diferente, mas com o mesmo fundamento, é na agricultura. Neste caso, os ligantes são usados para complexar alguns metais indispensáveis às plantas tornando-os biocompatíveis e indisponíveis (Jacobson, 1951). Mais recentemente, estes compostos têm sido usados como agentes complexantes em estudos de remediação de solos contaminados com metais (Zhao et al, 2019 e Mohamed et al., 2013).

Os ligantes modificam a reatividade de íons metálicos, modificando seu potencial de redução, sua carga formal e sua geometria.

A partir da equação de Nerst:

$E = E^{\circ} - (RT / nF) \ln K$, sendo K a constante de equilíbrio e de um ciclo termodinâmico:



pode-se calcular os potenciais para diferentes ligantes.

$$\Delta G_1^{\circ} + \Delta G_2^{\circ} = \Delta G_3^{\circ} + \Delta G_4^{\circ}$$

$$-nF E^{\circ} + (RT/nF) \ln K_{red} = (RT/nF) \ln K_{ox} - nF E_L^{\circ}$$

onde F = constante de Faraday

K_o = constante de equilíbrio para as espécies oxidadas

K_r = constante de equilíbrio para as espécies reduzidas

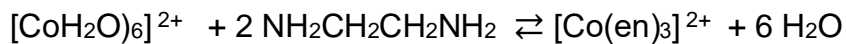
E° = potencial da espécie aquosa

E_L° = potencial da espécie ML

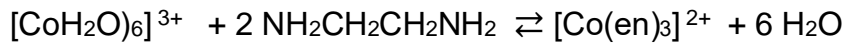
Exemplos:

$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + e^- \rightarrow [Fe(H_2O)_6]^{2+}$	+0,77 V	$[Cu(H_2O)_4]^{2+} + e^- \rightarrow [Cu(H_2O)_4]^+$	+0,150 V
$[Fe(phen)_3]^{3+/2+}$	+1,15 V	$[Cu(im)_2]^{2+/+}$	+0,345 V
$[Fe(oxalato)_3]^{3-/4-}$	+0,02 V	$[Cu(gly)_2]^{2+/+}$	-0,160 V

Adicionalmente, tem-se o **fator cinético**, que diz respeito à velocidade com que os ligantes são substituídos na esfera de coordenação do íon (Toma, 2016). Em termos gerais, compostos lábeis são aqueles em que a substituição se dá num intervalo de tempo de até 1 min. Caso contrário, são denominados compostos inertes. Exemplos clássicos são os complexos de cobalto(II) e cobalto(III). Enquanto Co^{II} é lábil, substituindo imediatamente as moléculas de água coordenadas por moléculas de etilenodiamina (en), Co^{III} é inerte; a substituição neste caso pode levar dias:



Percebe-se imediatamente a mudança de cor da solução, de rosa para alaranjado.



Neste caso não se observa mudança de cor. O equilíbrio está deslocado para a esquerda. Por esta razão, frequentemente complexos de cobalto são preparados a partir de cobalto(II) e, após substituição do ligante, são oxidados a cobalto(III).

Portanto, a escolha adequada de ligantes para determinadas aplicações (industriais ou biológicas) constitui uma etapa fundamental no estudo de compostos de coordenação.

Não havendo comprovação de função nutricional ou metabólica por parte dos ligantes sintéticos no metabolismo foliar, faz-se necessário avaliar a utilização de agentes quelantes naturais, onde há possibilidade de aproveitamento nutricional e metabólico (Kiefer, 2005; Sekhon, 2003).

Assim, os quelantes naturais como intermediários moleculares (como ácido húmico e fúlvico, amino ácidos, poliflavonóides (que possuem longas cadeias orgânicas), e compostos de baixo peso molecular (como ácido cítrico, ascórbico ácido, ácido tartárico que possuem cadeias orgânicas curtas) são facilmente difusos no citoplasma celular de acordo com a sua estrutura química e vem ganhando notoriedade no espaço nutricional pois estes quelantes não são fitotóxicos para as plantas (Koksal, Dumanoglu, & Gunes, 1999).

Tendo como foco principal o trabalho desenvolvido, isto é, a proposição de compostos para aplicação foliar, aventou-se o uso de aminoácidos como ligantes para diferentes íons metálicos, essenciais para as plantas.

1.5. Aminoácidos

Os aminoácidos são substâncias que apresentam um grupo de amina e um carboxílico ligados ao mesmo carbono. Os aminoácidos de importância biológica têm estes grupos ligados a carbono α . As espécies de aminoácidos diferem uma das outras por possuírem diferentes cadeias laterais ligados ao carbono α , assim a cadeia lateral dá a cada aminoácido a sua identidade (Greenstein & Winitz, 1961). Os aminoácidos podem apresentar-se na forma carregada ou neutra, dependendo do pH do meio no qual se encontram. Todos os 20 aminoácidos comumente encontrados em proteínas, exceto a Prolina, possuem os grupos α amino e α carboxílico livres (Nelson & Cox, 2018).

A cadeia lateral dos aminoácidos assegura diversas classificações como polaridade, acidez e basicidade.

Todos os aminoácidos naturais ou os obtidos por hidrólise de proteínas tem sempre um grupo amínico ou imínico adjacente ao grupo carboxílico. Todos esses aminoácidos, com exceção da glicina, apresentam pelo menos um átomo de carbono quiral, e conseqüentemente existem em duas formas opticamente ativas, denominadas *D*-aminoácido e *L*-aminoácido. Essas configurações, D e L, referem-se à configuração de determinados carbonos quirais e não ao sentido da rotação ótica desses compostos (Nelson & Cox, 2018).

1.5.1. Classificação

Aminoácidos tem sido classificado de várias maneiras, como, por exemplo, em alifáticos, aromáticos e heterocíclico; ou em aminoácidos monoamino-monocarboxílicos (neutros), monoamino-dicarboxílicos (ácidos) e diamino-monocarboxílicos (básicos). A classificação mais significativa baseia-se na apolaridade dos radicais R, ligados ao carbono em α carboxila e de acordo com essa propriedade os aminoácidos são classificados em:

- 1) Aminoácidos nos quais R é não polar ou hidrofóbico: aminoácidos alifáticos, todos com caráter hidrofóbico (alanina, fenilalanina, glicina, isoleucina, metionina, Prolina, triptofano, valina).
- 2) Aminoácidos nos quais R é polar, mas sem cargas: Os resíduos ligados ao carbono adjacente à carboxila têm grupos polares (hidroxilas, sulfidrilas etc.) e, portanto, com capacidade de formar ligações de hidrogênio. Também neste

caso os resíduos poderão ser alifáticos ou aromáticos (asparagina, cisteína, glutamina, hidroxiprolina, serina, tirosina, treonina).

- 3) Aminoácidos nos quais R é carregado positivamente: as cargas positivas são causadas por um segundo grupo amínico ou por um grupo imínico. São denominados básicos (arginina, hidroxilisina, histidina, lisina).
- 4) Aminoácidos nos quais R é carregado negativamente: a carga negativa é causada pela presença de um segundo grupo carboxílico. São denominados ácidos (ácido aspártico, ácido glutâmico).

Existe um valor de pH chamado ponto isoelétrico (pI), que é característico para cada aminoácido, Tabela 2, no qual o aminoácido não apresenta carga, pois a carga positiva do grupo NH_3^+ é neutralizada pela negativa do grupo COO^- . Quando o pH do meio for superior ao seu pI o aminoácido se apresentará na sua forma positiva (Garret & Grisham, 2016). Devido a esta propriedade os aminoácidos apresentam-se como “zwitterions” (Hollum, 1994).

Tabela 2. Ponto Isoelétrico (pI) dos aminoácidos

Aminoácidos	pI	Aminoácidos	pI
Alanina	6,00	Arginina	10,76
Lisina	9,74	Glicina	5,97
Prolina	6,30	Cisteína	5,07
Leucina	5,98	Triptofano	5,89
Isoleucina	6,02	Ácido Glutâmico	3,22
Metionina	7,54	Ácido Aspártico	2,77
Fenilalanina	5,48	Serina	5,68
Treonina	5,64	Glutamina	5,65
Tirosina	5,66	Valina	5,96
Histidina	7,59	Asparagina	5,41
Ornitina	9,70		

Fonte: Adaptado de Garret & Grisham, 2016

Os aminoácidos que possuem além dos grupos amino e carboxílico, outros grupos, Tabela 3, podem reagir de diferentes formas dependendo da natureza do grupo funcional. Ácido aspártico e glutâmico possui um segundo grupo carboxílico e apresentam um caráter mais ácido, enquanto lisina, arginina e histidina possuem um segundo grupo amino sendo, portanto, aminoácidos com um caráter básico maior.

A capacidade dos aminoácidos em atuarem como ligantes para íons metálicos estão relacionados não só à presença dos grupos amino e carboxílico, mas também a estes outros grupos funcionais na cadeia lateral, que permitem a formação de quelatos. Entretanto, como os grupos são diferentes em sua natureza, a capacidade dos aminoácidos de se ligarem a metais também é diferente. Por exemplo, os grupos R-OH, R-NH₂, R-CO₂ podem ser classificados como ligantes duros, enquanto que os grupos R-SH, R₂S podem ser classificados como moles. Com isso, os aminoácidos não podem ser classificados de uma única maneira e estão aptos a combinarem-se de diferentes formas com diferentes íons metálicos (Person, 1968).

Tabela 3. Valores de pKas para os aminoácidos

Aminoácidos	Grupamento α -COOH	Grupamento α -NH ₃ ⁺	Cadeira lateral
Alanina	2,30	9,90	
Lisina	2,20	9,20	10,80
Asparagina	2,02	8,80	
Ornitina	1,94	8,65	10,76
Prolina	2,10	10,60	
Leucina	2,40	9,60	
Isoleucina	2,40	9,70	
Metionina	2,30	9,20	
Fenilalanina	1,80	9,10	
Treonina	2,60	10,40	13,00
Tirosina	2,20	9,10	10,90
Histidina	1,80	9,20	6,00
Arginina	1,80	9,00	12,50
Glicina	2,40	9,80	
Cisteína	1,80	10,80	8,30
Triptofano	2,38	9,39	
Ácido Glutâmico	2,20	9,70	4,30
Ácido Aspártico	2,00	10,00	3,90

Serina	2,10	9,20
Glutamina	2,17	9,13
Valina	2,30	9,60

Fonte: Adaptado de Lehninger, 2018

Em solução aquosa, os aminoácidos contêm grupos α -carboxila fracamente ácidos e grupos α -amino fracamente básicos. Além disso, cada aminoácido ácido e cada aminoácido básico contém um grupo ionizável na cadeia lateral. Assim, tanto os aminoácidos livres quanto alguns aminoácidos combinados por meio de ligações peptídicas podem atuar como tampões (Lehninger, 2018).

Neste estudo, foi avaliado dentre os aminoácidos, os mais favorecidos para uso em aplicação foliar combinado com sua constante de formação com os metais de interesse, bem como a sua facilidade de operacionalizar a produção dos compostos em bancada. Com isso, a Tabela 4 com as constantes de formação foi conferida:

Tabela 4. Constantes de formação de aminoácidos com os metais cobre, manganês, zinco, cobalto, níquel e magnésio em proporções 1:2 M:L comparadas à constante de formação de edta e glifosato com os respectivos metais em proporções 1:1 M:L

Aminoácidos	Cobre	Manganês	Zinco	Cobalto	Níquel	Magnésio
Alanina	14,9	4,29	8,55	4,82	9,9	
Lisina	14,0	4,20		7,07	9,15	
Asparagina	14,36	5,22	9,43	8,1	10,23	
Ornitina	13,51	3,8	7,18	6,72	8,74	
Prolina	16,36	5,53	9,69			
Leucina	15,0	4,1	8,56	8,9	10,2	
Isoleucina	15,4		8,94	8,94		
Metionina	14,6		8,33	7,58	9,89	
Fenilalanina	14,8					
Treonina	14,69	3,96	8,6	8,0	10,01	
Tirosina	10,06				9,4	
Histidina	18,10	6,16	12,04	12,38	15,52	
Arginina	13,85	4,0	8,10	7,05		
Glicina	15,0	4,5	9,19	8,46	10,58	1,34 (1:1)
Cisteína	19,2	7,5	18,2	9,3	9,4	4,0
Triptofano	15,4	5,15	4,69			

Ácido Glutâmico	14,84	6,8	8,25	10,2	10,8	4,0
Ácido Aspártico	15,93	6,4	10,1	11,4	12,39	4,2
Serina	14,5	3,98	8,5	7,8	9,9	
Glutamina	14,23		7,94		9,42	
Valina	14,9	4,0	8,24		10,2	
Edta	18,8	13,9	16,44	16,5	18,4	8,83
Glifosato	11,92	5,53	8,4			3,25

Fonte: Adaptado de Martell & Smith, 1982

Para a seleção dos aminoácidos ácido glutâmico e ácido aspártico levou-se em consideração além dos itens mencionados anteriormente, biodisponibilidade em mercado para aquisição dos materiais, pois, os materiais de alto custo e aquisição dificultada impactam na operacionalização do processo. Dessa forma, com constantes de estabilidade relativamente altas, quando comparadas às constantes de formação dos mesmos metais com edta e glifosato (defensivo agrícola comumente utilizado, com características complexantes e que, poderia causar reações de substituição de ligantes quando em contato com um complexo de constante de formação inferior à dele) foram selecionados os aminoácidos ácido aspártico e ácido glutâmico.

1.6. Ácido Aspártico e Ácido glutâmico nas plantas

Para as plantas, os aminoácidos são fundamentais: formam as proteínas, que participam dos tecidos e atuam como enzimas, são precursores de vitaminas, de hormônios, nucleotídeos, ácidos nucleicos e hormônios (Albuquerque & Dantas, 2010).

Porém, os aminoácidos agem de outras maneiras nos vegetais e, por vezes, ativam o metabolismo das plantas. O ácido aspártico, responde pela translocação do nitrogênio pelo floema (que distribui a seiva elaborada das folhas para os demais órgãos das plantas) (Taiz L. , Zeiger, Moller, & Murphy, 2017).

O ácido glutâmico desempenha papel fundamental na eficiência do metabolismo do nitrogênio, pois é o primeiro composto formado na assimilação desse elemento, formando as amidas glutamina e asparagina, e a partir desses, o transporte para os diferentes órgãos da planta é sintetizado pela incorporação da amônia em compostos

orgânicos, dando origem a vários aminoácidos, sendo a principal via de entrada de N mineral nos compostos orgânicos nas plantas (Taiz, Zeiger, & Santarem, 2004).

Todos os aminoácidos são derivados de intermediários da glicólise, do ciclo do ácido cítrico ou da via das pentoses fosfato. O nitrogênio entra nessas vias através do glutamato e glutamina (Lehninger, 2006).

Quando se aplica aminoácidos na adubação economizam-se rotas metabólicas e, em consequência, energia, sendo que tais compostos são incorporados rapidamente nas vias metabólicas, estimulando a síntese de proteínas

1.7. Metais considerados para o estudo

A necessidade de se aplicar complexos de metais nas plantas se dá pela necessidade de nutrição e do papel fundamental que cada um dos macros e micronutrientes desempenham no metabolismo foliar. Os metais considerados para este estudo são: cobre, manganês, zinco, cobalto, níquel e magnésio:

Cobre – é um componente de inúmeras metaloenzimas e agente ativo na transferência de elétrons. O cobre é elemento importante na fotossíntese, atuando no transporte eletrônico via plastocianina. Na respiração atua na oxidação terminal pela oxidase do citocromo. Também aumenta a resistência às doenças e age na síntese protéica. É componente de inúmeras enzimas, como ácido ascórbico oxidase, tirosinase, monoamina oxidase, uricase, citocromo c oxidase, fenolase, lacase e plastocianina, onde desempenha funções cruciais para o bom desenvolvimento das plantas (Taiz, Zeiger, & Santarem, 2004)

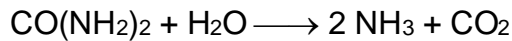
Manganês – atua na fotossíntese, sendo envolvido na estrutura, funcionamento e multiplicação de cloroplastos, também realiza o transporte eletrônico. O manganês é requerido para a atividade de algumas desidrogenases, descarboxilases, quinases, oxidases e peroxidases. Está envolvido com outras enzimas ativadas por cátions e na evolução fotossintética de oxigênio (Dias J. S., 2012)

Zinco – é considerado um ativador enzimático nas plantas. Controla a produção de importantes reguladores de crescimento, que afetam tanto o crescimento como o desenvolvimento (Dias J. S., 2012). O zinco potencializa a produção do hormônio de crescimento (auxina) – sintetase do triptofano e metabolismo de triptamina. O zinco é constituinte do álcool desidrogenase, desidrogenase glutâmica, anidrase carbônica etc. (Taiz, Zeiger, & Santarem, 2004). Este elemento se concentra

nas zonas de crescimento devido à maior concentração auxínica, sendo a auxina um importante hormônio vegetal que atua regulando o crescimento e desenvolvimento da planta. (Dias J. S., 2012).

Cobalto – é essencial para a fixação biológica do N₂ por bactérias fixadoras de vida livre ou por sistemas simbióticos (Faquin, 2005). O Co é um componente vital necessário para sintetizar a vitamina B12, que é necessária para formar a hemoglobina, que, por sua vez, é diretamente relacionada ao sucesso para a fixação de N nos nódulos das raízes e leguminosas (Reetz, 2017).

Níquel – estudos têm mostrado que o níquel é um metal componente da urease, enzima que catalisa o desdobramento da ureia:



É considerado importante para o desenvolvimento dos grãos e maturação e no movimento do Fe para dentro das células das plantas. (Dias J. S., 2012).

Magnésio - O magnésio é absorvido como íon bivalente positivo (Mg²⁺). É um constituinte da molécula de clorofila, necessário a várias reações enzimáticas. Por ser constituinte da clorofila e sua deficiência aparece com um amarelecimento entre as nervuras das folhas mais velhas (Vitti, Queiroz, & Quintino, 2018).

1.8. Secagem em Spray Dryer

Com o crescente desenvolvimento populacional, exigindo aumento na produtividade de alimentos e, conseqüentemente, provocando impacto industrial na produção de fertilizantes, o setor agrícola tornou-se foco em pesquisas que visam o melhor aproveitamento do potencial de disponibilidade dos nutrientes (Souza, 2011)

Para otimização dos recursos e aumento de rendimento, tanto nas plantações de soja, quanto em outras culturas, as matérias primas utilizadas para a produção de fertilizantes foliares devem apresentar características de natureza física, química ou físico-química que favoreçam esta eficiência (Lopes &Guilherme, 2000), tais como concentração, ponto de deliquescência, porosidade, solubilidade, tamanho e carga elétrica (Andreazza, 2006; Fernández, 2015).

A característica com maior destaque é a apresentação de alta solubilidade em água, de modo que, durante a aplicação do fertilizante foliar, seja efetivado o uso da concentração dos nutrientes em solução, conforme o esperado teoricamente. Além disso, esta característica possibilita evitar o entupimento de bicos nos pulverizadores

(Sousa et al., 2011) e a perda por decantação após repouso da mistura, uma vez que, embora não seja regulamentado pelo órgão fiscalizador, os fertilizantes foliares são geralmente empregados simultaneamente aos agrotóxicos, com o intuito principal de reduzir custos de aplicação e ainda aumentar a possibilidade de melhorar o rendimento (Fageria Et Al., 2009; Gowariker, 2009).

Dentre as técnicas existentes, destacam-se como alternativas de estudo a granulação utilizando leite fluidizado, o método por spray dryer e o processo de liofilização (Majumdar, 2015). O spray dryer possui ampla aplicação em escala industrial, uma vez que se sobressai diante dos demais existentes, no que tange ao custo de processo e à qualidade do produto final. Sua utilização abrange principalmente o ramo alimentício, como na obtenção de leite em pó e achocolatado, além de inovações como farinha de banana verde e café solúvel (Ramos, 2013).

2. OBJETIVOS

O objetivo geral desse trabalho foi desenvolver compostos de coordenação, utilizando aminoácidos, com os metais cobre, manganês, zinco, cobalto, níquel e magnésio para possível aplicação foliar em cultura de soja e elucidação dos prováveis mecanismos de absorção pela planta.

2.1. Objetivos específicos

- Caracterizar os compostos desenvolvidos quanto à densidade, solubilidade, faixa de pH de uso, pH de decomposição, corrosão e compatibilidade físico-química.
- Secagem dos produtos via spray dryer para sua obtenção na forma sólida.
- Determinar a pureza dos compostos isolados, através de análise elementar (CNH) e dos teores dos metais complexados pela técnica de MIP-OES, comparados aos valores teoricamente esperados.
- Utilizar espectroscopia vibracional no infravermelho (FTIR) para caracterização dos produtos desenvolvidos e verificar se correspondiam à proposta.
- Avaliar os possíveis mecanismos de absorção dos correspondentes compostos de coordenação pela planta.
- Determinar a viabilidade do uso dos compostos produzidos para aplicação foliar com avaliações agronômicas pertinentes.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Instrumentação

Para o desenvolvimento dos compostos de coordenação foi utilizada chapa de aquecimento (C-MAG HP 10, IKA®) visando manter aquecimento e agitação durante as reações.

Foi utilizado um spray dryer modelo LM-MSD 1.0 (LabMaq®) com gabinete e coluna construídos em aço com tratamento anticorrosivo e pintura eletrostática em pó para secagem dos compostos desenvolvidos. Para coleta das amostras, frascos de vidro boro-silicato são acoplados como copo coletor (figura 10).



Figura 10. Spray dryer modelo LM-MSD 1.0 - LabMaq

Para determinação de teores de Cobre, Manganês, Zinco, Cobalto, Níquel e Magnésio foi utilizado um espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP-OES), modelo MP-AES 4200 (Agilent Technologies, Austrália), com

vista axial e detector CCD (Charge Couple Device). Para formação e sustentação do plasma, foi utilizado gás nitrogênio produzido por Gerador de Nitrogênio 4107 (Agilent Technologies). Também foi utilizado um sistema de introdução de amostra composto por nebulizador OneNeb® e câmara de nebulização ciclônica de duplo passo.

Para pesagem das amostras e reagentes, foi utilizada uma balança analítica (Ohaus Adventures, Toledo do Brasil, São Paulo, Brasil), com precisão de até 0,0001g.

Foi utilizado um Analisador Elementar de CHN Perkin Elmer modelo 2400 da Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (Central Analítica – IQ USP) para as determinações elementares de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) com precisão de 0,01%.

Para caracterização dos compostos foi utilizado FTIR - Espectrômetro Infravermelho da Perkin Elmer, Spectrum Two, para verificação de grupos presentes nos ligantes e complexos.

Para as determinações de teores de outros elementos de interesse após aplicação foliar foi utilizado um espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP-OES), modelo MP-AES 4200 (Agilent Technologies, Austrália), com vista axial e detector CCD (*Charge Coupled Device*), como descrito acima.

3.2. Materiais, reagentes e soluções

Para o preparo dos complexos em solução foi utilizada água deionizada como solvente e como fonte dos ligantes foram utilizadas amostras comerciais de *L*- ácido aspártico e *L*-ácido glutâmico, do fornecedor Labysynth. Para os metais cobre, manganês, cobalto e níquel foram utilizadas amostras produzidas na empresa Compass Minerals América do Sul (produtos comerciais e utilizados como matéria-prima para formulações), na forma de carbonato. Para o zinco foi utilizado óxido, do fornecedor Zinc –O – Índia, e para o magnésio foi utilizado o Carbonato de Magnésio do fornecedor Bushcle & Lepper, ambos homologados pela empresa.

