

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CURSO DE ENGENHARIA DE BIOPROCESSOS E BIOTECNOLOGIA

LATOYA CRESLEM BATISTA RUSCHEL

***AGRIGLASS: VIDROS A BASE DE BORO E FÓSFORO APLICADOS NA
AGRICULTURA***

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

TOLEDO

2019

LATOYA CRESLEM BATISTA RUSCHEL

**AGRIGLASS: VIDROS A BASE DE BORO E FÓSFORO APLICADOS NA
AGRICULTURA**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação do curso de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Campus Toledo, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheira de Bioprocessos e Biotecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Rafael Admar Bini

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Patrícia Dayane
Carvalho Schaker

TOLEDO

2019

TERMO DE APROVAÇÃO

AGRIGLASS: VIDROS A BASE DE BORO E FÓSFORO APLICADOS NA AGRICULTURA

Por

LATOYA CRESLEM BATISTA RUSCHEL

Esse trabalho de conclusão de curso foi apresentado no dia 04 de novembro de dois mil e dezenove, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel, no Curso de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Toledo. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo relacionados.

Após deliberação, a banca Examinadora considerou o ***trabalho Aprovado***.

Prof. Dr. Rafael Admar Bini (Orientador)

Prof. Dr. Fabiano Bisinella Scheufele (Membro – *UTFPR Campus Toledo*)

Prof. Dr. Débora Jacomini (Membro – *UNIOESTE Campus Cascavel*)

****A versão assinada encontra-se arquivada na Coordenação da Especialização.***

DEDICATÓRIA

Dedico à você familiar ou amigo, que contribuiu de alguma forma nessa minha caminhada. Sem vocês eu nada seria.

AGRADECIMENTOS

Às forças que nos protegem e nos orientam seja como for que as vemos e chamamos, abençoando meus pés e minha caminhada.

À minha mãe Solange e minha avó Jaci, por representarem meu maior exemplo e experiência de amor, caridade e sabedoria, sobretudo pelo apoio e dedicação.

Ao meu pai Marcio, minha madrasta Cristiane e padrasto Sidnei por nunca medirem esforços perante a minha formação.

Aos meus irmãos Gabryel, Rhyan, Gustavo e Miguel, por serem meu maior motivo de esforço e dedicação.

À minha tia Vanusa por sempre tentar me convencer que a área de exatas era a mais importante, não obstante que estou me formando em engenharia.

Aos meus amigos/as Anderson, Rafaela, Tatiane, João, Adrieli, Luciana e Esteffany que sempre foram minha fonte de alegria e segurança, me fazendo feliz apesar de tudo. E sempre me deram suporte para que as tormentas desse tempo não me desmorassem. Foi um prazer ter estado com vocês.

À minha orientadora Prof. Patrícia Schaker e co-orientador Rafael Bini, por todo o empenho, apoio e confiança, e por ensinar e mostrar a valia de ser um profissional dedicado e responsável.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná por propiciar um ambiente que tanto contribuiu para a minha evolução pessoal e profissional.

Ao Prof. Ricardo Schneider pelo auxílio durante o trabalho.

À Universidade Estadual de Maringá pelas análises realizadas durante o trabalho.

À todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação acadêmica, o meu muito obrigada.

RESUMO

A busca por compostos que agridam minimamente o meio ambiente está cada vez maior. Sabe-se que muitos dos fertilizantes encontrados atualmente no mercado acarretam danos ambientais, uma vez que são facilmente lixiviados e levados até os cursos d'água promovendo efeitos indesejáveis como a eutrofização. Logo, é necessário a formulação de fertilizantes que atendam a demanda agrícola e que sejam o mais sustentáveis possível. Dessa forma, este trabalho investigou um fertilizante a base de uma matriz vítrea, denominado *Agriglass*, o qual é composto por fósforo, boro, potássio, zinco e cobre, e possui solubilidade e liberação controlada, evitando assim, perdas indesejáveis de nutrientes para o ambiente. Preparou-se as amostras vítreas diferenciando as concentrações de zinco 0, 5, 10, 15 e 25 % mol numa primeira etapa. A composição com 15 % mol de Zn e 1 % mol de Cu foi preparada numa segunda etapa. As amostras foram caracterizadas em condutividade elétrica higroscopia, espectroscopia de Raman, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de fluorescência de raio X. O fertilizante *Agriglass* foi testado com 4 concentrações diferentes 0, 1, 10, 