Na determinação dos teores dos elementos de interesse por MIP-OES todo o material foi imerso em solução de HNO₃ 10% (v/v) por pelo menos 24 horas para descontaminação. Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura tipo I (SpecSol) de elevado grau de pureza (18 MΩ cm). As soluções analíticas de referência para determinação de cobre, manganês, zinco, cobalto, níquel e magnésio foram

preparadas a partir de soluções-estoque contendo 1000 mg. L⁻¹ de cobre (CuCl₂), 1000 mg. L⁻¹ de manganês (MnCl₂), 1000 mg. L⁻¹ de zinco (ZnCl₂), 1000 mg. L⁻¹ de cobalto (CoCl₂), 1000 mg. L⁻¹ de níquel (NiCl₂) e 1000 mg. L⁻¹ de magnésio (MgCl₂) em meio de 1,0% (v/v) de ácido nítrico (Merck KgaA, Darmstadt, Alemanha).

Nos tecidos vegetais as determinações foram realizadas para os elementos cobre, manganês, zinco e magnésio através de AAS (Atomic absorption spectroscopy – Espectroscopia de absorção atômica) utilizando na digestão, água ultrapura tipo I (SpecSol) de elevado grau de pureza (18 MΩ cm), ácido nítrico (Merck KgaA, Darmstadt, Alemanha) e HClO₄ (Merck KgaA, Darmstadt, Alemanha) na proporção de 2:1 (v/v). As soluções analíticas de referência para determinação de cobre, manganês, zinco, cobalto, níquel e magnésio foram preparadas a partir de soluções estoque contendo 1000 mg. L⁻¹ de cobre (CuCl₂), 1000 mg. L⁻¹ de manganês (MnCl₂), 1000 mg. L⁻¹ de zinco (ZnCl₂), 1000 mg. L⁻¹ de cobalto (CoCl₂), 1000 mg. L⁻¹ de níquel (NiCl₂) e 1000 mg. L⁻¹ de magnésio (MgCl₂) em meio de 1:23 de ácido clorídrico: água (Merck KgaA, Darmstadt, Alemanha).

3.3. Procedimento experimental

3.3.1. Desenvolvimento dos compostos de coordenação

Os correspondentes complexos com aminoácidos dos íons metálicos já citados foram obtidos em solução aquosa, a partir de misturas estequiométricas (razão M:L 1:2) com controle de temperatura e pH, ajustando, quando necessário com solução 50% de hidróxido de sódio. Essa metodologia é baseada nos conceitos fundamentais de Química de Coordenação, levando-se em conta as características de cada metal e de cada ligante a ser testado, especialmente sua estabilidade (Martell & Hancock, 1996).

3.3.2. Secagem em spray dryer

Os compostos foram secos via spray dryer conforme metodologia dominadas nos laboratórios da ICL América do Sul Ind. SA. Os parâmetros ajustáveis do equipamento foram definidos com base no maior potencial de secagem do equipamento onde são combinadas 4 variáveis (temperatura de entrada, temperatura de saída, vazão de ar e vazão de líquido), vide Tabela 5.

Tabela 5. Parâmetros definidos no spray dryer para secagem dos compostos

Parâmetros	Secagem
Temperatura de entrada	180°C
Temperatura de saída	120°C
Vazão de ar	4,5 L/min
Vazão de líquido	1,65m ³ /min

3.3.3. Determinação dos teores de Cu, Mn, Zn, Co, Ni e Mg via MIP-OES

Dentre os parâmetros ajustáveis no equipamento para determinação dos teores dos elementos de interesse, foram determinadas as melhores condições, conforme mostrado na Tabela 6, com metodologia vigente nos laboratórios da ICL América do Sul Ind. SA.

Tabela 6. Parâmetros instrumentais para as determinações de Cu, Mn, Zn, Co, Ni e Mg.

Parâmetros	Método para Cu, Mn, Zn, Co, Ni e Mg
Potência de radiofrequência	1 kW
Gás do plasma N ₂ (L.min ⁻¹)	12
Gás auxiliar N ₂ (L.min ⁻¹)	1,5
Rotação da bomba (rpm)	15
Nebulizador	OneNeb®
Câmara de nebulização	Câmara ciclônica de duplo passo
Orientação da tocha	Axial
Comprimento de onda (nm)	324,75 (Cu), 403,076 (Mn), 213,857 (Zn), 340,512 (Co), 305,082 (Ni), 518,360 (Mg)

3.3.3.1. Preparo das amostras

As amostras sólidas, solúveis em água, contendo os elementos de interesse, foram pesadas e diluídas, sem necessidade de digestão prévia. Foi pesado 1g de

amostra em béquer de 250 mL, adicionou-se 10 mL de água e solubilizou-se o produto.

As amostras solubilizadas foram transferidas para balões volumétricos de 100 mL, o volume foi completado com água. As soluções foram filtradas e foi realizada diluição necessária para que o valor esperado se encontrasse dentro da faixa da curva de calibração. Na solução de leitura, foi adicionado ácido nítrico concentrado, suficiente para que a concentração final estivesse em meio de 1,0% v/v de ácido nítrico.

3.3.3.2. Determinação dos teores

Para as determinações de Cu, Mn, Zn, Co, Ni e Mg foi utilizado o sistema de introdução de amostras por nebulização direta da solução, com uso do nebulizador OneNeb®. O sistema consiste na introdução da solução da amostra pelo nebulizador, formando um aerossol. As gotículas menores são direcionadas ao plasma e as maiores são eliminadas pela saída do dreno da câmara.

3.3.4. Avaliação de compatibilidade físico-química com agrotóxicos e afins, corrosão, pH de decomposição, determinação de pH e densidade

A avaliação de compatibilidade físico-química com agrotóxicos foi realizada conforme ABNT NBR 1387510 utilizando como referência amostra comercial do defensivo agrícola Roundup® (glifosato) do fornecedor Monsanto.

Na avaliação de corrosão foi utilizada palha de aço comercial da marca Bombril®. A palha de aço foi submersa em solução aquosa de cada um dos compostos e retirada para avaliação de aspecto físico após tempos pré-determinados.

Para a determinação de pH de decomposição, a 50 mL de solução obtida de cada um dos compostos foram adicionadas, lentamente e em paralelo, pequenas quantidades de um ácido forte (HCl 37%) ou base forte (NaOH 50%), monitorando-se o pH a fim de determinar em qual pH a estrutura sofre alguma alteração. Valores de pH e densidade foram determinados conforme metodologia oficial.

3.3.5. Determinação de CHN

As análises elementares de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) foram realizadas para os compostos desenvolvidos, utilizando Analisador Elementar de CHN

da Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (Central Analítica–IQ/USP).

3.3.6. Caracterização por espectroscopia vibracional (FTIR)

Os espectros vibracionais na região do Infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro FTIR Spectrum Two – Perkin Elmer, utilizando janela espectral de 400 – 4000 cm^{-1} .

3.3.7. Aplicação foliar

A aplicação dos compostos via foliar foi realizada com base nos estudos realizados em casa de vegetação da ICL América do Sul, que consiste em plantio de soja em vasos e aplicação dos compostos via foliar em estágio fenológico vegetativo 4, conforme Tabela 7 e Figura 11.

Tabela 7. Descrição dos estádios vegetativos e reprodutivos da soja.

Estádios vegetativos	Estádios reprodutivos
VE – Emergência	R1 – Início do florescimento
VC – Cotilédone	R2 – Pleno florescimento
V1 – Primeiro nó	R3 – Início da formação das vagens
V2 – Segundo nó	R4 – Plena formação das vagens
V3 – Terceiro nó	R5 – Início do enchimento das sementes
V4 – Quarto nó	R6 – Pleno enchimento das vagens
*	R7 – Início da maturação
V (n) enésimo nó	R8 – Maturação plena

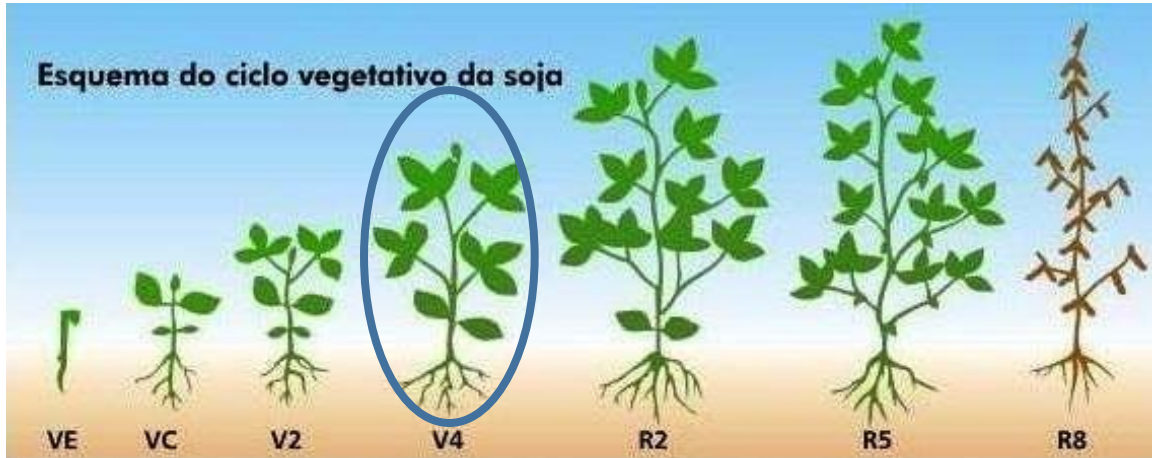


Figura 11. Esquema do ciclo vegetativo contendo fases mais importantes das plantas de soja.
Fonte: Adaptado de Iowa State University of Science and Technology, 1985.

O substrato para plantio foi preparado na proporção de 2 de areia para 1 de solo em vasos de 11L. Para início do experimento o substrato foi caracterizado no laboratório da empresa parceira Athenas Consultoria Agrícola e Laboratório LTDA, para fins de verificação de deficiências e nutrição, e analisado conforme metodologia vigente (Raij, Andrade, Cantarella, & Quaggio, 2001).

A adubação de base da cultura da soja seguiu padrões de manejo adotado pela fazenda experimental da ICL América do Sul Ind SA. Foi aplicada quantidade equivalente à 90 kg de P₂O₅/ha no plantio através do fornecimento do Phusion®.

A cultivar de soja utilizada foi Nidera NA 5909 RG, que foi tratada com Standak® e Up! Seeds®, em proporções de 2,0 mL kg⁻¹ e 3,0 mL kg⁻¹, respectivamente.

Para a simulação da aplicação em sulco, o fertilizante foi aplicado a 8 cm da superfície do solo e a 5 cm da semente, vide Figura 12.

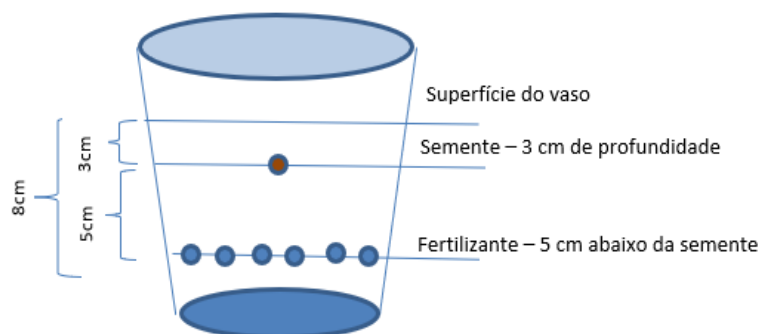


Figura 12. Esquema representativo da localização do fertilizante no sulco de plantio e localização da semente

Após o preenchimento do vaso com o substrato, foi utilizado um gabarito que permite inserir 10 grãos de sementes, equidistantes por vaso, conferindo à soja recém emergida espaço suficiente para desenvolvimento, conforme Figura 13.



Figura 13. Gabarito para plantio e semeadura

Após inserção das sementes foi seguido o cronograma de fertilização adotado na fazenda experimental da ICL América do Sul, conforme Tabela 8.

Tabela 8. Cronograma de aplicação foliar

Ação	Data
Plantio	Dia 0
V1 Emergente	Plantio + 5 dias
Inoculação	Plantio + 13 dias
Desbaste	Plantio + 14 dias
Aplicação de KCl	Plantio + 15 dias
V4	Plantio + 26 dias
Colheita das folhas	V4 + 10 dias

Nestes experimentos, a inoculação consiste em adicionar ao solo bactérias que realizam a fixação biológica de nitrogênio - 1,2mL/vaso. O desbaste consiste em retirar

7 plantas dos vasos e manter as 3 mais uniformes e mais equidistantes possível. E a aplicação do KCl consiste em realizar adubação de cobertura com potássio - 0,3g/vaso.

A aplicação dos compostos via hidroponia foi realizada com base nos estudos realizados em casa de vegetação da ICL América do Sul, que consiste em plantio de soja em sistema de hidroponia com água deionizada, bomba compressora acoplada à um tubo de silicone central, que redistribui o ar nos recipientes através de tubos individuais, e solução nutritiva induzindo deficiências nutritivas a serem supridas pelos tratamentos. O sistema instalado para cultivo via hidroponia pode ser visto na figura 14.



Figura 14. Instalação de experimento utilizando bomba compressora acoplada a um tubo de silicone central, que redistribui o ar nos recipientes através de tubos individuais. A conexão dos tubos é feita através de agulhas.

A primeira aplicação dos tratamentos foi realizada em V4, conforme Tabela 6 – Cronograma de aplicação foliar e segunda aplicação após dois dias, sendo realizada a troca das soluções nutritivas a cada 7 dias após o plantio. Após a primeira aplicação foi realizada a determinação do índice de SPAD (Soil Plant Analysis Development – Análise de desenvolvimento de planta de solo) ao longo dos dias (dia 0, após 4 dias, após 7 dias e após 10 dias.) conforme apresentado na Figura 15.



Figura 15. Avaliação do Índice SPAD

A coleta das folhas pode ser observada na Figura 16, foi realizada 10 dias após a última aplicação, sendo dividida entre parte aérea nova, desenvolvida após a aplicação dos tratamentos e parte aérea velha, que recebeu aplicação foliar.



Figura 16. Segmentação da planta para análise

A aplicação foliar foi realizada com Cu, Mn, Zn e Mg (sendo Cu e Mg via solo e Mn e Zn via hidroponia) pois de acordo com a literatura (Oliveira, Novais, Alvarez, & Cantarutti, fevereiro, 2005 e Sfredo, 2008) não são obtidas respostas para aplicações foliares de Co e Ni, pois as quantidades de Co e Ni presentes no solo já são suficientes parcial ou totalmente para suprir as quantidades exigidas pela cultura.

O delineamento experimental utilizado, foi o de blocos ao acaso com quatro repetições. Os tratamentos utilizados foram feitos com 4 fontes dos metais de interesse, sendo uma fonte convencional (sulfato ou cloreto), o quelato comercializado

pela ICL América do Sul (compostos da linha Kellus®, tipo edta ou atmp), os compostos desenvolvidos com ácido aspártico e os compostos desenvolvidos com ácido glutâmico e um tratamento controle (sem aplicação), conforme Tabela 9. As doses de cobre, manganês, zinco e magnésio foram definidas com base na recomendação oficial para a cultura de soja via aplicação foliar.

Tabela 9. Tratamentos e doses recomendadas e utilizadas para Cobre, Manganês, Zinco e Magnésio

Tratamentos	Cobre	Manganês	Zinco	Magnésio
Doses	40g Cu/ha	65g Cu/ha	500g Zn/ha	200g Mg/ha
Tratamento 1	Controle	Controle	Controle	Controle
Tratamento 2	CuSO ₄ . 5H ₂ O	MnSO ₄ . H ₂ O	ZnSO ₄ . H ₂ O	MgSO ₄ . H ₂ O
Tratamento 3	Na ₂ [Cu(edta)(H ₂ O)]	Na ₂ [Mn(edta)(H ₂ O)]	Na ₂ [Zn(edta)(H ₂ O)]	Na ₄ [Mg(atmp)]
Tratamento 4	Na ₂ [Cu(asp) ₂]	Na ₂ [Mn(asp) ₂]	Na ₂ [Zn(asp) ₂]	Na ₂ [Mg(asp) ₂]
Tratamento 5	Na ₂ [Cu(glu) ₂]	Na ₂ [Mn(glu) ₂]	Na ₂ [Zn(glu) ₂]	Na ₂ [Mg(glu) ₂]

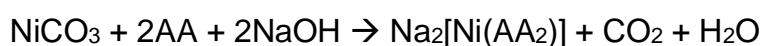
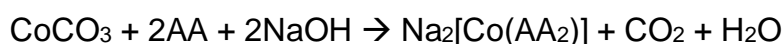
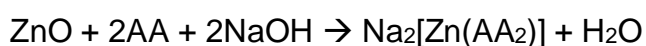
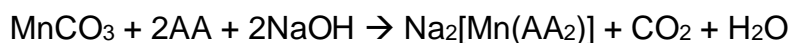
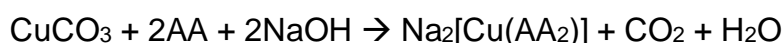
3.3.8. Determinação dos teores em tecido vegetal coletado

A determinação dos teores de micronutriente (Cu, Mn, Zn) e macronutriente secundário (Mg) foi realizada de acordo com o Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes (Silva, 2009), pelo laboratório Athenas Consultoria Agrícola e laboratórios.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Desenvolvimento dos compostos de coordenação

Os correspondentes complexos em solução aquosa, foram obtidos a partir de misturas estequiométricas (M:L 1:2) com controle de temperatura na faixa de 60-80°C e pH na faixa de 6,5 – 8,0 com a adição de hidróxido de sódio solução 50%, de acordo com as reações descritas abaixo:



O aspecto das soluções obtidas e as estruturas dos ligantes e complexos são apresentados nas Figuras 17 e 18. Considerando a baixa solubilidade dos metais em questão em água, na forma de carbonato e óxido, considera-se satisfatório o aspecto límpido e sem precipitados observado para cada uma das soluções, demonstrando que todo o carbonato/óxido foi convertido ao complexo esperado.

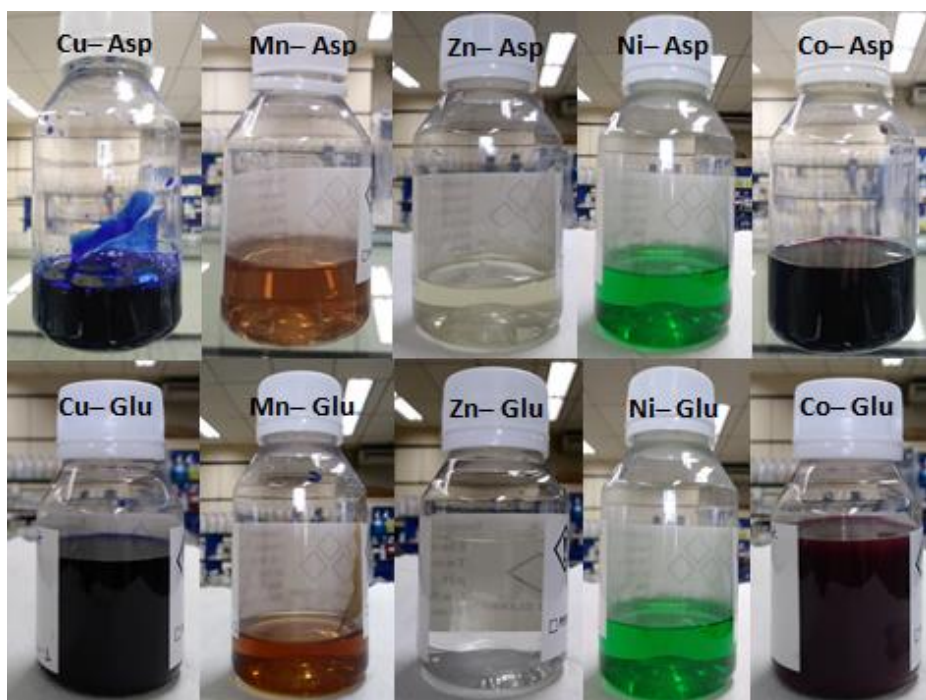


Figura 17. Aspecto final das soluções obtidas

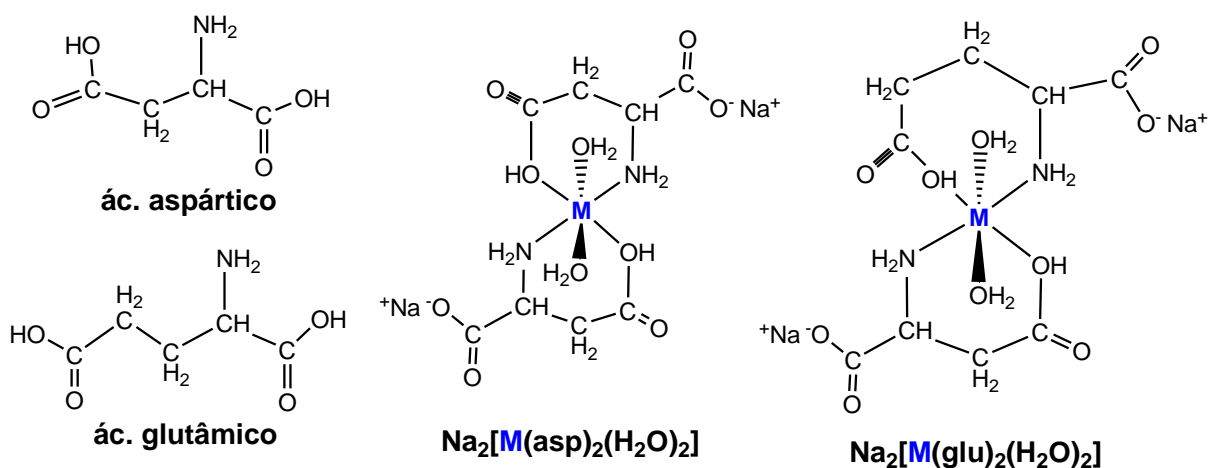


Figura 18. Estruturas dos ligantes e propostas para os complexos

Para o cobre que apresenta efeito Jahn Teller (Toma, 2016), dois glutamatos ou dois aspartatos já ocupam os 4 sítios de coordenação numa estrutura quadrado planar. As moléculas de água estariam mais fracamente ligadas.

4.2. Secagem em spray dryer

A partir dos complexos em solução obtidos, nas concentrações descritas na Tabela 10, foi iniciada a secagem em spray dryer.

Tabela 10. Teores teóricos e analisados dos compostos desenvolvidos em solução

Compostos	Teor teórico	Teor analisado
$\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{asp})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	7,0% Cu	7,06% Cu
$\text{Na}_2[\text{Mn}(\text{asp})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	7,0% Mn	7,10% Mn
$\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{asp})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	7,0% Zn	7,07% Zn
$\text{Na}_2[\text{Co}(\text{asp})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	7,0% Co	7,04% Co
$\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{asp})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	7,0% Ni	7,11% Ni
$\text{Na}_2[\text{Mg}(\text{asp})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	3,0% Mg	3,23% Mg
$\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{glu})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	7,0% Cu	7,13% Cu
$\text{Na}_2[\text{Mn}(\text{glu})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	7,0% Mn	7,02% Mn
$\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{glu})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	7,0% Zn	7,04% Zn
$\text{Na}_2[\text{Co}(\text{glu})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	7,0% Co	7,07% Co
$\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{glu})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	7,0% Ni	7,08% Ni
$\text{Na}_2[\text{Mg}(\text{glu})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	3,0% Mg	3,18% Mg

Foram alinhados os parâmetros no equipamento conforme descrito na Tabela 3 e foi iniciada a secagem de 1Kg de cada solução. Os resultados de produtividade estão descritos na Tabela 11 baseados nos teores de sólidos de cada solução.

Tabela 11. Teor de sólidos e produtividade obtida para as soluções desenvolvidas

Compostos	Teor sólidos	Kg de pó esperado	Kg de pó obtido	Produtividade
$\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{asp})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	45,46%	0,455 Kg	0,438 Kg	96,26%
$\text{Na}_2[\text{Mn}(\text{asp})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	51,35%	0,513 Kg	0,498 Kg	97,07%
$\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{asp})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	44,27%	0,443 Kg	0,426 Kg	96,16%
$\text{Na}_2[\text{Co}(\text{asp})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	48,38%	0,484 Kg	0,460 Kg	95,04%
$\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{asp})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	48,34%	0,483 Kg	0,465 Kg	96,27%
$\text{Na}_2[\text{Mg}(\text{asp})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	46,01%	0,460 Kg	0,438 Kg	95,22%
$\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{glu})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	48,44%	0,484 Kg	0,468 Kg	96,69%
$\text{Na}_2[\text{Mn}(\text{glu})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	54,95%	0,550 Kg	0,541 Kg	98,36%
$\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{glu})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	47,3%	0,473 Kg	0,458 Kg	96,83%

$\text{Na}_2 [\text{Co}(\text{glu})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	51,7%	0,517 Kg	0,497 Kg	96,13%
$\text{Na}_2 [\text{Ni}(\text{glu})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	51,66%	0,517Kg	0,492 Kg	95,16%
$\text{Na}_2 [\text{Mg}(\text{glu})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	49,41%	0,494 Kg	0,475 Kg	96,15%

Considerando aceitável produtividade superior a 95% devido às perdas de produto aderido nas superfícies do equipamento, os dados encontrados para produtividade demonstram bom rendimento durante a secagem.

Após secagem das soluções via spray dryer os compostos demonstraram propriedades higroscópicas. O aspecto, bem como a solubilidade desses compostos estão descritos na Figura 19.

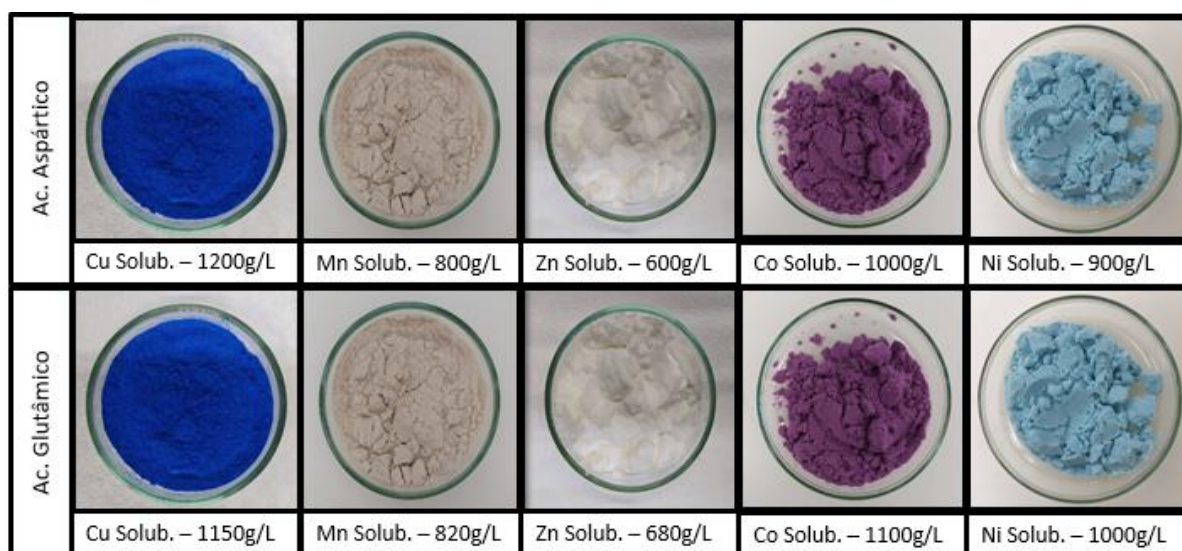


Figura 19. Aspecto dos compostos secos e correspondente solubilidade em água (g/L).

A alta solubilidade dos produtos demonstram a capacidade de diluição dentro das faixas de aplicação foliar requeridas no campo.

4.3. Determinação dos teores de Cu, Mn, Zn, Co, Ni e Mg

As determinações dos teores de metal contido em cada complexo foram realizadas através de MIP-OES onde foi preparada curva de calibração multielementar com quatro pontos, sendo eles 0, 2,5, 5,0, 10,0 e 20 ppm. As amostras foram preparadas a partir de diluição em água e avolumadas para balões volumétricos de 100 mL; alíquotas foram tomadas de modo aos analitos estarem próximos ao ponto central da curva de calibração.

As curvas de calibração de cada um dos elementos estão descritas nos gráficos de 20 a 25.

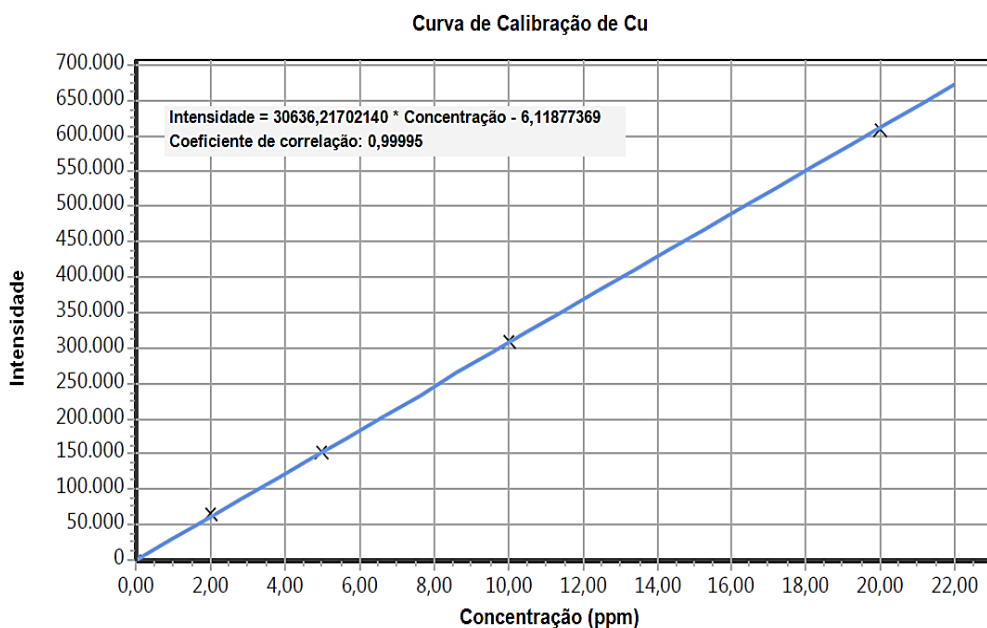


Figura 20. Gráfico da curva de calibração para íons de Cu

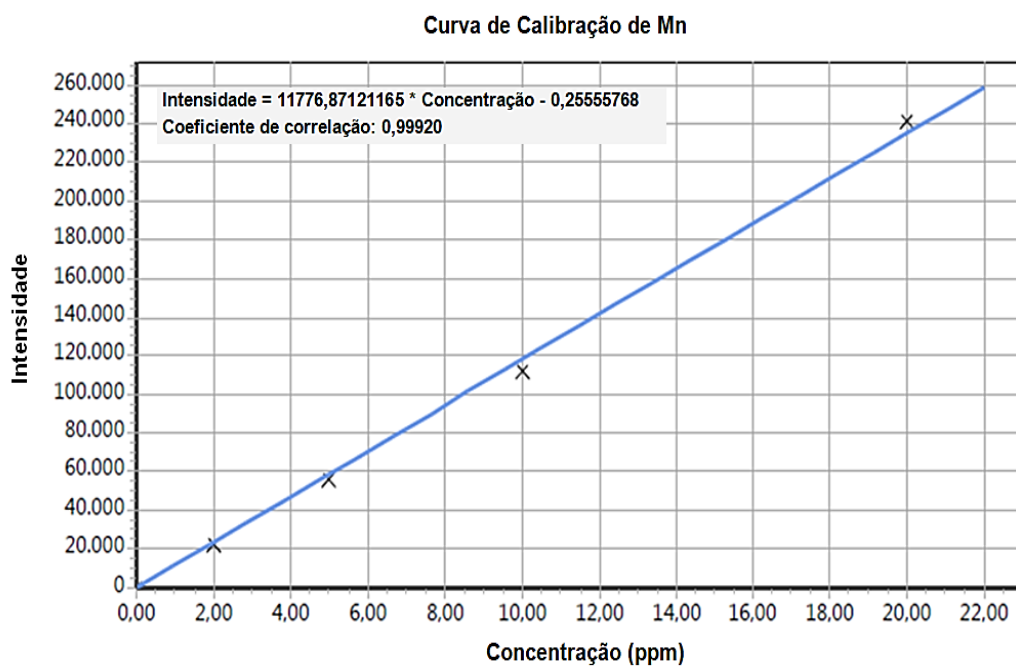


Figura 21. Gráfico da curva de calibração para íons de Mn

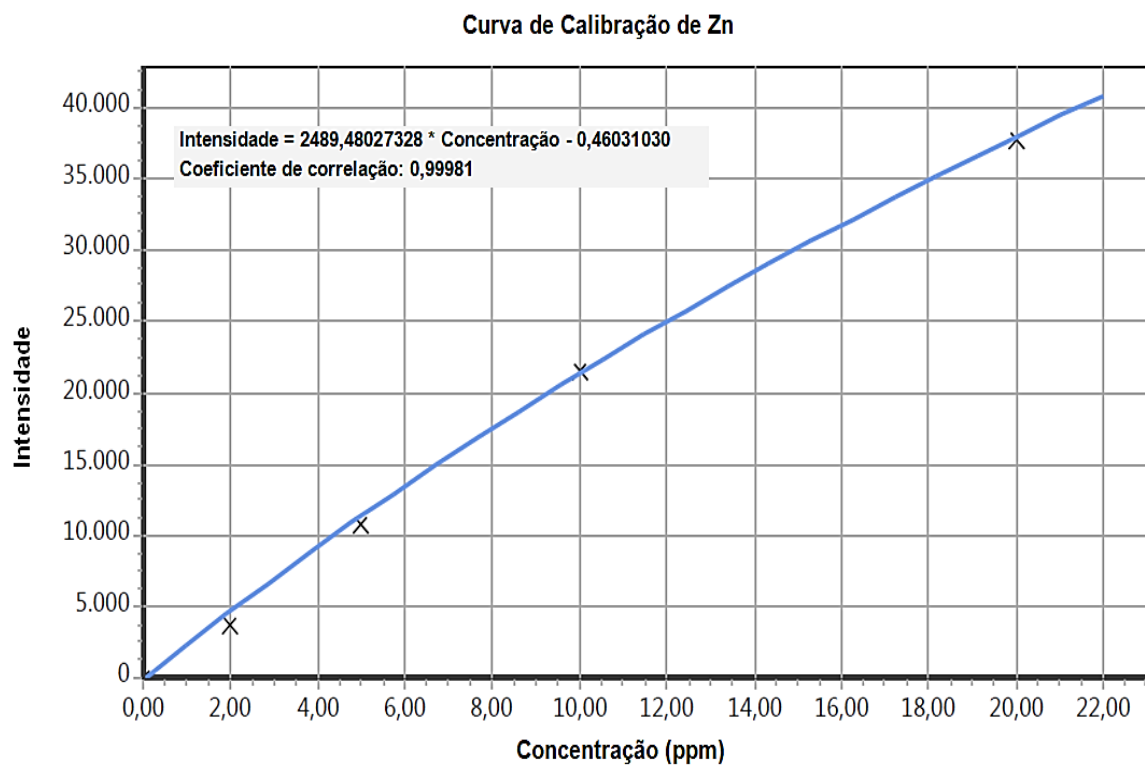


Figura 22. Gráfico da curva de calibração para íons de Zn

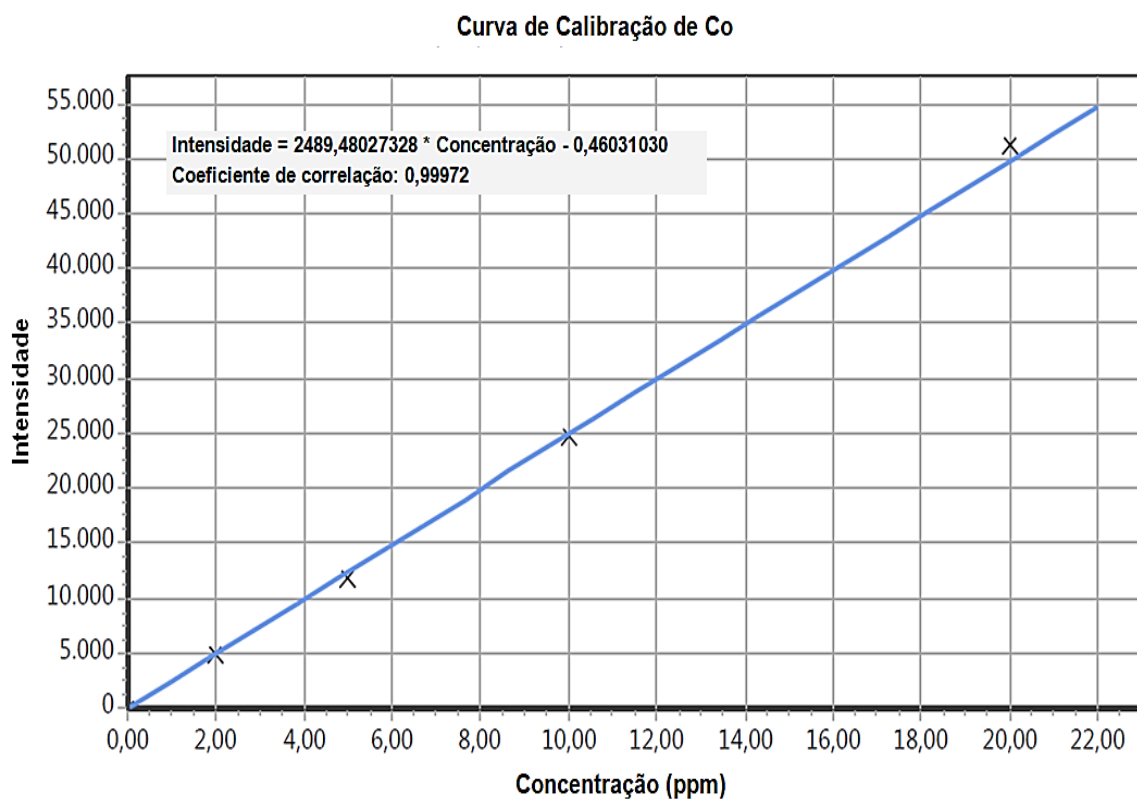


Figura 23. Gráfico da curva de calibração para íons de Co

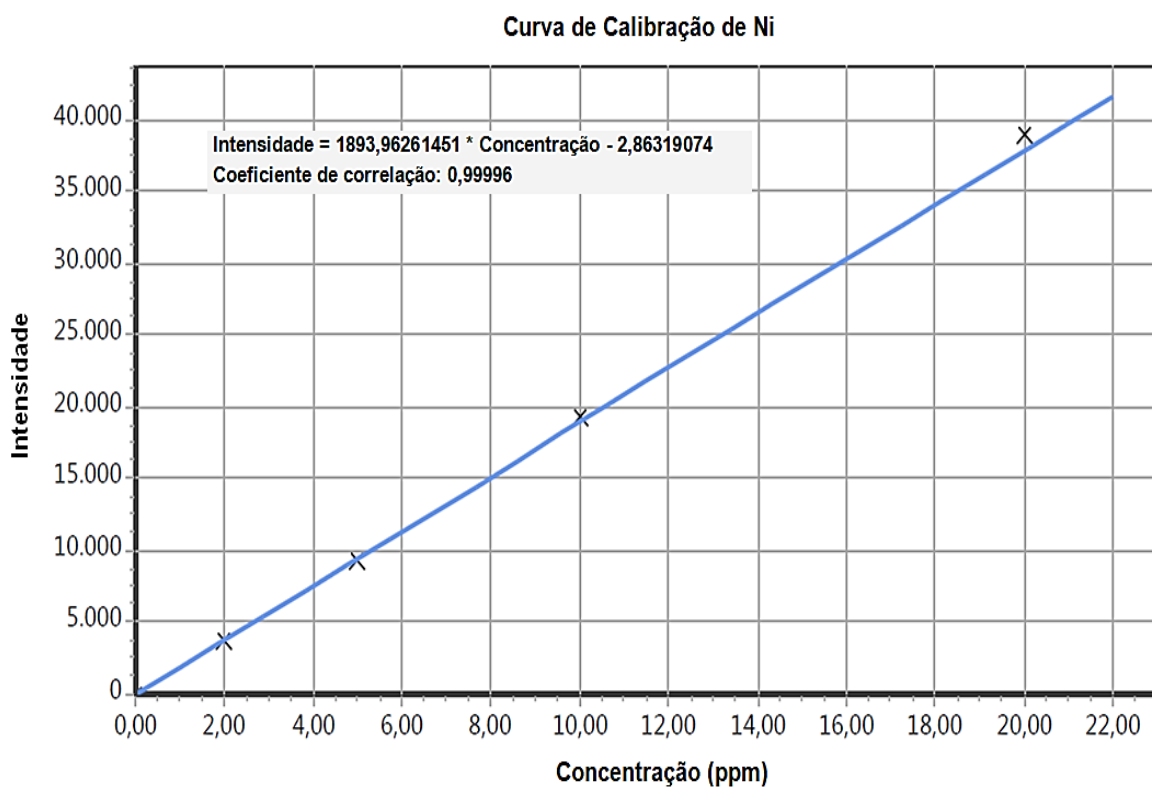


Figura 24. Gráfico da curva de calibração para íons de Ni

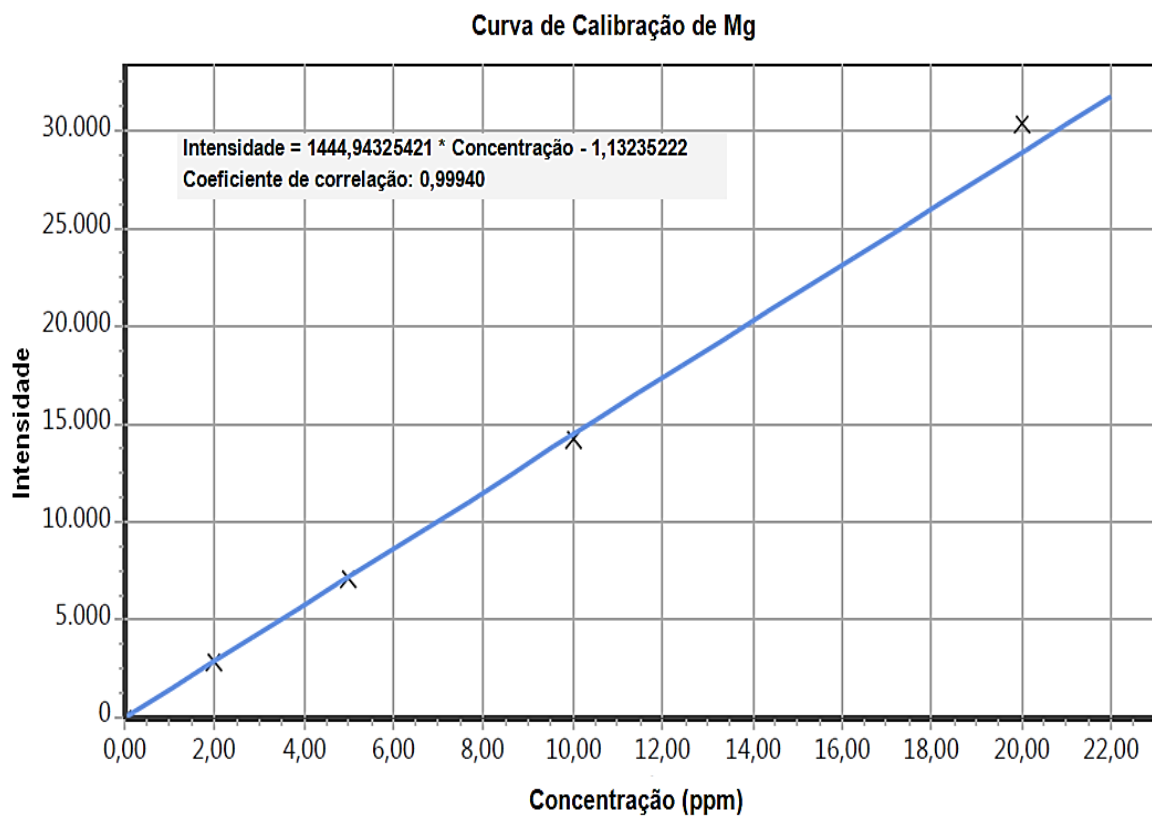


Figura 25. Gráfico da curva de calibração para íons de Mg

Os teores determinados estão apresentados na Tabela 12 e estão compatíveis com os teores teóricos esperados, considerando moléculas em proporção de 1:2 de metal: ligante, diidratados.

Tabela 12. Teores teóricos e analisados dos compostos desenvolvidos e secos

Compostos	Teor teórico	Teor analisado	%Variação
Na ₂ [Cu(asp) ₂ (H ₂ O) ₂]	15,43% Cu	15,40%	-0,002
Na ₂ [Mn(asp) ₂ (H ₂ O) ₂]	13,63% Mn	13,50%	-0,010
Na ₂ [Zn(asp) ₂ (H ₂ O) ₂]	15,81% Zn	15,60%	-0,013
Na ₂ [Co(asp) ₂ (H ₂ O) ₂]	14,47% Co	14,32%	-0,010
Na ₂ [Ni(asp) ₂ (H ₂ O) ₂]	14,48% Ni	14,38%	-0,007
Na ₂ [Mg(asp) ₂ (H ₂ O) ₂]	6,52% Mg	6,43%	-0,014
Na ₂ [Cu(glu) ₂ (H ₂ O) ₂]	14,45% Cu	14,42%	-0,002
Na ₂ [Mn(glu) ₂ (H ₂ O) ₂]	12,74% Mn	12,65%	-0,007
Na ₂ [Zn(glu) ₂ (H ₂ O) ₂]	14,80% Zn	14,77%	-0,002
Na ₂ [Co(glu) ₂ (H ₂ O) ₂]	13,54% Co	13,54%	0,000
Na ₂ [Ni(glu) ₂ (H ₂ O) ₂]	13,55% Ni	13,58%	0,002
Na ₂ [Mg(glu) ₂ (H ₂ O) ₂]	6,07% Mg	6,05%	-0,003

4.4. Avaliação de compatibilidade físico-química com agrotóxicos e afins, corrosão, pH de decomposição, determinação de pH e densidade

Considerando a aplicação destes compostos de coordenação na agricultura na forma de “calda” (mistura de substâncias em tanque sob agitação para posterior aplicação em culturas distintas) faz-se necessário avaliar a compatibilidade dos compostos em meio aquoso com agrotóxicos e a capacidade de corrosão em relação ao ferro (material comumente utilizado nos tanques de mistura e aplicação das caldas). A avaliação da estabilidade ou mudança física da estrutura do composto de coordenação desenvolvido é de suma importância, pois, uma vez que os compostos serão aplicados em calda é necessário saber em qual pH a estrutura de interesse perde sua estabilidade. Os resultados estão descritos na Tabela 13.

Tabela 13. Resultados de compatibilidade físico-química, corrosão e pH de decomposição obtidos.

Compostos	Compatibilidade	Corrosão	pH de quebra meio ácido	pH de quebra meio básico	pH	Densidade
Na ₂ [Cu(asp) ₂ (H ₂ O) ₂]	Compatível	Não há	0,2	11,3	7,5	0,850 g/cm ³
Na ₂ [Mn(asp) ₂ (H ₂ O) ₂]	Compatível	Não há	0,2	12,0	8,0	0,750 g/cm ³
Na ₂ [Zn(asp) ₂ (H ₂ O) ₂]	Compatível	Não há	0,2	11,8	7,5	0,940 g/cm ³
Na ₂ [Co(asp) ₂ (H ₂ O) ₂]	Compatível	Não há	0,2	11,4	8,0	0,850 g/cm ³
Na ₂ [Ni(asp) ₂ (H ₂ O) ₂]	Compatível	Não há	0,2	12,0	7,5	0,850 g/cm ³
Na ₂ [Mg(asp) ₂ (H ₂ O) ₂]	Compatível	Não há	0,4	10,8	7,5	0,784 g/cm ³
Na ₂ [Cu(glu) ₂ (H ₂ O) ₂]	Compatível	Não há	0,2	11,9	7,5	0,950 g/cm ³
Na ₂ [Mn(glu) ₂ (H ₂ O) ₂]	Compatível	Não há	0,3	12,2	8,0	0,740 g/cm ³
Na ₂ [Zn(glu) ₂ (H ₂ O) ₂]	Compatível	Não há	0,2	11,86	7,5	0,950 g/cm ³
Na ₂ [Co(glu) ₂ (H ₂ O) ₂]	Compatível	Não há	0,2	11,1	8,0	0,810 g/cm ³
Na ₂ [Ni(glu) ₂ (H ₂ O) ₂]	Compatível	Não há	0,1	11,60	7,5	0,850 g/cm ³
Na ₂ [Mg(glu) ₂ (H ₂ O) ₂]	Compatível	Não há	0,5	10,7	7,5	0,764 g/cm ³

É possível observar nos resultados apresentados que todos os compostos descritos obtêm compatibilidade com glifosato, justificada também por ter constante de estabilidade (formação) maior do que a constante de estabilidade dos metais em questão com glifosato. Apresentam também ampla faixa de pH de estabilidade, com pH de decomposição ácida em torno de 0,2-0,5 e de decomposição básica em torno de 11 -12, o que ajuda no posicionamento do produto na calda, em pH 7,5-8,0.

4.5. Determinação de CHN

Os teores % de C, H e N determinados estão apresentados nas Tabelas 14, 15 e 16 e estão compatíveis com os teores teóricos esperados, considerando moléculas em proporção de 1:2 de metal: ligante, diidratados, numa variação aceitável de ±5%.

Tabela 14. Teores % de C teóricos e analisados nos compostos desenvolvidos e secos

Compostos	Teor teórico	Teor analisado	Varição (%)
Na ₂ [Cu(asp) ₂ (H ₂ O) ₂]	27,46	27,41	0,11
Na ₂ [Mn(asp) ₂ (H ₂ O) ₂]	28,16	28,23	0,39
Na ₂ [Zn(asp) ₂ (H ₂ O) ₂]	27,32	27,37	-0,47
Na ₂ [Co(asp) ₂ (H ₂ O) ₂]	27,83	27,53	-0,45

Na ₂ [Ni(asp) ₂ (H ₂ O) ₂]	27,85	27,27	0,61
Na ₂ [Mg(asp) ₂ (H ₂ O) ₂]	30,94	30,96	0,26
Na ₂ [Cu(glu) ₂ (H ₂ O) ₂]	31,95	31,76	0,35
Na ₂ [Mn(glu) ₂ (H ₂ O) ₂]	32,70	32,73	0,23
Na ₂ [Zn(glu) ₂ (H ₂ O) ₂]	31,80	31,66	1,05
Na ₂ [Co(glu) ₂ (H ₂ O) ₂]	32,35	32,07	0,16
Na ₂ [Ni(glu) ₂ (H ₂ O) ₂]	32,37	32,39	-0,17
Na ₂ [Mg(glu) ₂ (H ₂ O) ₂]	35,68	35,67	0,20

Tabela 15. Teores % de H teóricos e analisados nos compostos desenvolvidos e secos

Compostos	Teor teórico	Teor analisado	Varição (%)
Na ₂ [Cu(asp) ₂ (H ₂ O) ₂]	4,58	4,58	0,055
Na ₂ [Mn(asp) ₂ (H ₂ O) ₂]	4,69	4,68	-0,38
Na ₂ [Zn(asp) ₂ (H ₂ O) ₂]	4,55	4,49	-1,39
Na ₂ [Co(asp) ₂ (H ₂ O) ₂]	4,64	4,72	1,75
Na ₂ [Ni(asp) ₂ (H ₂ O) ₂]	4,64	4,48	-3,48
Na ₂ [Mg(asp) ₂ (H ₂ O) ₂]	5,16	5,04	-2,35
Na ₂ [Cu(glu) ₂ (H ₂ O) ₂]	4,79	4,81	0,24
Na ₂ [Mn(glu) ₂ (H ₂ O) ₂]	4,91	4,81	-2,04
Na ₂ [Zn(glu) ₂ (H ₂ O) ₂]	4,77	4,71	-1,25
Na ₂ [Co(glu) ₂ (H ₂ O) ₂]	4,85	4,86	0,048
Na ₂ [Ni(glu) ₂ (H ₂ O) ₂]	4,86	4,89	0,60
Na ₂ [Mg(glu) ₂ (H ₂ O) ₂]	5,35	5,31	-0,79

Tabela 16. Teores % de N teóricos e analisados nos compostos desenvolvidos e secos

Compostos	Teor teórico	Teor analisado	Varição (%)
Na ₂ [Cu(asp) ₂ (H ₂ O) ₂]	4,01	4,10	2,37
Na ₂ [Mn(asp) ₂ (H ₂ O) ₂]	4,11	4,12	0,33
Na ₂ [Zn(asp) ₂ (H ₂ O) ₂]	3,98	4,05	1,52
Na ₂ [Co(asp) ₂ (H ₂ O) ₂]	4,06	3,92	-3,54
Na ₂ [Ni(asp) ₂ (H ₂ O) ₂]	4,06	3,87	-4,72
Na ₂ [Mg(asp) ₂ (H ₂ O) ₂]	4,51	4,38	-3,03
Na ₂ [Cu(glu) ₂ (H ₂ O) ₂]	3,73	3,72	-0,21
Na ₂ [Mn(glu) ₂ (H ₂ O) ₂]	3,82	3,81	-0,27
Na ₂ [Zn(glu) ₂ (H ₂ O) ₂]	3,71	3,75	1,08
Na ₂ [Co(glu) ₂ (H ₂ O) ₂]	3,77	3,72	-1,57

Na ₂ [Ni(glu) ₂ (H ₂ O) ₂]	3,78	3,76	-0,58
Na ₂ [Mg(glu) ₂ (H ₂ O) ₂]	4,16	4,14	-0,67

4.6. Caracterização por espectroscopia vibracional (FTIR)

A radiação no infravermelho (IV) fornece energia que tende a afetar os níveis vibracionais de uma ligação química. As vibrações moleculares podem ser de dois tipos: deformações axiais (estiramento) que ocorre na direção do eixo da molécula com aumento ou diminuição alternada da ligação química e a deformação angular que correspondem ao movimento de um grupo de átomos em relação ao resto da molécula, sem que as posições relativas dos átomos do grupo se alterem, essas vibrações são chamadas de deformação angular simétrica e assimétrica no plano e deformação angular simétrica e assimétrica fora do plano (Silverstein, 2005). As análises nos espectros de IV fornecem informações sobre a coordenação dos ligantes (Asp e Glu) com os íons Cu^{II}, Mn^{II}, Zn^{II}, Co^{II}, Ni^{II} e Mg^{II}. Os aminoácidos Asp e Glu possuem um grupo carboxílico e outro grupo amino que podem se coordenar com metal, e essa interação é observada quando comparado os espectros do correspondente complexo Cu^{II}-Asp, Mn^{II}-Asp, Zn^{II}-Asp, Co^{II}-Asp, Ni^{II}-Asp, Mg^{II}-Asp com o do aminoácido Asp, e dos correspondentes complexos Cu^{II}-Glu, Mn^{II}-Glu, Zn^{II}-Glu, Co^{II}-Glu, Ni^{II}-Glu, Mg^{II}-Glu com o do aminoácido Glu. Os espectros destes compostos estão ilustrados nas Figuras 26 a 37.

As bandas no espectro dos aminoácidos Glu e Asp livres (não-coordenados) revelam a forma zwitteriônica do aminoácido livre, pois apresentam deformações que caracterizam os grupos amina protonado (NH₃⁺) e carboxílico desprotonado (COO⁻). Segundo Silverstein et al, 2005, os aminoácidos apresentam uma banda larga e intensa entre 3100 cm⁻¹ e 2600 cm⁻¹ característica da deformação axial do grupo NH₃⁺ e a combinação das vibrações estende esta banda até 2000 cm⁻¹. Adicionalmente, em 500 cm⁻¹ ocorre vibrações de torção do grupo NH₃⁺. Para este grupo também ocorrem deformação angular simétrica entre 1550-1485 cm⁻¹ e assimétrica entre 1660-1610 cm⁻¹. Já o grupo carboxilato COO⁻ apresenta duas bandas atribuídas às deformações axiais assimétrica e simétrica, uma forte entre 1600 á 1590 cm⁻¹ e outra fraca em 1400 cm⁻¹, respectivamente.

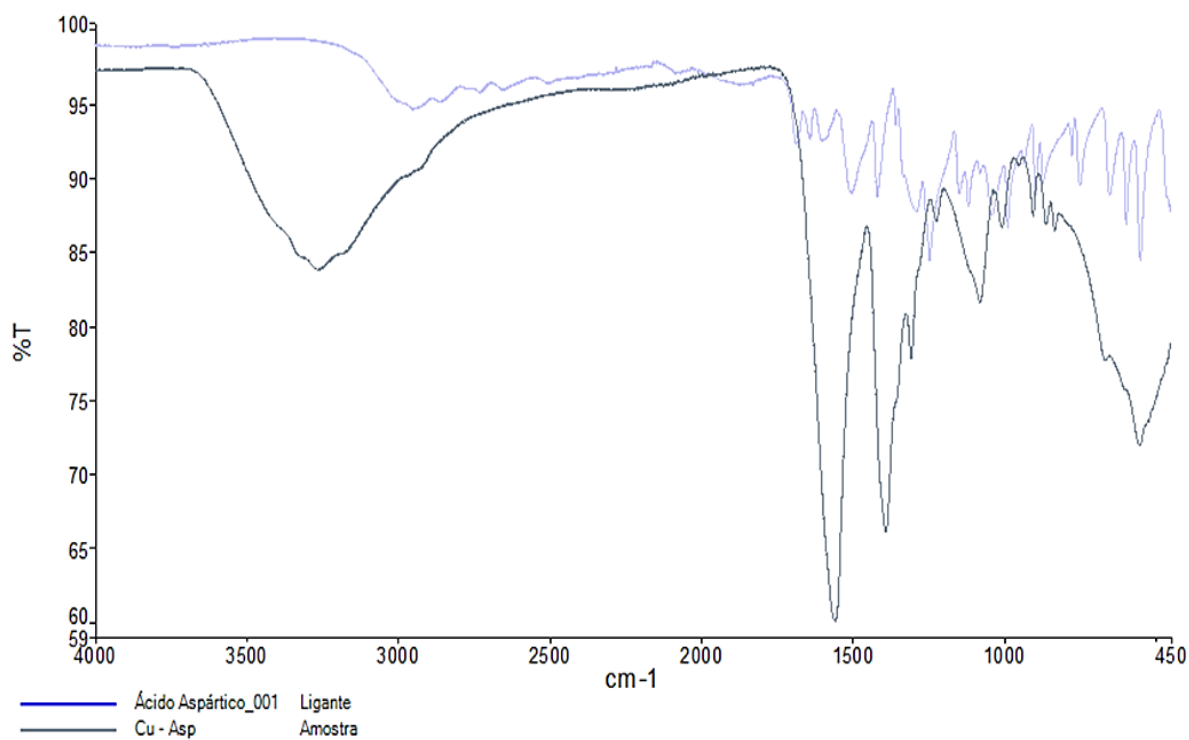


Figura 26. Espectro de infravermelho na região espectral de 4.000-450 cm⁻¹ do ácido aspártico e do complexo de cobre com ácido aspártico

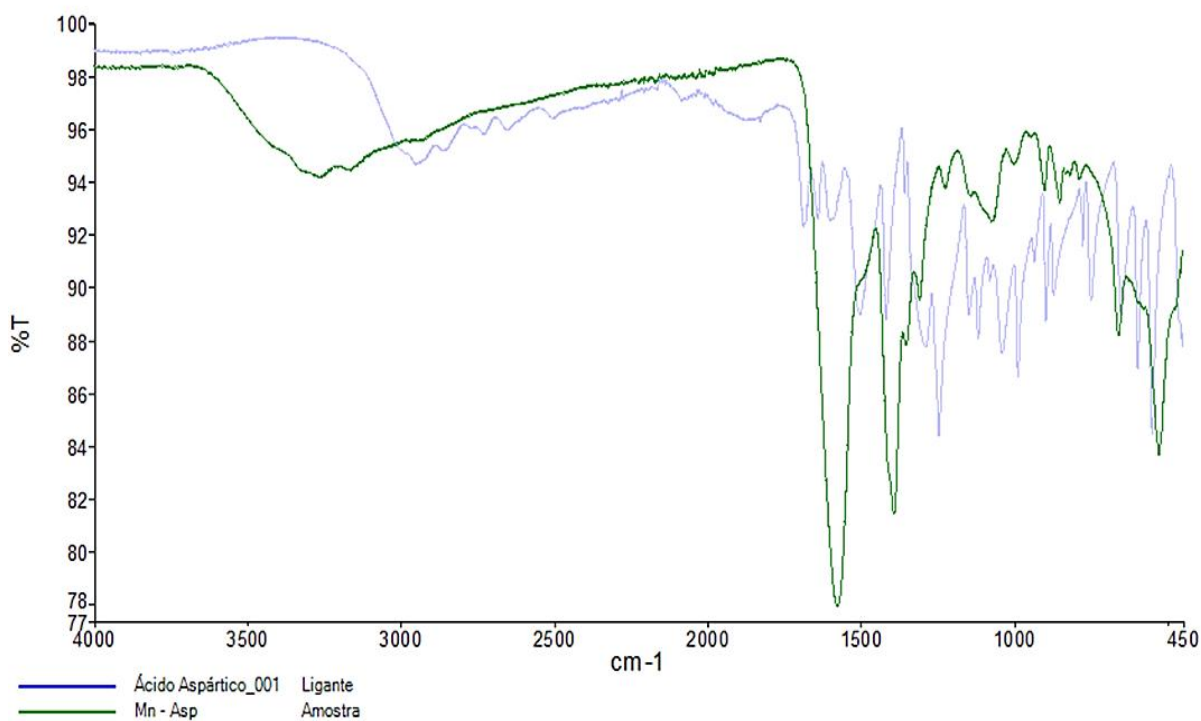


Figura 27. Espectro de infravermelho na região espectral de 4.000-450 cm⁻¹ do ácido aspártico e do complexo de manganês com ácido aspártico

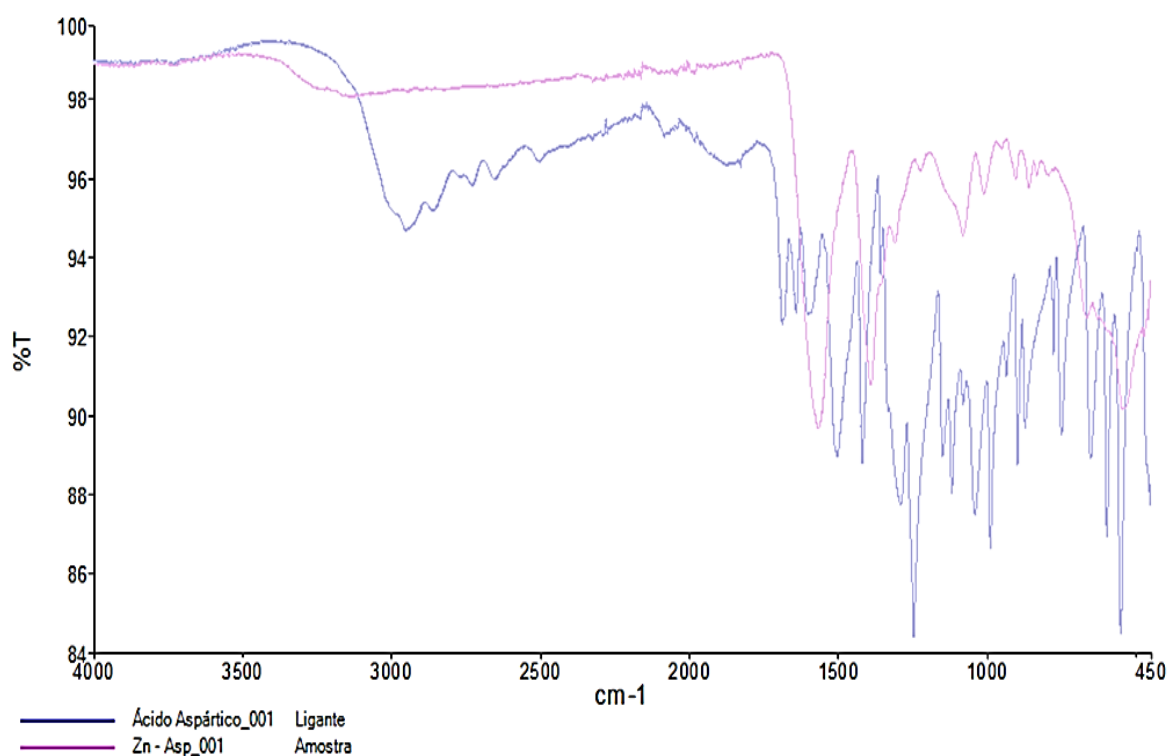


Figura 28. Espectro de infravermelho na região espectral de 4.000-450 cm^{-1} do ácido aspártico e do complexo de zinco com ácido aspártico

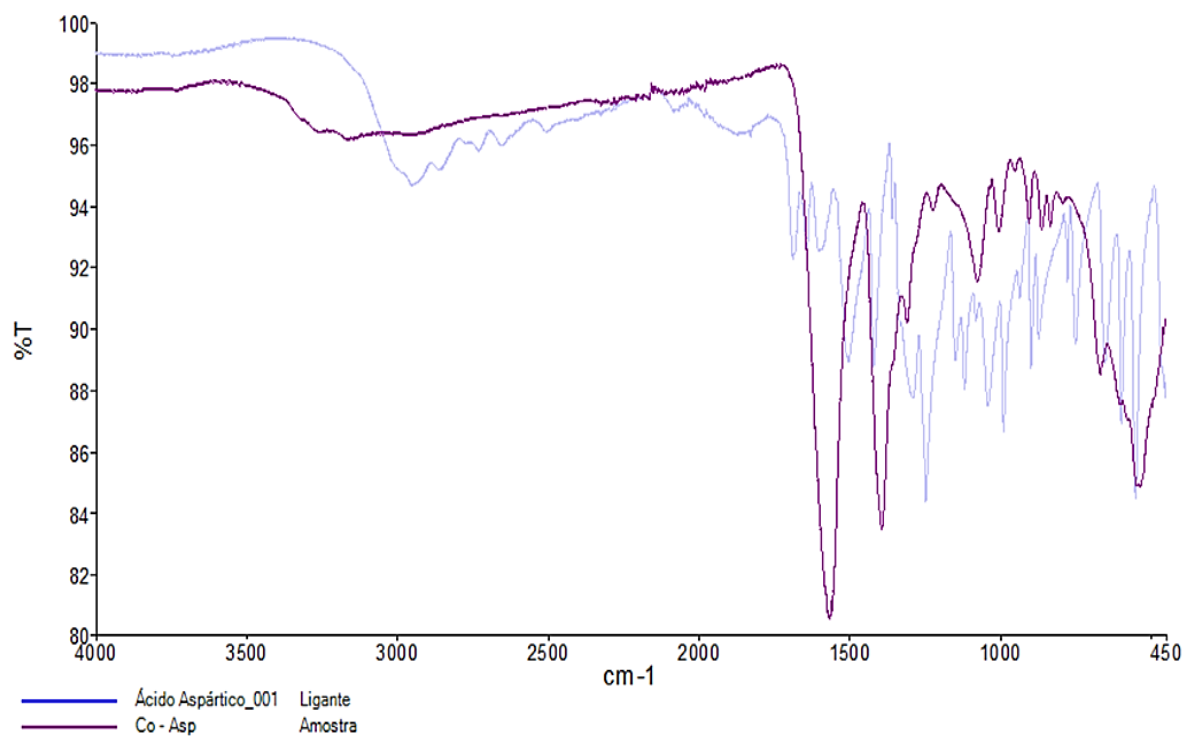


Figura 29. Espectro de infravermelho na região espectral de 4.000-450 cm^{-1} do ácido aspártico e do complexo de cobalto com ácido aspártico

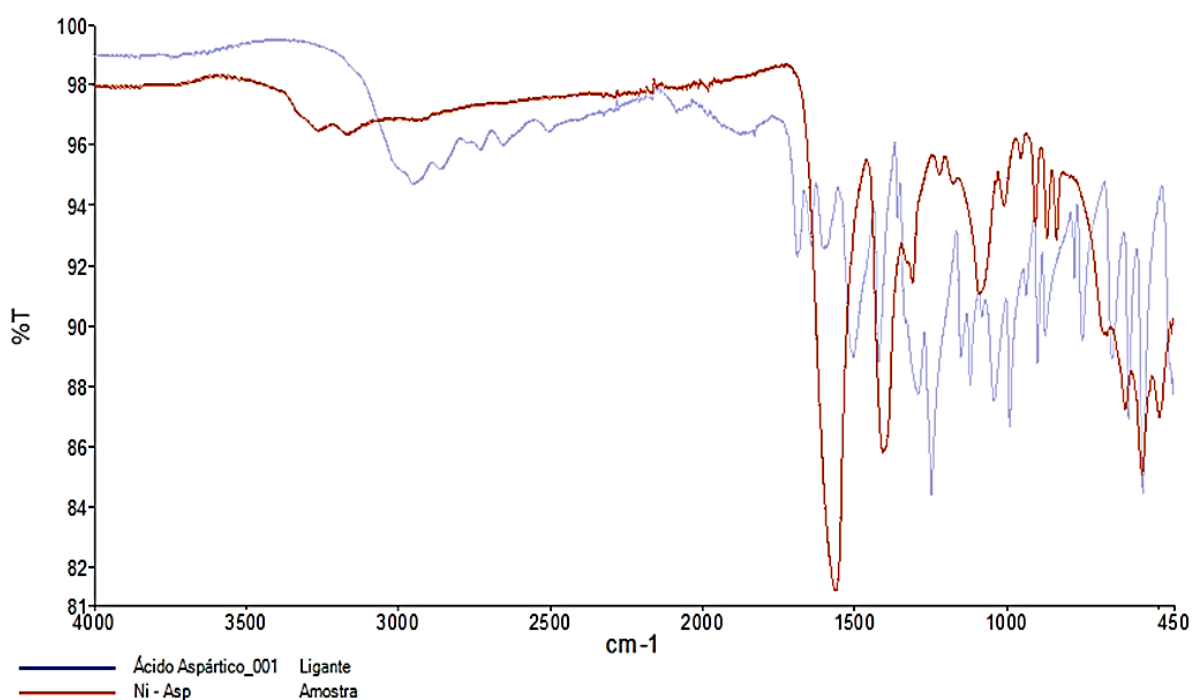


Figura 30. Espectro de infravermelho na região espectral de 4.000-450 cm^{-1} do ácido aspártico e do complexo de níquel com ácido aspártico

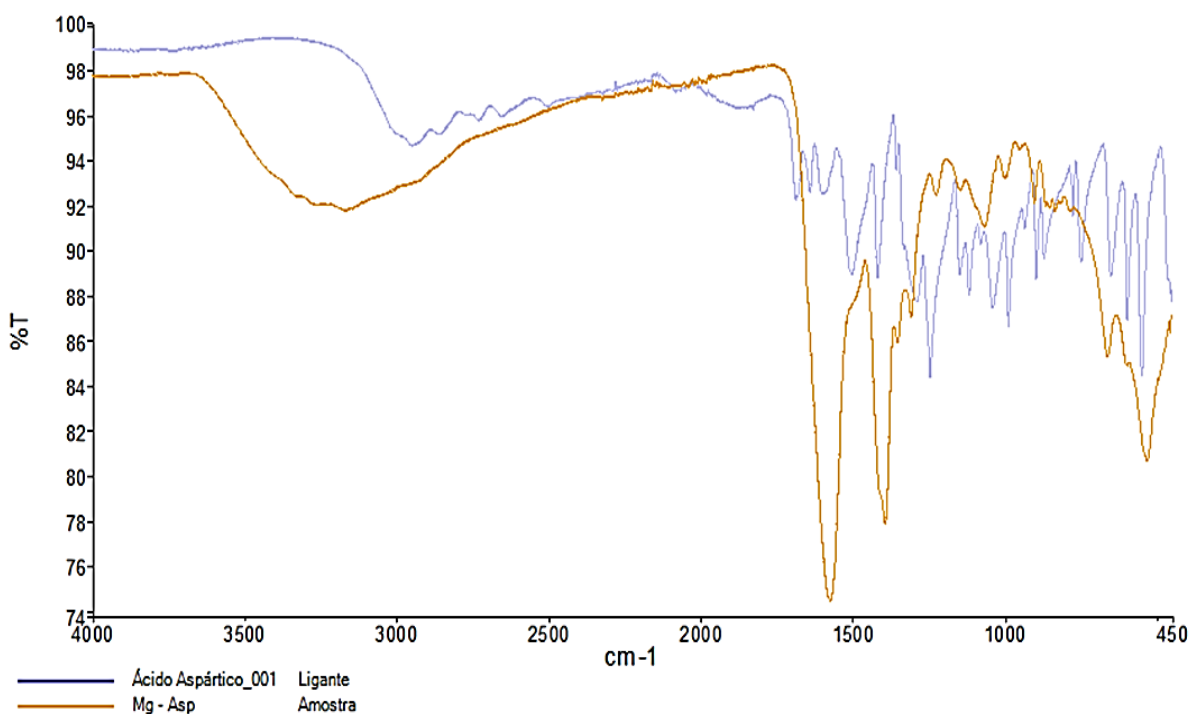


Figura 31. Espectro de infravermelho na região espectral de 4.000-450 cm^{-1} do ácido aspártico e do complexo de magnésio com ácido aspártico

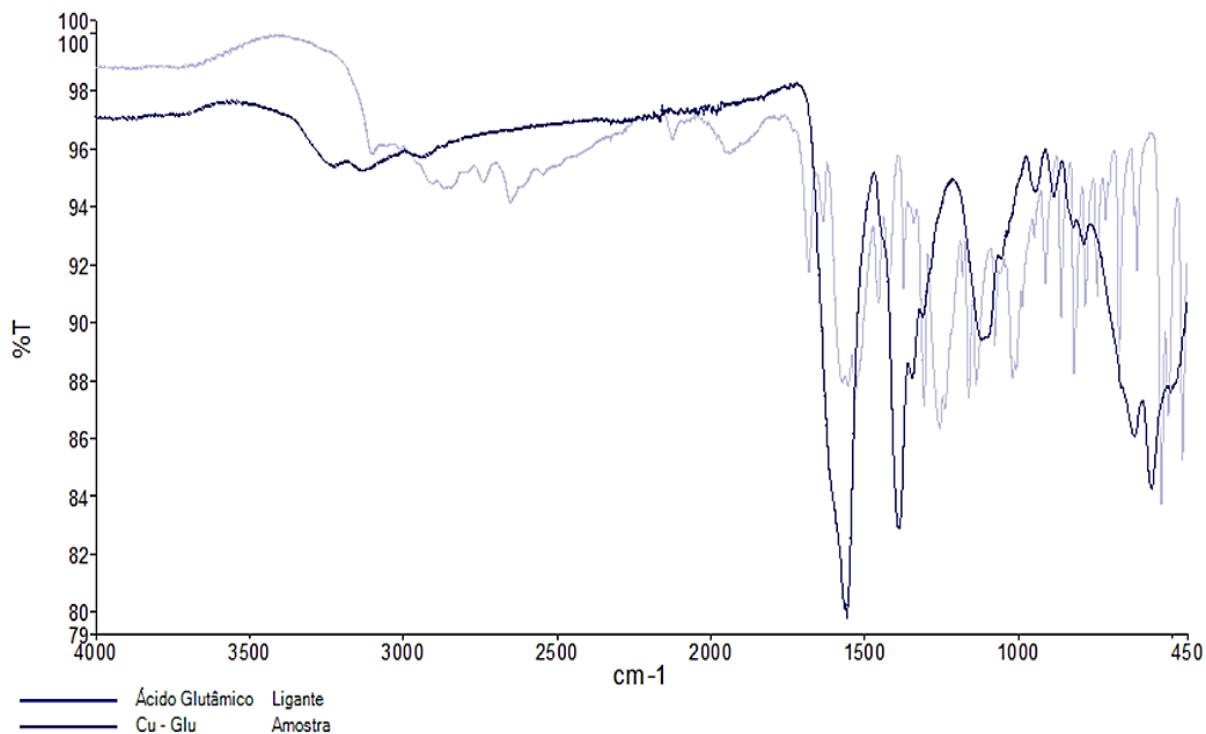


Figura 32. Espectro de infravermelho na região espectral de 4.000-450 cm^{-1} do ácido glutâmico e do complexo de cobre com ácido glutâmico

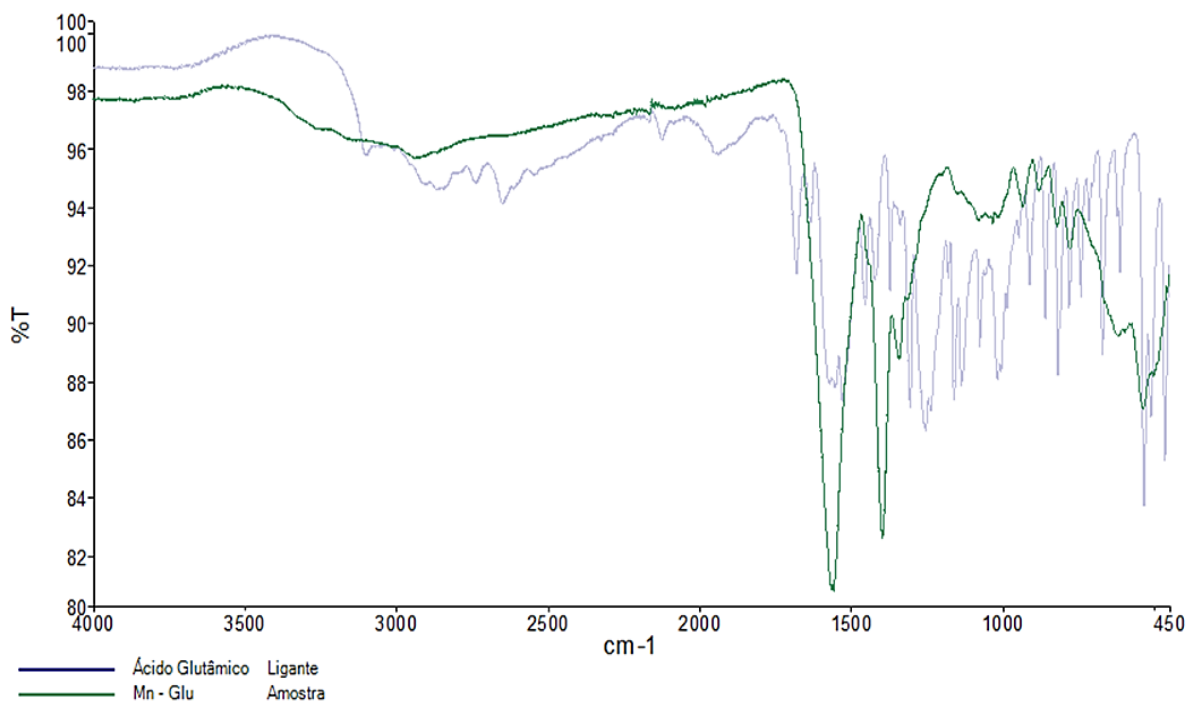


Figura 33. Espectro de infravermelho na região espectral de 4.000-450 cm^{-1} do ácido glutâmico e do complexo de manganês com ácido glutâmico

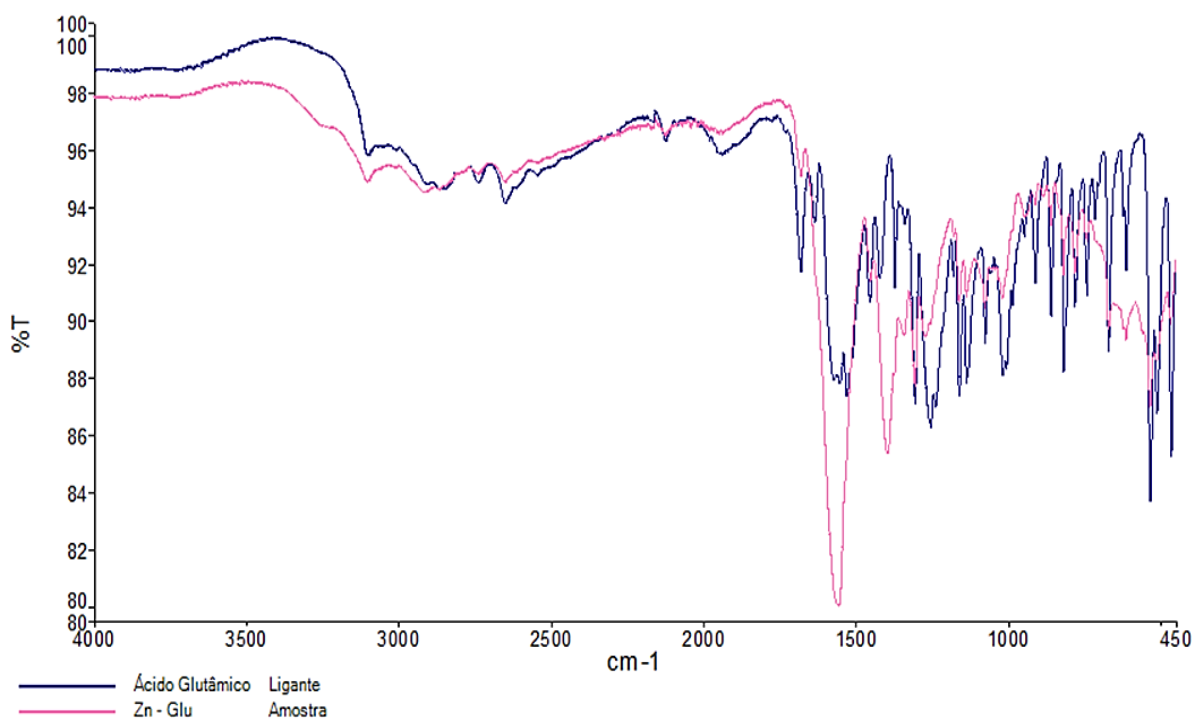


Figura 34. Espectro de infravermelho na região espectral de $4.000\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ do ácido glutâmico e do complexo de zinco com ácido glutâmico

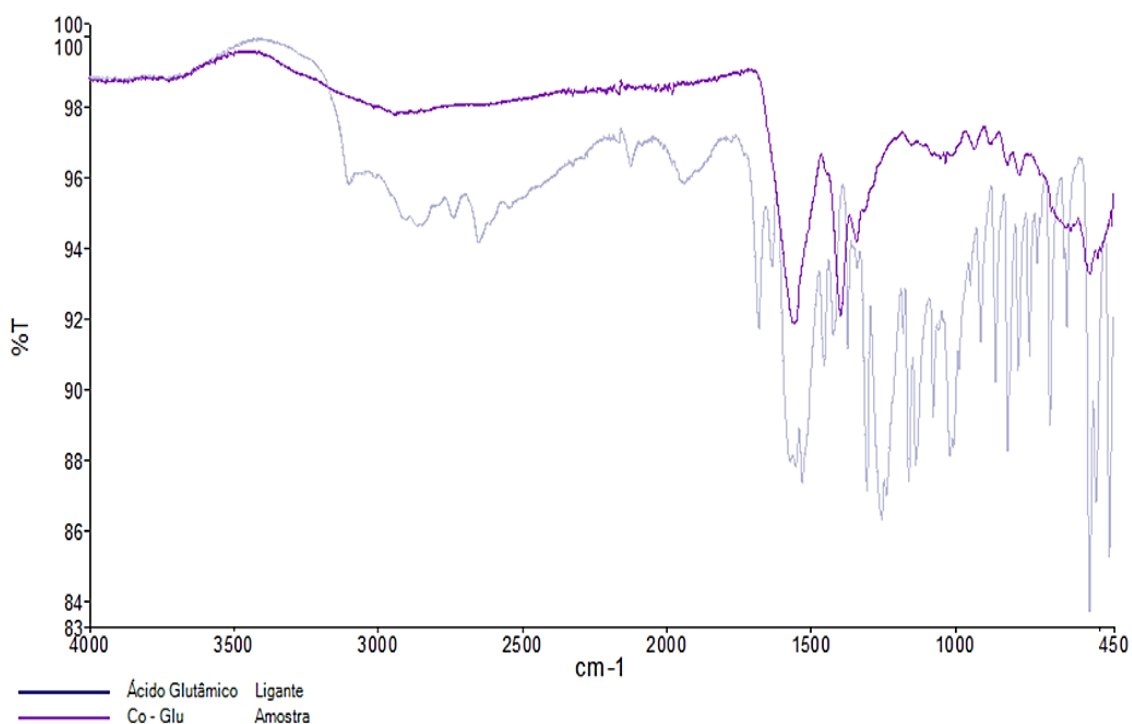


Figura 35. Espectro de infravermelho na região espectral de $4.000\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ do ácido glutâmico e do complexo de cobalto com ácido glutâmico

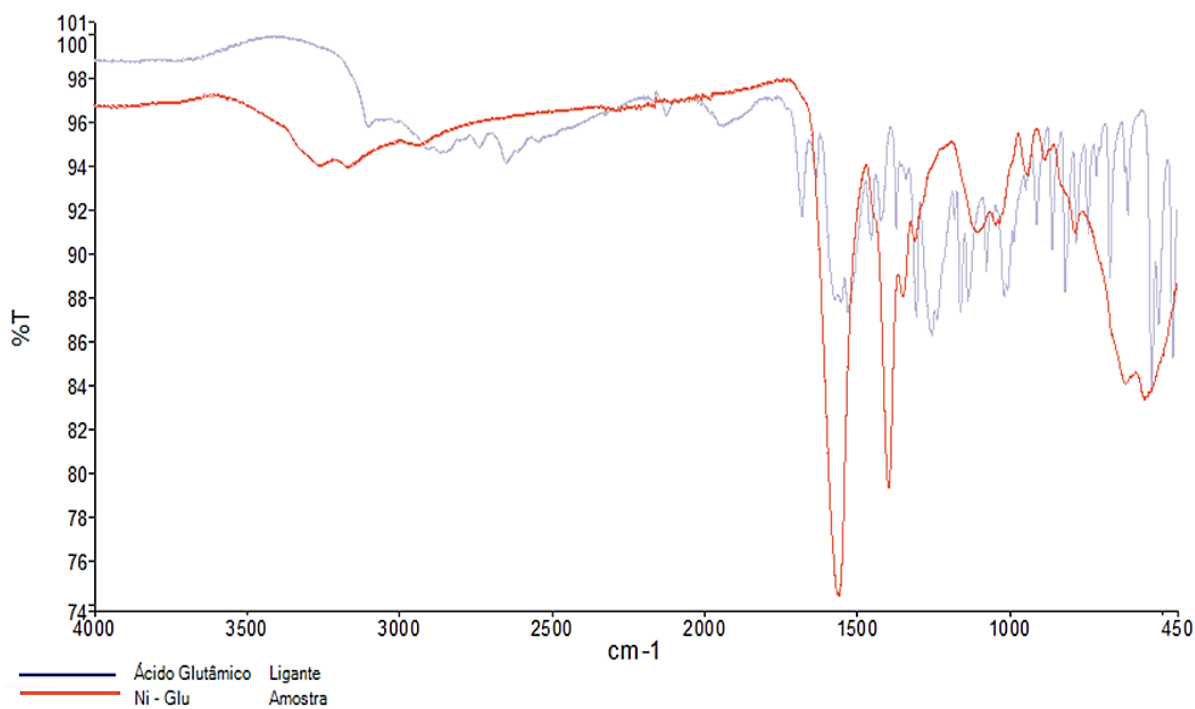


Figura 36. Espectro de infravermelho na região espectral de 4.000-450 cm⁻¹ do ácido glutâmico e do complexo de níquel com ácido glutâmico

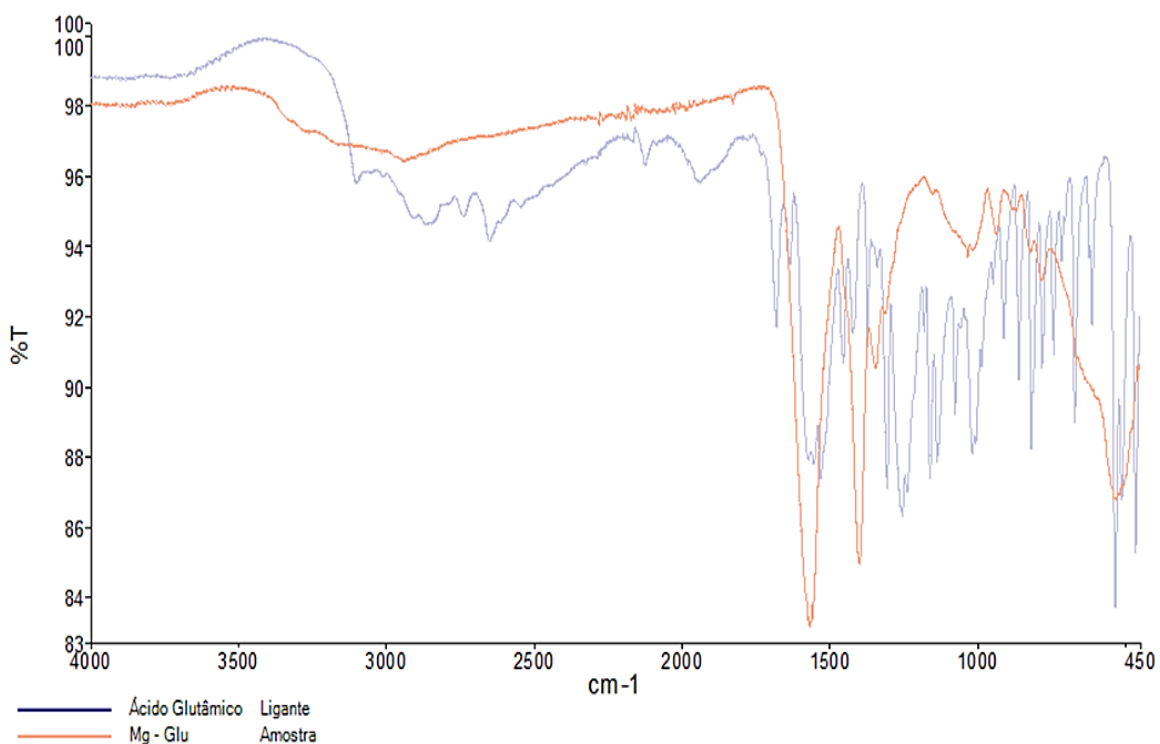


Figura 37. Espectro de infravermelho na região espectral de 4.000-450 cm⁻¹ do ácido glutâmico e do complexo de magnésio com ácido glutâmico

Na Tabela 17, são descritas as principais bandas observadas (em cm^{-1}) para os aminoácidos e compostos, com as respectivas atribuições.

Comparando-se os espectros do ligante livre com os dos complexos, percebem-se as maiores variações nas bandas de estiramento do grupo carbonila, carboxílico e do grupamento amina.

Tabela 17 – Principais bandas observadas (em cm^{-1}) para os aminoácidos e correspondentes compostos, com as respectivas atribuições.

Composto	Vestramento(C=O)	$\delta_{\text{deformação}}(\text{COO}^-)$	$\nu(\text{NH})$
Ác. Aspártico	1574	1716	3139, 3012
Cu-Asp	1598	1398	3302
Mn-Asp	1612	1348	3308
Zn-Asp	1550	1360	3328
Co-Asp	1594	1354	3318
Ni-Asp	1549	1372	3312
Mg-Asp	1593	1403	3294
Ác. Glutâmico	1560	1712	3150, 2985
Cu-glu	1589	1402	3258
Mn-Glu	1595	1416	3350
Zn-Glu	1597	1384	3124
Co-Glu	1589	1372	
Ni-Glu	1594	1418	3324
Mg-Gu	1602	1406	

Os resultados obtidos nesta pesquisa estão de acordo com a literatura. Logo o deslocamento das bandas que são atribuídas aos grupos funcionais presentes no aminoácido no espectro do complexo é indicativo da coordenação dos grupos amina e carboxílico ao metal.

4.7. Dados para Aplicação foliar

4.7.1 Caracterização do solo

O cronograma de aplicação foi iniciado no dia 18 de dezembro de 2020 com a captação e preparo do substrato que foi enviado para análise na empresa parceira

Athenas Consultoria Agrícola para caracterização do solo e determinação dos micronutrientes já presentes. Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 18.

Tabela 18. Caracterização do solo e determinação dos micronutrientes

Determinações	Resultado	Unidade	Método Referenciado
pH	7,0	adimensional	em CaCl ₂ por potenciometria ref. IAC 2001
M.O.	7	g.dm ⁻³	por Espectrofotometria Ref. IAC 2001
CTC	89,0	mmol _c .dm ⁻³	S.B+H+Al Ref. IAC 2001
P	34	mg.dm ⁻³	em resina por Espectrofotometria Ref. IAC 2001
S	7	mg.dm ⁻³	por Turbidimetria Ref. IAC 2001
Ca	66	mmol _c .dm ⁻³	por AAS Ref. IAC 2001
Mg	9	mmol _c .dm ⁻³	por AAS Ref. IAC 2001
K	5,4	mmol _c .dm ⁻³	por AAS Ref. IAC 2001
Cu	0,7	mg.dm ⁻³	em solução DTPA por AAS Ref. IAC 2001
Mn	0,4	mg.dm ⁻³	em solução DTPA por AAS Ref. IAC 2001
Zn	0,4	mg.dm ⁻³	em solução DTPA por AAS Ref. IAC 2001

*M.O. – Matéria orgânica; CTC – capacidade de troca cationica; AAS - Absorbção atomic Spectroscopy (espectroscopia de absorção atômica); DTPA – Dietilenotriaminopentaacetato

Na Tabela 19 é possível observar os parâmetros e a interpretação dos teores contidos da caracterização de solo (Sobral, Barreto, Silva, & Santos, 2015).

Tabela 19. Parâmetros e interpretação de análise de solo

Determinações	Baixo	Médio	Alto	Unidade
pH	5,6 – 6,0	5,1 – 5,5	4,4 – 5,0	adimensional
M.O.	11,0 – 15,0	16 - 22	23 - 30	g.dm ⁻³
CTC	<20,0	20,0 – 40,0	>40,0	mmol _c .dm ⁻³
P	8-15	16-25	26-40	mg.dm ⁻³
S	6 - 10	11 - 15	15 – 30	mg.dm ⁻³
Ca	9 - 15	16 - 25	26 - 40	mmol _c .dm ⁻³
Mg	6 - 8	9 - 12	13 - 16	mmol _c .dm ⁻³
K	0,8 – 1,5	1,6 – 2,3	2,4 – 3,0	mmol _c .dm ⁻³
Cu	5 - 8	9 - 12	13 - 30	mg.dm ⁻³
Mn	1,1 – 2,5	2,6 – 5,0	5,1 – 10,0	mg.dm ⁻³
Zn	0,4 – 0,69	0,70 – 0,99	>1,0	mg.dm ⁻³

A acidez ativa do solo é a concentração hidrogeniônica em solução, onde valores de pH entre 2 e 3 indicam presença de ácidos livres provenientes da piritita que, quando oxidada, passa para H_2SO_4 . Quando o pH se situa entre 4 e 5, indica a presença de alumínio trocável. Quando o pH está em torno de 5,2 a 5,3 o alumínio trocável está quase na sua totalidade insolubilizado e não causa mais danos as raízes. Já os solos calcários apresentam pH entre 7 e 8, sendo o caso do substrato preparado para a aplicação foliar (Sobral, Barreto, Silva, & Santos, 2015).

A matéria orgânica é composta por todo o material orgânico em decomposição e pelos microrganismos presentes no solo. Junto com o teor de argila, a matéria orgânica é um dos principais reguladores da CTC (capacidade de troca catiônica) do solo e se liga aos cátions essenciais. Essa ligação evita que eles sejam lixiviados e com isso possam ser disponibilizados para as plantas (Inoue, 2020). Apesar do substrato apresentar baixos níveis de matéria orgânica a CTC se apresenta em níveis altos e considerando que valores maiores que $150 \text{ mmol}_c.\text{dm}^{-3}$ indicam a presença de argila 2:1 na fração de argila, valores menores do que $50 \text{ mmol}_c.\text{dm}^{-3}$ indicam baixo teor de argila ou predominância de argila 1:1 como a caulinita (Sobral, Barreto, Silva, & Santos, 2015), pode-se afirmar que o substrato possui boa capacidade de troca catiônica.

O índice de P alto nos mostra que a indicação de níveis altos significa que naquele substrato há baixa probabilidade de resposta das culturas à aplicação de P. Caso o contrário ocorra, se os valores determinados na análise fossem baixos, significa que haveria a necessidade de aplicação de P para que houvesse adequado crescimento das plantas e que essas conseguissem atingir a produtividade almejada (Prezotti & M., 2013).

O teor de S no solo é facilmente alterado com o manejo do solo ou com a precipitação pluviométrica, pois é lixiviado com facilidade na forma de SO_4^{2-} e não apresenta danos à aplicação por se apresentar em níveis baixos no substrato, pois aplicações via fertilizantes atuam na correção.

O cálcio e o magnésio são elementos que, em solos e em minerais, ocorrem nas formas catiônicas, de Ca^{2+} e Mg^{2+} . Em solos ácidos de climas úmidos os minerais que contém cálcio são intemperizados e o cálcio é, em parte, perdido por lixiviação. O que fica no solo encontra-se adsorvido nos coloides do solo ou aprisionado na biomassa. Em solos de pH mais elevados, o cálcio pode insolubilizar-se como carbonatos, fosfatos ou sulfatos. O magnésio tem um comportamento similar ao do

cálcio. Quanto mais intemperizado o solo, menor a ocorrência de minerais que contêm magnésio, restando somente magnésio trocável adsorvido ao solo ou retido na vegetação (EMPAER, 2007).

Teores altos de potássio indicam presença de minerais primários e pouco intemperismo, o que ocorre em solos de regiões mais secas. Teores mais baixos de potássio indicam solos mais intemperizados. O teor de potássio no solo pode ser elevado com a aplicação de adubos contendo o nutriente. No Brasil, a fonte mais comum é o cloreto de potássio (Sobral, Barreto, Silva, & Santos, 2015).

Já os micronutrientes quantificados (Cu, Mn e Zn) apresentaram resultados baixos demonstrando que a partir do substrato não haveria possibilidade de aporte suficiente nutricional para a planta.

4.7.2 Plantio e Aplicação Foliar

Dando sequência no cronograma de aplicação proposto, foi realizado o plantio da soja, Nidera NA 5909 RG no dia 18 de dezembro de 2020, seguido de plântulas emergentes (V1 emergente), inoculação, desbaste, aplicação de KCl e aplicação foliar dos compostos (V4).

A aplicação dos compostos desenvolvidos foi realizada com a diluição dos compostos em água e com o auxílio de borrifador comum. Na figura 38 está evidenciado o cronograma de aplicação realizado (solo).



Figura 38. Cronograma de aplicação foliar: plantio, plântulas emergentes, inoculação, desbaste, aplicação de KCl e aplicação em V4

Durante a aplicação, foi marcado com fita vermelha, conforme Figura 39, o trifólio nascente para que ao colher, sejam diferenciadas as folhas que receberam e as que não receberam os tratamentos, para assim, evidenciar a possibilidade de translocação do nutriente.



Figura 39. Marcação em folhas novas para evidenciação de translocação dos compostos de coordenação desenvolvidos

Após 10 dias da aplicação (em V4) foi realizada a colheita das folhas, classificando-as como folhas velhas (folhas que receberam aplicação do produto) e novas (folhas que nasceram após aplicação do produto) e foi encaminhado para determinação dos teores de nutriente e matéria seca no Laboratório Athenas Consultoria Agrícola. Os resultados obtidos de Cu, Mn, Zn Mg nas folhas velhas (FV) e folhas novas (FN) estão descritos na Tabela 20.

Tabela 20. Resultados obtidos de Mg, Cu, Zn e Manganês em folhas novas (FN) e folhas velhas (FV) após os tratamentos utilizados

Tratamento	Magnésio		Cobre		Zinco		Manganês	
	FN (g/kg)	FV (g/kg)	FN (mg/kg)	FV (mg/kg)	FN (mg/kg)	FV (mg/kg)	FN (mg/kg)	FV (mg/kg)
Ác. Aspártico	9,01	38,5	9,3	30,5	45,3	68,2	33	73
	8,54	39,03	9,5	34,5	48,2	78,3	32,5	72
	9,53	34,02	8,7	22,7	26,3	71,1	34	73
Ác. Glutâmico	9,34	35,03	11,3	29,6	36,9	85,4	32,5	72
	9,05	37,43	11,6	18,0	35,6	30,4	22,9	34,8
	10,01	40,12	8,2	31,9	36,0	39,1	22,5	34,7
Sulfato	8,84	35,02	9,6	31,6	32,2	38,6	23,1	35
	8,36	36,54	8,5	26,5	38,7	48,1	22,9	34,8
	4,02	8,82	3,8	5,3	29,0	23,5	36,9	101,5
	4,21	8,21	7,1	10,6	26,6	50,5	36,6	102
	3,92	5,52	7,4	5,7	34,3	75,1	36,9	101,4
	3,96	6,21	7,0	11,9	38,6	61,2	37	101,5
	8,84	35,58	8,6	25,8	39,3	59,9	33,6	103,9

Quelato	8,91	36,08	7,7	22,9	38,7	93,8	32,7	104,2
(produto de linha)	8,95	38,1	10,3	35,9	48,2	85,6	33,2	104,6
	8,81	36,8	6,8	22,1	52,5	47,2	33,1	102,8
	0,8	0,9	5,5	5,5	10,8	10,2	19,3	20,1
Controle	0,7	0,8	5,3	5,3	9,6	10,8	18,7	22,5
	0,8	0,9	5,5	5,5	9,5	10,0	19,1	23,8
	0,8	0,9	5,4	5,4	10,1	10,4	19,5	20,4

M,k

O software estatístico Minitab® foi utilizado para avaliar a normalidade dos dados pela análise de variância (ANOVA) gerando os gráficos apresentados nas Figuras 40 a 43. Combinado com o teste de agrupamento de Tukey com nível de confiança de 95%, fica evidente como os tratamentos se correlacionam ou não entre si.

4.7.2.1. Resultados de Magnésio

Na Figura 40, está o gráfico com os dados de teor contido de Mg nas folhas velhas e folhas novas, onde o teor de magnésio aplicado é transferido (translocado) para as folhas novas, ou seja, com uma aplicação, até mesmo as folhas novas apresentam nutrição suficiente de Mg, atingindo os níveis de suficiência (2,5 – 10g/Kg), segundo Sfredo, 2001.

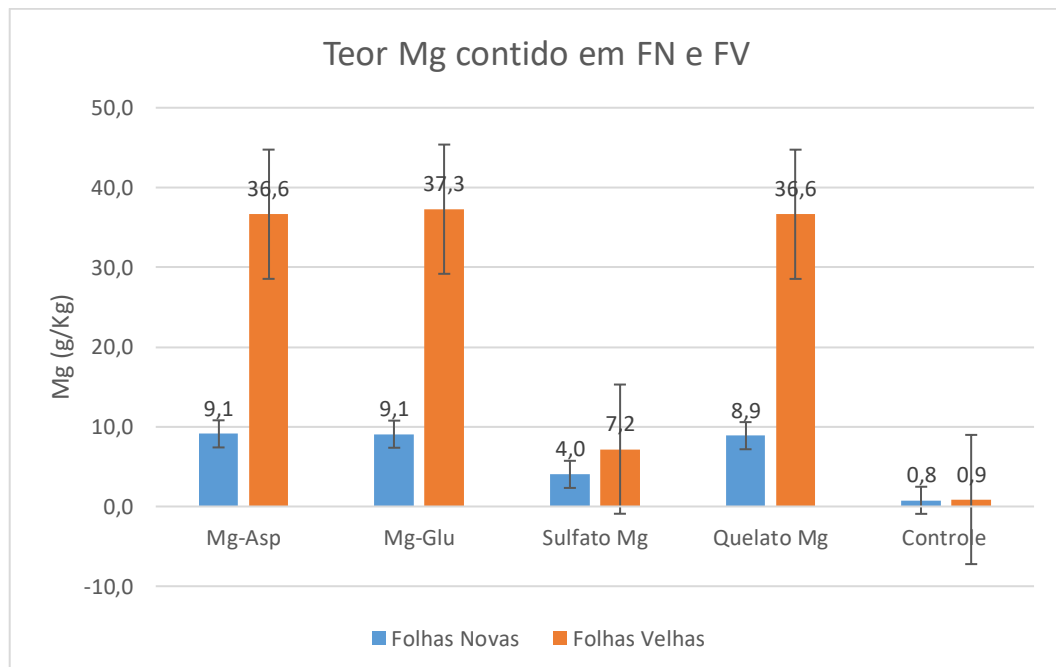


Figura 40. Gráfico de Teor de Mg contido em FN e FV *versus* tratamentos utilizados

Nos tratamentos a base dos compostos desenvolvidos com ácido aspártico e glutâmico, juntamente com o Quelato Mg (ICL América do Sul), levam aos melhores resultados e ao fazer a análise estatística com o teste Tukey com nível de confiança

de 95% os três tratamentos possuem resultados estatisticamente iguais, conforme demonstrado nas Tabelas 21 e 22. Isso nos evidencia que os produtos desenvolvidos apresentam as mesmas capacidades nutricionais que o produto já existente no portfólio da empresa, com o benefício de possuir complexantes endógenos e reconhecidos facilmente pela planta.

Tabela 21. Informações de agrupamento usando Método de Tukey e 95% de Confiança para FV em Mg

Tratamento	N	Média	Agrupamento
Mg-Glu	4	37,28	A
Mg-Asp	4	36,65	A
Quelato Mg	4	36,640	A
Sulfato Mg	4	7,190	B
Controle	4	0,8750	C

**Médias que não compartilham uma letra são significativamente diferentes.*

Tabela 22. Informações de agrupamento usando Método de Tukey e 95% de Confiança para FN em Mg

Tratamento	N	Média	Agrupamento
Mg-Asp	4	9,105	A
Mg-Glu	4	9,065	A
Quelato Mg	4	8,8775	A
Sulfato Mg	4	4,0275	B
Controle	4	0,7750	B C

**Médias que não compartilham uma letra são significativamente diferentes.*

Pode ser observado também que o teor de Mg contido nas folhas novas é superior ao do controle (que não recebeu nenhum tratamento), ou seja, além de translocar das folhas velhas para as folhas novas, os compostos oferecem nutrição suficiente para a cultura mesmo quando ela se encontra inicialmente em níveis de insuficiência do nutriente.

4.7.2.2. Resultados de Cobre

Na Figura 41, está o gráfico com os dados de teor contido de Cu nas folhas velhas e folhas novas, onde o teor de cobre aplicado é transferido (translocado) para as folhas novas, se apresentando em quantidades nutricionais suficientes (6 – 14mg/Kg) (Sfredo, 2001).

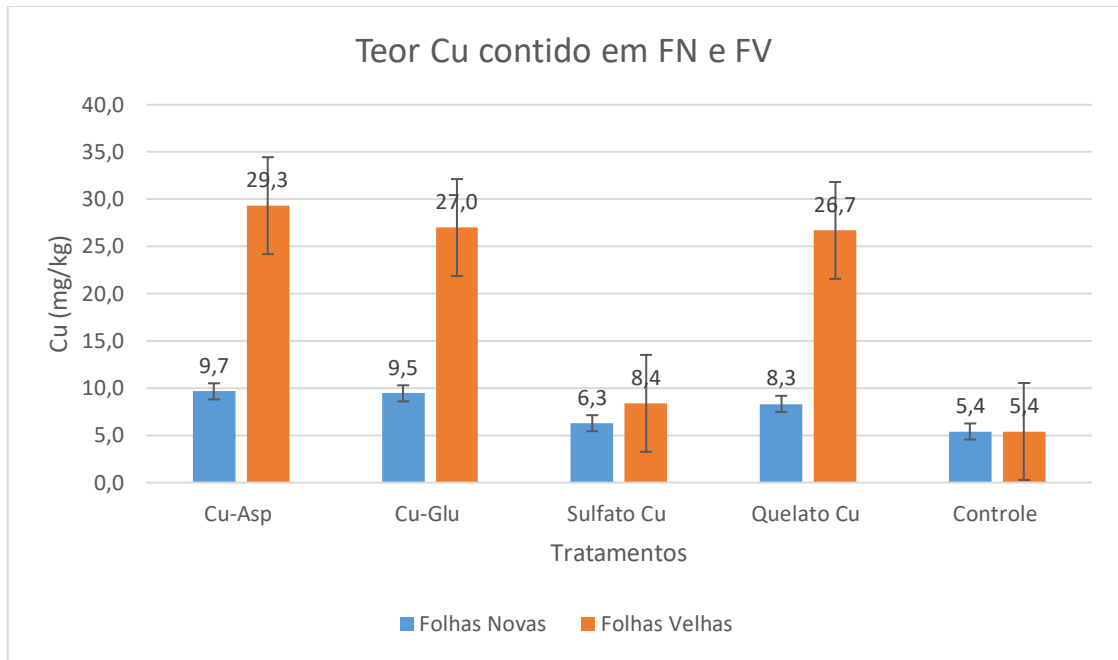


Figura 41. Gráfico de Teor de Cu contido em FN e FV *versus* tratamentos utilizados

Com os compostos desenvolvidos a base de ácido aspártico e ácido glutâmico com o metal cobre, em comparativo com o Quelato Cu (ICL América do Sul) evidencia-se que se obtêm os melhores resultados e ao fazer a análise estatística com o teste Tukey com nível de confiança de 95% os três tratamentos possuem resultados estatisticamente iguais, conforme demonstrado na tabela 23 e 24, mostrando que os produtos desenvolvidos, apresentam as mesmas capacidades nutricionais que o produto já existente no portfólio com o benefício de ser constituído de ligantes endógenos e ser reconhecido facilmente pela planta.

Tabela 23. Informações de agrupamento usando Método de Tukey e 95% de Confiança para FV em Cu

Tratamento	N	Média	Agrupamento
Mg-Asp	4	29,32	A
Mg-Glu	4	27,00	A
Quelato Mg	4	26,70	A
Sulfato Mg	4	8,39	B
Controle	4	5,4125	B

**Médias que não compartilham uma letra são significativamente diferentes.*

Tabela 24. Informações de agrupamento usando Método de Tukey e 95% de Confiança para FN em Cu

Tratamento	N	Média	Agrupamento	
Mg-Asp	4	9,663	A	
Mg-Glu	4	9,450	A	
Quelato Mg	4	8,338	A	B
Sulfato Mg	4	6,287	B	C
Controle	4	5,4125	C	

**Médias que não compartilham uma letra são significativamente diferentes.*

Assim, como nos tratamentos de magnésio, no cobre a quantidade contida do elemento nas folhas é superior ao controle (que não recebeu nenhum tratamento), portanto pode-se inferir que os compostos também neste caso translocaram de folhas velhas para folhas novas.

4.7.2.3. Resultados de Manganês

Na Figura 42, está o gráfico com os dados de teor contido de Mn nas folhas velhas e folhas novas, onde o teor de manganês aplicado é evidentemente transferido (translocado) para as folhas novas, ou seja, com uma aplicação, até mesmo as folhas novas apresentam nutrição suficiente de Mn, atingindo, segundo Sfredo, 2001, os níveis de suficiência (20 – 100mg/Kg).

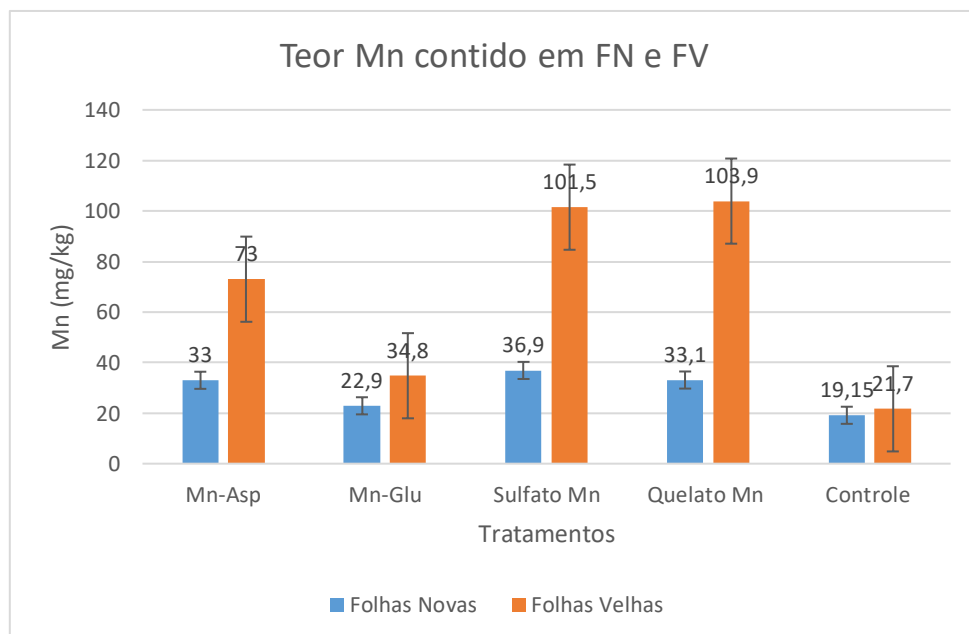


Figura 42. Gráfico de Teor de Mn contido em FN e FV versus tratamentos utilizados

Ao fazer a análise estatística com o teste Tukey com nível de confiança de 95% para as folhas velhas, evidencia-se que estatisticamente todos os tratamentos diferem

entre si, mas atingindo níveis de nutrição de Mn suficientes, dados disponíveis na Tabela 25.

Já para as folhas novas, que mostra a translocação do nutriente, a análise estatística, Tabela 26, apresenta resultados estatisticamente iguais para os tratamentos a base de ácido aspártico e Quelato Mn (ICL América do Sul), e diferem entre os demais tratamentos. Entretanto, somente para o controle (sem Mn), os níveis de Mn se mostram insuficientes.

Tabela 25. Informações de agrupamento usando Método de Tukey e 95% de Confiança para FV em Mn

Tratamento	N	Média	Agrupamento
4	4	103,875	A
3	4	101,600	B
1	4	72,500	C
2	4	34,8250	D
5	4	21,700	E

**Médias que não compartilham uma letra são significativamente diferentes.*

Tabela 26. Informações de agrupamento usando Método de Tukey e 95% de Confiança para FN em Mn

Tratamento	N	Média	Agrupamento
3	4	36,8500	A
4	4	33,150	B
1	4	33,000	B
2	4	22,850	C
5	4	19,150	D

**Médias que não compartilham uma letra são significativamente diferentes.*

Pode ser observado também que o teor de Mn contido nas folhas novas é superior ao controle (não recebeu nenhum tratamento), portanto pode-se inferir que os compostos translocaram e são suficientes para nutrir a cultura em todos os tratamentos.

4.7.2.4. Resultados de Zinco

Na Figura 43, está o gráfico com os dados de teor contido de Zn nas folhas velhas e folhas novas, onde o teor de zinco aplicado atinge níveis de suficiência (20 –

50mg/Kg), de acordo com Sfredo, 2001 e é transferido (translocado) para as folhas novas.

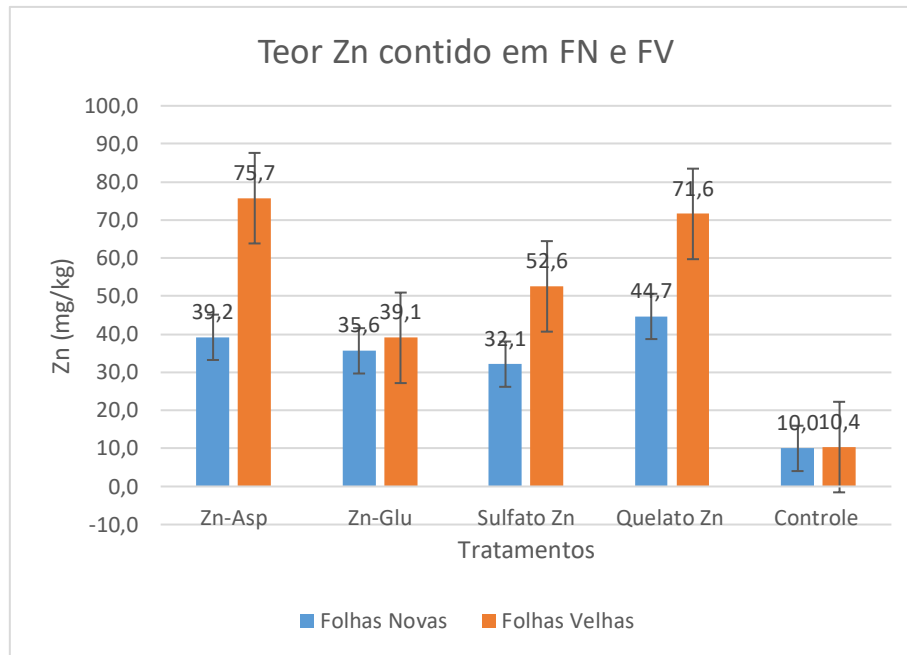


Figura 43. Gráfico de Teor de Zn contido em FN e FV versus tratamentos utilizados

Os tratamentos a base dos compostos desenvolvidos com ácido aspártico e glutâmico, juntamente com o Quelato Zn (ICL América do Sul) obtêm os maiores resultados e ao fazer a análise estatística com o teste Tukey com nível de confiança de 95%, Tabela 27, para folhas velhas, os três tratamentos, são estatisticamente iguais. Já para as folhas novas, estatisticamente todos os tratamentos são iguais, Tabela 28, apenas o controle difere e apresenta níveis de insuficiência do nutriente.

Tabela 27. Informações de agrupamento usando Método de Tukey e 95% de Confiança para FV em Zn

Tratamento	N	Média	Agrupamento	
1	4	75,74	A	
4	4	71,6	A	
3	4	52,6	A	B
2	4	39,05		B C
5	4	10,350		C

*Médias que não compartilham uma letra são significativamente diferentes.

Tabela 28. Informações de agrupamento usando Método de Tukey e 95% de Confiança para FN em Zn

Tratamento	N	Média	Agrupamento
4	4	44,68	A
1	4	39,19	A
2	4	35,63	A
3	4	32,13	A
5	4	10,000	B

*Médias que não compartilham uma letra são significativamente diferentes.

Pode ser observado também que o teor de Zn contido nas folhas novas é superior ao controle (não recebeu nenhum tratamento), ou seja, além de translocar das folhas velhas para as folhas novas, os compostos oferecem nutrição suficiente para a cultura mesmo quando ela se encontra em níveis de insuficiência do nutriente.

A determinação de SPAD foi realizada ao longo de dez dias, com monitoramento periódico para os metais Cu, Mn, Zn e Mg em seus respectivos tratamentos. Os resultados, apresentados na figura 44 e 45, mostram que as plantas nutridas com os compostos desenvolvidos a base de ácido aspártico e ácido glutâmico com os metais apresentam maior desenvolvimento do que o controle e fonte convencional (sais de sulfato).

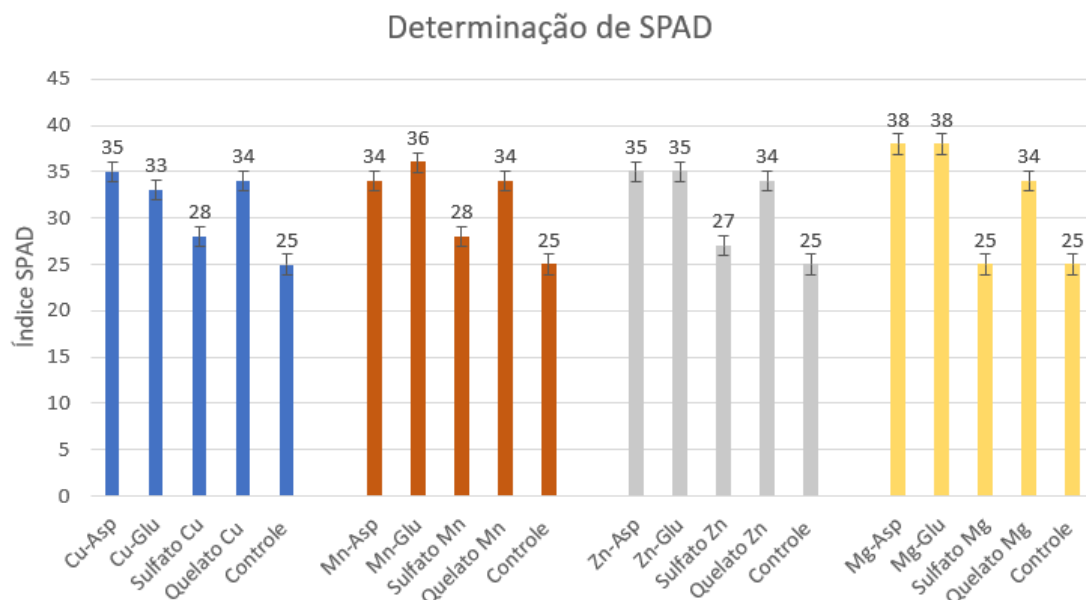


Figura 44. Gráfico da determinação de SPAD em plantas nutridas com os sais e complexos de Cu, Mn, Zn e Mg, [ML2], comparados a sais sulfato. Etilenodiaminatetraacetato (edta) foi usado como quelante padrão. Controle = sem aplicação.

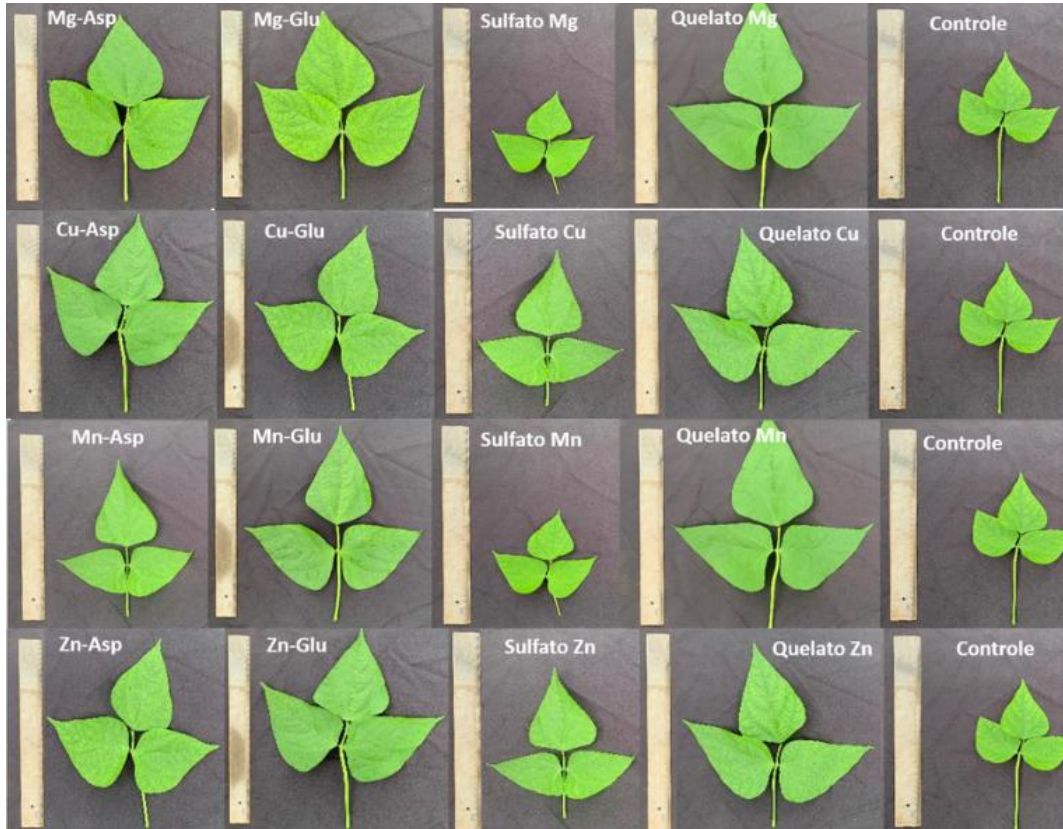


Figura 45. Determinação de SPAD ao longo do tempo – desenvolvimento no tamanho das folhas com aplicação dos complexos de cada metal com aminoácidos, [ML₂], em comparação com respectivos sais sulfato ou usando edta como quelante padrão. Controle = sem aplicação.

Assim, com os dados em questão, fica evidente a capacidade de cada um dos compostos desenvolvidos de translocar e se tornar fonte disponível para consumo da cultura mesmo não recebendo a aplicação foliar diretamente, pois mesmo nas folhas novas é possível identificar a presença dos metais em níveis de nutrição adequados.

4.8 Mecanismos de absorção e de redistribuição de micronutrientes

Os aminoácidos são as unidades estruturais básicas que compõem os peptídeos, proteínas, sendo também precursores de inúmeras substâncias reguladoras do metabolismo vegetal, como: hormônios, coenzimas, nucleotídeos, polímeros de parede celular, entre outros. (Taiz; Zeiger, 2009). Eles são estruturalmente formados por um grupo carboxil e um grupo amino ligados a um átomo de carbono (carbono α). Eles diferem uns dos outros em suas cadeias laterais (grupos R), as quais variam em estrutura, tamanho e carga elétrica, influenciando a solubilidade do aminoácido em água. O carbono α liga-se, além dos grupos amino

(NH₂), carboxil (COOH) e grupos R, a um átomo de hidrogênio, sendo assim considerado um centro quiral. Os aminoácidos em moléculas de proteínas são exclusivamente *L*-isômeros (Lehninger, 2006).

Os aminoácidos figuram entre os componentes mais importantes do metabolismo dos organismos vivos, sendo sintetizados a partir de moléculas de glicose produzidas pelas plantas através da fotossíntese. Os vegetais são capazes de sintetizar todos os aminoácidos, tanto os proteicos quanto os não proteicos, utilizando como fonte o nitrogênio (função estrutural) na forma de sais de amônio. O nome dos aminoácidos muitas vezes deriva das fontes da qual foram isolados primeiramente; nesse caso, o glutamato foi inicialmente encontrado no glúten do trigo (Lehninger, 2006).

A importância dos aminoácidos para as plantas está ligada aos metabolismos primário e secundário. O aminoácido ácido glutâmico desempenha papel fundamental na eficiência do metabolismo do nitrogênio, pois é o primeiro composto formado na assimilação desse elemento, formando as amidas glutamina e asparagina, e a partir dessas tem-se o transporte para os diferentes órgãos da planta, e a síntese de clorofila e outros aminoácidos, figura 46 (Taiz; Zeiger, 2009).

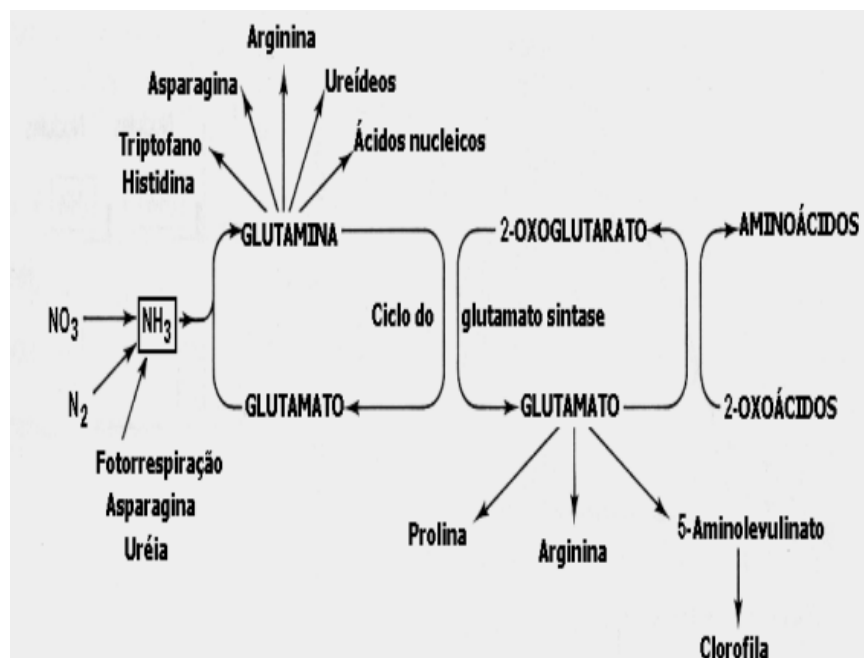


Figura 46. Assimilação de NH₃, formação de glutamato e glutamina, e biossíntese de aminoácidos. *Fonte:* Taiz e Zeiger, 2009

Todos os aminoácidos são derivados de intermediários da glicólise, do ciclo do ácido cítrico ou da via das pentoses fosfato, vide Figura 47. O nitrogênio entra nessas vias através do glutamato e da glutamina (Lehninger, 2006).

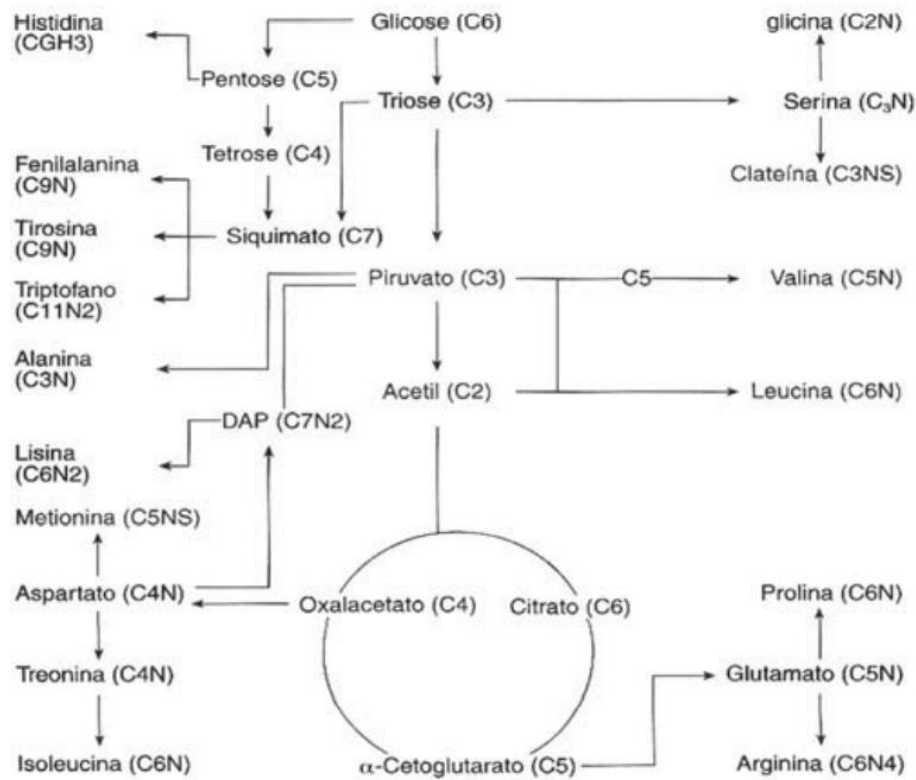


Figura 47. Biossíntese de aminoácidos utilizando glicose como fonte principal de Carbono.

Fonte: Sato, 2001

O nitrogênio reduzido é incorporado primeiro nos aminoácidos, e depois em uma variedade de outras biomoléculas, incluindo os nucleotídeos. O ponto chave de entrada é o glutamato. O glutamato e a glutamina são os doadores de nitrogênio em uma larga variedade de reações biossintéticas. Após assimilação como glutamina e glutamato, o nitrogênio é incorporado a outros aminoácidos por meio de reações de transaminação. Essas enzimas que catalisam tais reações são conhecidas como aminotransferases. As aminotransferases localizadas nos cloroplastos desempenham um importante papel na biossíntese dos aminoácidos. O esqueleto de carbono dos aminoácidos é derivado do 3-fosfoglicerato, do fosfoenolpiruvato ou do piruvato gerados durante a glicólise, ou ainda do α -cetoglutarato ou do oxaloacetato formados no ciclo do ácido cítrico (Taiz; Zeiger, 2009).

A glutamina sintetase, que catalisa a formação da glutamina a partir do glutamato, é uma importante enzima reguladora do metabolismo do nitrogênio. O

glutamato é formado por aminação reductiva do α -cetoglutarato e serve como precursor da glutamina, prolina e arginina, vide Figura 48 (Lehninger, 2006).

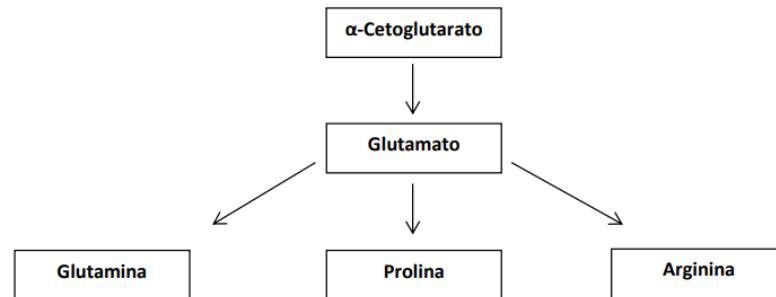


Figura 48. Biossíntese de glutamina, prolina e arginina, tendo como precursor o glutamato derivado do α -cetoglutarato. *Fonte:* LEHNINGER, 2006

As plantas e a maioria das bactérias e fungos têm a capacidade de sintetizar os vinte aminoácidos previstos para a síntese de proteínas necessárias para seu desenvolvimento (Azevedo et. Al., 1997). São classificados em famílias, conforme o precursor da via de biossíntese (Giovanelli; Mudd; Datko, 1989).

O aspartato é composto inicial da via metabólica do ácido aspártico, vide Figura 49, e atua como precursor comum em duas vias metabólicas. A primeira conduz à síntese do aminoácido asparagina, cuja função é transportar nitrogênio (Sivasankar; Rothstein; Oaks, 1997). A segunda conduz à síntese de lisina, treonina, metionina e isoleucina (Azevedo et al., 1997).

Quando se aplicam aminoácidos na adubação economizam-se rotas metabólicas e, em consequência, energia, sendo que tais compostos são incorporados rapidamente nas vias metabólicas, estimulando a síntese de proteínas.

Estudos tem revelado a importância das enzimas aspartato quinase, homoserina desidrogenase e dihidrodipicolinato sintase como enzimas chaves envolvidas na síntese da lisina (Bryan et al., 1970; Brennecke et a.l, 1996; Mills; Lea; Mifflin, 1980; Bryan 1990; Cheshire e Mifflin 1975, enquanto as enzimas lisina 2-oxoglutarato redutase e sacaropina desidrogenase são enzimas chave envolvidas na via da degradação da lisina (Markovitz; Chuang, 1987; Gonçalves-Butruille et al, 1996).

Anexo à via do ácido aspártico, pela sua importância, em plantas, o catabolismo de lisina foi inicialmente descrito por Sodek e Wilson (1970). O catabolismo de lisina ocorre através de duas reações enzimáticas sucessivas com a participação da enzima LOR, a qual catalisa a formação de sacaropina que, em seguida, é hidrolisada em

glutamato e em ácido alfa-aminoadípico por meio da atividade da enzima SDH Markovitz; Chuang, 1987; Gonçalves-Butriulle et al, 1996.

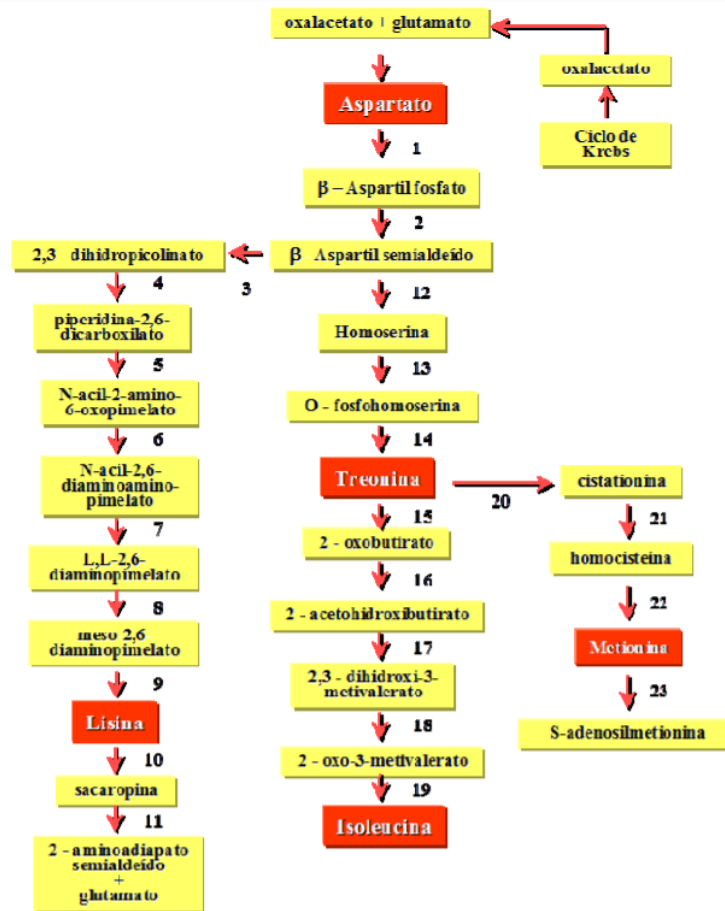


Figura 49. Via metabólica do ácido aspártico. *Fonte:* Adaptado de Azevedo et al., 1997

A composição relativa de nutrientes em plantas em geral é expressa em % presentes na matéria seca (Prado, 2020). Macronutrientes orgânicos (C, O, H) representam 92% do total, enquanto outros macronutrientes (N, P, K, Ca, Mg, S) representam 7%. No caso dos micronutrientes (Cl, B e íons metálicos Fe, Mn, Zn, Cu, Mo e Ni), eles representam apenas 1% do total de matéria seca, apesar de serem essenciais para o desenvolvimento da planta. Eles devem estar localizados em compartimentos adequados, sendo absorvidos pela raiz desde o solo ou captados na aplicação foliar, e então translocados para onde são necessários.

Na cultura de soja, foco de nossos estudos, há necessidade de quantidades variadas dos íons metálicos micronutrientes e de Mg^{2+} (considerado macronutriente) conforme mostrado na **Tabela** abaixo, em comparação com cultura de arroz (Malavolta, 1980).

Nutriente	Quantidade requerida para produção de 1 tonelada de grãos	
	<i>Cultura de soja</i>	<i>Cultura de arroz</i>
Mg	8,7 kg/t	3,0 kg/t
Zn	60 g/t	122 g/t
Cu	27 kg/t	38 kg/t
Mn	130 g/t	154 g/t

O **magnésio** faz parte da estrutura de minerais de argila, mas apenas suas formas trocáveis, componentes da matéria orgânica do solo são consideradas disponíveis para as plantas. É absorvido na forma de íons Mg^{2+} e em grande parte está solúvel, sendo então facilmente redistribuído (Prado, 2020). Dentre suas principais funções está a produção de clorofila, onde participa como seu sítio ativo no processo de fotossíntese. Íons Mg^{2+} são necessários para a transferência de energia aos aminoácidos, ativando-os através de enzimas fosforilativas, para a síntese de proteínas. Sua deficiência pode ocorrer pela baixa concentração no meio de cultivo ou pode ser induzida pela competição com outros íons, como Ca^{2+} e K^+ . Plantas deficientes em Mg acumulam carboidratos não estruturais (amido e açúcares).

O **zinco** é um micronutriente limitante para a maioria das culturas, uma vez que aparece em baixa concentração no solo. Está presente nas argilas ou na forma de complexos orgânicos solúveis. É absorvido na forma Zn^{2+} e transportado radialmente de forma passiva e ativa, coordenado a citrato ou malato (Prado, 2020). Sua redistribuição na planta é limitada devido à baixa estabilidade de seus quelatos orgânicos. Íons de zinco não apresentam atividade redox, isto é, não modificam seu estado de oxidação. Têm papel fundamental na síntese proteica, uma vez que plantas deficientes em Zn apresentam diminuição significativa no nível de RNA, resultando em diminuição na síntese de proteínas e dificuldades na divisão celular.

O **ferro** é absorvido do solo e percorre um longo caminho pela raiz e parte aérea (folhas e frutos), até ser incorporado num composto orgânico ou como ativador enzimático, desempenhando funções essenciais. A forma preferencial absorvida pelas raízes é Fe^{2+} , mas também pode ser absorvido como Fe^{3+} , na forma quelatada (especialmente citrato), já que Fe^{3+} não coordenado tem baixa solubilidade a $pH > 3,5$. O ferro é pouco redistribuído na planta e os sintomas de deficiência aparecem nas folhas mais novas. Em presença de excesso de Zn, observou-se em cultura de eucalipto (Soares, 2001), que a translocação do ferro é diminuída, levando à deficiência induzida. O ferro está presente nas plantas em hemoproteínas (catalase,

citocromo oxidase), ligado à porfirina, e proteínas Fe-enxofre (nitrogenase, ferredoxina, nitrito e nitrato redutases) ligado a grupos tióis de cisteínas. E desempenha papel vital no sistema redox das plantas.

O **cobre** é encontrado no solo ligado a colóides organominerais e a forma orgânica tem papel importante na sua mobilidade e disponibilidade, dependente do pH do solo. As culturas mais susceptíveis à deficiência de cobre são os cereais (trigo, milho, arroz, aveia, cevada). Pode ser absorvido na forma Cu^{2+} ou quelatado com citrato, tartarato, oxalato, entre outros. Podem ocorrer inibições competitivas entre cobre e zinco ou ferro, sendo o cobre hábil em deslocar esse íons nos sítios de troca, já que seus complexos apresentam constantes de estabilidade maiores (vide série de Irving-Williams).

O **manganês** é o segundo micronutriente mais abundante em solos tropicais, atrás apenas do ferro. Sua disponibilidade depende do pH, do potencial redox e do equilíbrio com outros cátions, especialmente Fe, Ca e Mg. Em condições de intempérie, o manganês é liberado das rochas e rapidamente oxidado a óxidos de Mn^{3+} ou Mn^{4+} , através de reações químicas ou biológicas. Sua forma disponível para as plantas é Mn^{2+} , absorvido pela raiz e transportado como quelatos. Tendo propriedades semelhantes, especialmente raio iônico, a outros nutrientes (Ca^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} e Mg^{2+}), a presença desses íons pode inibir a absorção e o transporte do Mn na planta. A parte contida em raízes e caule pode ser redistribuída, entretanto a parte contida nas folhas é acumulada, não mobilizada. A marcha de absorção do Mn em cultura de soja é cumulativa (Bataglia e Mascarenhas, 1977) e seu estudo permitiu determinar em que época do cultivo o Mn é mais exigido. Até 30 dias após a semeadura, Mn é absorvido na velocidade de 0,3 g/hectare/dia; de 30 a 60 dias de cultivo são absorvidos 3,2 g/hectare/dia e finalmente, atinge um máximo entre 60 e 90 dias, com absorção de 5,7 g/hectare/dia.

Finalmente, o **níquel** também tem efeito benéfico na produtividade da planta, mas a fertilização com Ni via solo ou foliar pode levar à contaminação do produto comestível acima do teor máximo permitido para consumo humano de 5 mg/kg (ABIA, 1985). O níquel é absorvido na forma de Ni^{2+} ou de quelatos, num processo ativo ou passivo por difusão. Parece ser transportado na forma complexada com citrato, malato ou peptídeos, sendo considerado móvel nas plantas como trigo.

5. CONCLUSÕES

Os complexos desenvolvidos, na forma de soluções com aspecto límpido e isento de precipitados, demonstram a complexação completa e eficiente dos íons metálicos, uma vez que os metais na forma de carbonato ou óxido possuem baixa solubilidade.

A secagem em spray dryer se fez necessária pois ainda é muito propagada em campo a ideia de que a compra de produtos na forma sólida é mais vantajosa, mas, para tanto é necessário que os produtos tenham alta solubilidade ou, ainda, que tenham solubilidade compatível com o % de metal que deverá ser aplicado na cultura. Conforme descrito na Tabela 9 – Teor de sólidos e produtividade obtida para as soluções desenvolvidas e na Figura 9 - Aspecto dos compostos secos e correspondente solubilidade, a secagem providenciou alta produtividade, com baixas perdas de material sólido e posterior alta solubilidade de cada um dos compostos afirmando o alto potencial do material na forma sólida.

Na determinação dos teores dos metais nos compostos desenvolvidos, obtiveram-se curvas com alto coeficiente de correlação. Já os teores encontrados, possuem variação estatística aceitável de até 5% com relação aos teores teoricamente esperados e apresentam-se com variação inferior a 0,01%. Portanto, os teores analisados pela técnica MIP-OES equiparam-se estatisticamente, isto é, são consistentes com os teores estimados teoricamente.

As determinações de compatibilidade e pH de quebra ou decomposição são o suporte para o agricultor quanto ao posicionamento do produto durante a aplicação, pois, em caso de produtos incompatíveis ou fora da faixa de pH ideal para mistura, os materiais se tornam instáveis podendo inclusive causar danos às culturas e aos equipamentos utilizados para aplicação. Para todos os compostos desenvolvidos, as constantes de estabilidade são superiores às constantes de estabilidade do metal com o glifosato, indicando não haver possibilidade de reação de substituição dos ligantes, causando incompatibilidade. Já as faixas de pH de quebra são amplas e inferiores (faixa ácida) ou superiores (faixa básica) às faixas de pH comuns de aplicação. Portanto, considera-se satisfatório ter compostos com essas características para aplicar em misturas. As determinações de densidade são indicativos auxiliares para elaboração de embalagem dos materiais.

Com a determinação dos teores de C, N, H, realizada pela Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (Central Analítica–IQ/USP), fica

evidente que, com variação abaixo de $\pm 5\%$ os compostos foram formados conforme o esperado, e, combinado com as análises de teor dos metais (MIP-OES) obtêm-se os compostos de ácido glutâmico e ácido málico (proporção de 1:2 em metal:ligante) di-hidratados para cada um dos íons metálicos analisados.

Espectros de infravermelho permitiram caracterizar adequadamente os produtos, e com os resultados obtidos ficou evidenciado que a ausência ou modificação das bandas características que são atribuídas aos grupos $-\text{NH}_3^+$ e $-\text{COOH}$ no espectro do complexo livre é indicativo da coordenação dos grupos amina e carboxilato ao metal. Outro indicativo da complexação do metal com esses grupos é o surgimento de bandas atribuídas aos grupos NH_2 e carboxila ($\text{C}=\text{O}$), pois estes inexitem no aminoácido livre devido a sua forma zwitteriônica. A presença de banda referente às vibrações da ligação $\text{C}=\text{O}$ é devida à reconstrução da dupla. Assim sugere-se que os aminoácidos Asp e Glu estejam coordenados na forma bidentada aos íons metálicos pelo átomo de nitrogênio do grupo amina e o átomo de oxigênio do grupo carboxílico, ou seja, na forma de um quelato.

Com os resultados de teor dos metais contido nas folhas que receberam tratamento (nutriente), comparado com os resultados nas folhas que não receberam tratamento, é possível afirmar que os compostos de coordenação desenvolvidos além de nutrir adequadamente a planta a nível de parâmetros de diagnose foliar, eles também induziram a translocação. Ou seja, as folhas que não receberam tratamento (FN), foram nutridas através do nutriente que foi aplicado nas folhas já desenvolvidas (FV). Quando se aplicam aminoácidos na adubação economizam-se rotas metabólicas e, em consequência, energia, sendo que tais compostos são incorporados rapidamente nas vias metabólicas da planta, estimulando a síntese de proteínas cruciais para seu crescimento.

REFERÊNCIAS:

ABIA - Associação Brasileira de Indústrias de Alimentação, *Compêndio da Legislação de Alimentos*, São Paulo, 1985, vol. 1.

Alberto, L. Granulação de fertilizante foliar por spray dryer, na perspectiva de projeção em escala industrial. Universidade Federal do Triangulo Mineiro, Uberaba, MG, 2017.

Albuquerque, T. C. S.; Dantas, B. F. Aplicação Foliar de Aminoácidos e a Qualidade das Uvas cv. Benitaka. *Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA*, p. 23, ISSN 1981 - 609X, 2010.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DO ADUBO – ANDA. *Investimentos no Brasil*. Acesso em 23 de Março de 2020, disponível em ANDA.ORG: <http://anda.org.br/multimedia/investimentos.pdf>, 2011

Andreazza, I. F. Desenvolvimento e avaliação de péletes de ácido ascórbico obtidos pela tecnologia de extrusão-esferonização. 2006. Tese (Doutorado em Produção e Controle Farmacêuticos) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

Azevedo, R.A.; Arruda, P.; Turner, W.L.; Lea, P.J. The biosynthesis and metabolism of the aspartate derived amino acids in higher plants. *Phytochemistry*, Oxford, v.46, p. 395-419, 1997.

Azevedo, R.A.; Lancien, M.; Lea, P.J. The aspartic acid metabolic pathway, an exciting and essential pathway in plants. *Amino Acids*, New York, v. 30, p. 143-162, 2006.

Bataglia,, O.C. e Mascarenhas, H.A.A., Absorção de nutrientes pela soja. Instituto Agrônômico, Campinas, 1977 (Boletim Técnico, 78).

Brennecke, K.A.; Souza Neto, J. A.; Lugli, J.; Lea, P. J.; Azevedo, R. A. Aspartate kinase in the maize mutants *Ask I-LT19* and *Opaque-2*. *Phytochemistry*, Oxford, v. 41, n. 1, p. 707-712, 1996.

Brief Guide to the Nomenclature of Inorganic Chemistry, R. M. Hartshorn, K.-H. Hellwich, A. Yerin, T. Damhus, A. T. Hutton. *IUPAC, Pure Appl. Chem.* 2015, 87, 1039–1049; N G. Connelly, T. Damhus, R. M. Hartshorn, A. T. Hutton NOMENCLATURE OF INORGANIC CHEMISTRY, IUPAC Recommendations 2005, RSC Publ., 377 pág.

Bryan, J.K. Advances in the biochemistry of amino acids biosynthesis. In: Mifflin, B. J.; Lea, P.J. (Ed.). *The biochemistry of plants*. New York: Academic Press, 1990. v.16, chap.5. p. 161-195.

Bryan, P.A.; Cawley, R.D., Brunner, C.E.; Bryan, J.K. Isolation and characterization of a lysine-sensitive aspartikinase from a multicellular plant. *Biochemical and Biophysical Research Communication*, San Diego, v. 41, p. 1211-1217, 1970

Camargo, M. S. A importancia do uso de fertilizantes para o meio ambiente. *Revista Pesquisa e Tecnologia*, 9 (n°2) p 1-4. ISSN 2316-5146, 2012.

Cheshire, R.M.; Mifflin, B.J. Control of lysine biosynthesis in maize. **Phytochemistry**, Oxford, v. 14, n. 3, p. 695-698, 1975.

CONAB. Safra de grãos volta a nível histórico com produção de 232 milhões de toneladas, 2018. Acesso em 23 de Março de 2020, disponível em <https://www.conab.gov.br/index.php/ultimas-noticias/2359-safra-de-graos-volta-a-nivel-historico-com-producao-de-232-milhoes-de-toneladas>

Dias, J. S. Nutrientes: Do que as plantas precisam? *Unifertil- Universal de Fertilizantes S.A.*, 3 (2ª), 1-10., 2012.

Connely, N.G. Damhus, T. Hartshorn, A. T. Nomenclature of Inorganic Chemistry – IUPAC. *Journal Chemistry International -- Newsmagazine for IUPAC* <https://doi.org/10.1515/ci.2005.27.6.25>, 2005).

Dias, Joyce Soares. Nutrientes: Do que as plantas precisam? *Revista Unifertil Universal de Fertilizantes S.A.* Out, 2012 p.1-10

Dias, V. P., & Fernandes, E. Fertilizantes: uma visão global sintética. *BNDES Setorial. BNDES Setorial*, 24, 97-138, 2006.

EMPAER, (2007). Manual de Interpretação de Análise de plantas e solos e recomendação de adubação. Cuiabá-MT: EMPAER.

FAGERIA, N. K. et al. Foliar fertilization of crop plants. *Journal of Plant Nutrition*, v. 32, n. 6, p. 1044-1064, 2009.

Faquin, V. *Nutrição Mineral de Plantas* (Vols. Curso de Pós-Graduação "Lato Sensu" (Especialização) a Distancia: Solos e Meio Ambiente). Lavras, Minas Gerais: UFLA, 2005.

Fernández, V.; Sotiropoulos, T.; Brown, P.; Rodella, A. A. Adubação foliar: fundamentos científicos e técnicas de campo. [S.l: s.n.], 2015.

Garrett, R. H., & Grisham, C. H. *Biochemistry*. Filadelfia: Saunders College Publishing, 2016

Giovanelli, J.; Mudd, S.H.; Datko, A.H. Regulatory structure of the biosynthetic pathway for the aspartate Family of amino acids in *Lemna paucicostata* Hegelm 6746, with special reference to the role of asparto kinase. *Plant Physiology*, Rockville, v. 90, n.4, p. 1584-1599, 1989.

Gonçalves-Butruille, M.; Szajner, P.; Torigoi, E.; Leite, A.; Arruda, P. Purification and characterization of the bifunctional enzyme lysine-ketoglutarate reductase saccarophine dehydrogenase from maize. *Plant Phisiology*, Rockville, v.110, p. 765-771, 1996

Gowariker, V. The Fertilizer Encyclopedia. 1. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.

Greenstein, J. P., & Winitz, M. *Chemistry of the Amino Acids* . New York: Krieger Publishing Company, 1961.

Hartshorn, R.M., Hellwich, K.H., Yerin, A. Damhus, T. Hutton, A. T. Brief Guide to the nomenclature of inorganic Chemistry. *Journal Pure and Applied Chemistry*. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-0718>, 2014

Hollum, J. R. Fundamentals of General, Organic and Biological Chemistry. Fifth Edition: John Wiley & Sons, 1994.

Inoue, L. Como realizar uma boa interpretação da análise de solo . *Agromove*, 45, 2020.

Iowa State University of Science and Technology. How a soybean plant develops. *Special Report*. 53, 24, 1985.

IPNI. (30 de Agosto de 2018). Estatísticas. Informações Agronômicas, no. 12, dezembro/2021 Acesso em 23 de Março de 2020, disponível em <http://brasil.ipni.net/topic/profile>

Jacobson, L. Maintenance of Iron Supply in Nutrient Solutions by a Single Addition of Ferric Potassium Ethylenediamine Tetra-Acetate. *Plant Physiol*, 1(26), 411-413, 1951

Jat. R.K. et al., A Review on Use of Micronutrients in Tropical and Subtropical Fruit Crops. *Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci.* 9(5): 2744-2753, 2020.

Kauffman, G. B. *Coordination Chemistry* (11 ed., Vol. 9). (A. River, Ed.) Texax: Chem Rev., 1973.

Kettle, S.F.A., *Physical Inorganic Chemistry, a coordination chemistry*, Oxford University Press, 1998.

Kiefer, C. Minerais quelatados na nutrição de aves e suínos. *Revista Eletronica Nutritime*, 2, 206-220, 2005.

Koksal, A. I., Dumanoglu, H., & Gunes, N. T. The effects of different amino acid chelate foliar fertilizers on yield, fruit quality, shoot growth and Fe, Zn, Cu, Mn content of leaves in Williams Pear Cultivar (*Pyrus Communis* L.) . *Tr. J. of Agriculture and Forestry*, 1(1^a), 651-658, 1999.

Lawrence, G.A. Introduction to coordination chemistry, 2013

Lehninger, A. *Princípios de Bioquímica*. São Paulo, 5^a ed. Editora Artmed, 2018.

Lopes, A.S.; Guilherme, L.R.G. Uso eficiente de fertilizantes e corretivos agrícolas: aspectos agrônômicos. 3ª edição revisada e atualizada – São Paulo, ANDA, 2000.

Lucena, J. J. El empleo de complejantes y quelatos en la fertilización de micronutrientes. *Revista Ceres*, v. 1, p.527, 2006.

Majumdar, S. A. Handbook of Industrial Drying. 4. ed. London: CRC Press, 2015.

Malavolta, E., *Elementos de Nutrição de Plantas*, Agronômica Cers, São Paulo, 1980.

Markovitz, P.J.; Chuang, D.T. The bifunctional amino adipic semialdehyde synthase in the lysine degradation. Separation of reductase and dehydrogenase domains by limited proteolysis and column chromatography. *Journal of Biological Chemistry*, Bethesda, v.262, n.19, p. 9353-9358, 1987.

Martell, A. E., & Calvin, M. *Chemistry of the Metal Chelate Compounds* (1 ed., Vol. 1). (J. Calvin, Ed.) New York: Prentice-Hall, 1952.

Martell, A. E., & Hancock, R. D. *Metal Complexes In Aqueous solutions* (2ª ed., Vol. 1). (P. Press, Ed.) Texas: Springer Science, 1996.

Martins, P. Estudo da interação entre alumínio e aminoácidos que compõem soluções de nutrição parenteral. Santa Maria, RS: UFSM, 2000.

Mills, W.R.; Lea, P.J.; Mifflin, B.J. Photosynthetic formation of the aspartate family of amino acids in isolated Chloroplasts. *Plant Physiology*, Rockville, v. 65, n. 6, p. 1166-1172, 1980.

Mocellin, R. S. Princípios da adubação foliar. *Omega Fertilizantes/ Fertilizantes com micronutrientes*, 27-34, 2004.

Mohamed. M.A. et al., Extraction of heavy metals from a contaminated soil by reusing chelating agent solutions, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2013, 1(3), 363-368

Morab. P.N. et al., Foliar nutrition of nano-fertilizers: A smart way to increase the growth and productivity of crops *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry* 2021; 10(1): 1325-1330.

Nelson, D.L., M.M. Cox, M.M., Princípios de Bioquímica de A. Lehninger, Ed. Artmed, 2018.

Oliveira, F. H., Novais, R. F., Alvarez, V. H., & Cantarutti, R. B. Desenvolvimento de um sistema para recomendação de adubação para a cultura da bananeira. *Revista Brasileira de Ciencia do Solo*, vol. 29, núm. 1, 131-142, 2005.

Pearson, R.G., Acids and Bases, Science, 1966, 151, 172-177 [http://DOI: 10.1126/science.151.3707.172](http://DOI:10.1126/science.151.3707.172); P.W. Ayers, An elementary derivation of the hard/soft-acid/base principle, J. Chem. Phys. 2005, 122, 141102 <https://doi.org/10.1063/1.1897374>)

Prado, R. M. Nutrição de Plantas . Curso de Pós-Graduação "Latu Sensu" (Especialização) em Agronegócio – UNIFEB, 2012.

Pretty, J., Agricultural sustainability: concepts, principles and evidence. *Phil. Trans. R. Soc. B*, 2008. 363, 447–465 doi:10.1098/rstb.2007.2163, 2008.

Prezotti, L. C., & M., A. G. *Guia de Interpretação de Análise de Solo e Foliar*. Vitória, ES: INCAPER, 2013.

Rajj, B. V., Andrade, J. d., Cantarella, H., & Quaggio, J. A. *Análise Química para avaliação de Fertilizadade de Solos Tropicais* . Campinas : Instituto Agronomico, 285p, 2001.

Ramos, H. S. Secagem Industrial: Secadores industriais. Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2013.

Reetz, H. F. Fertilizantes e o seu uso eficiente. Tradução: Alfredo Scheid Lopes. São Paulo: ANDA, 178p, 2017.

Santos, M. S. J. Estudo de Síntese e Complexação com Metais de Agentes Quelantes Potencialmente Biodegradáveis. Porto , Portugal, 2008.

Schowaneck, D., Feijtel, T. C., Perkins, C., Hartman, F., Federle, T., & Larson, R. *Biodegradation of [S,S], [R,R] and Mixed Stereoisomers of Ethylene Diamine Disuccinic Acid (EDDS), a Transition Metal Chelator* (2ª ed., Vol. 34). (Chemosphere, Ed.) 2375-2391: Pergamon, 1997.

Schwarzenbach, G. Coordination Compounds. *Advanced Inorganic*, 35(1), 32344, 1952.

Sekhon, B. S. Chelates for Micronutrient Nutrition among crops. *Resonance*, 43-56, 2003.

Sfredo, G. J. Indicação da aplicação de doses de micronutrientes no solo, para a cultura de soja. *Tecnologias de produção de soja região central do Brasil - Londrina*, 226p, 2008.

Silva, F. C. *Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes*. Brasília. 2ª Ed.: Embrapa Informação Tecnológica, 2009.

Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. Spectrometric identification of organic compounds, 7ª ed. New York, EUA: John Wiley & Sons, 2005, p.102.

Sivasankar, S.; Rothstein, S.; Oaks, A. Regulation of the accumulation and reduction of nitrate by nitrogen and carbon metabolites in maize seedlings. *Plant Physiology*, Rockville, 1997, 114, 1571-1575.

Sobral, L. F., Barreto, M. C., Silva, A. J., & Santos, J. L. *Guia Prático para Interpretação de Resultados de Análise dos Solos* . Aracaju, SE: Embrapa Tabuleiro Costeiros, 2015.

Sodek, L.; Wilson, C.M. Incorporation of leucine-C14 into protein in the developing of normal and opaque-2 corn. *Archives of biochemistry and Biophysics*, New York, v. 140, n. 1, p. 29-38, 1970.

Souza, V. F. *Embrapa Informação Tecnológica*. Brasília, DF. Fonte: Embrapa, 2011

Taiz, L., Zeiger, E., & Santarem, E. R. *Fisiologia Vegetal*. 719p. ed.1. Porto Alegre: Artmed, 2004

Taiz, L., Zeiger, E., Moller, I. M., & Murphy, A. *Fisiologia e Desenvolvimento Vegetal*. Porto Alegre: Artmed, 2017

Taiz, L.; Zeiger, E. *Fisiologia vegetal*. São Paulo: Artmed, 725p, 2009.

Toma, H.E., *Química de Coordenação, Organometálica e Catálise*, Ed. Blücher, 2016, 2ª ed.

Tripathi, D.K., Singh, S., Singh, S., Mishra, S., Chauhan, D.K. and Dubey, N.K. Micronutrients and their diverse role in agricultural crops advances and future prospective. *Acta Physiologiae Plantarum*. 37(7):1-14, 2015

Vandevivere, P., Hammes, F., Verstraete, W., Feijtel, T., & Schowanek, D. Metal Descontamination of Soil, Sediment and Sewage Sludge by Means of Transition Metal Chelant [S,S]-EDDS. *Journal of Environmental Engineering*, pp. 802-811, 2001.

Vitti, G. C., Queiroz, F. E., & Quintino, T. A. *Micronutrientes na cana-de-açúcar: mitos e realidades*. Embrapa, São Carlos, 2018.

Zhao, T.; Zhang, K.; Chen, J.; Shi, X.; Li, X.; Ma, Y.; Fang, G.; Xu, S., Changes in heavy metal mobility and availability in contaminated wet-land soil remediated using lignin-based poly(acrylic acid), *Journal of Hazardous Materials*, 368, 459-467, 2019 DOI: [10.1016/j.jhazmat.2019.01.061](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.01.061)

SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Nome: Keila Cristina Marques da Silva

Local e data de nascimento: São Paulo, São Paulo, 09 de novembro de 1995.

EDUCAÇÃO

- Faculdade Unyleya, São Paulo – SP, 2020
Especialização em Análise Instrumental Avançada
- Universidade Cruzeiro do Sul, São Paulo – SP, 2019
Bacharelado em Química
- ETEC Suzano, Suzano – SP, 2012
Técnico em Química

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

Curso do software Minitab® - Estatística básica e aplicada, tratamento de dados e delineamento de experimentos (32 horas).

Fundação Vanzolini, São Paulo – SP, 2018

Capacitação Analítica – Estatística básica – avançada (40 horas)

SETA Desenvolvimento Gerencial, São Paulo – SP, 2021.

Curso Lean Belt – Treinamento prático para desenvolvimento de projeto aplicado à melhoria contínua (42 horas).

SETA Desenvolvimento Gerencial, São Paulo – SP, 2022

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS

Palestrante na semana da química – Universidade Cruzeiro do Sul.
Desenvolvimento de compostos de coordenação e suas aplicações. 2020.

Palestrante na semana da química – Universidade Cruzeiro do Sul. Atuação de um especialista em processo e desenvolvimento. 2021.

7º Workshop do Programa de Mestrado Profissional em tecnologia em Química e Bioquímica do Instituto de Química da USP. 2019.

8º Workshop do Programa de Mestrado Profissional em tecnologia em Química e Bioquímica do Instituto de Química da USP. 2020.

9º Workshop do Programa de Mestrado Profissional em tecnologia em Química e Bioquímica do Instituto de Química da USP. 2021.

OCUPAÇÃO

Especialista de Pesquisa e Desenvolvimento na empresa ICL América do Sul Ind. SA., São Paulo, 2014 – presente.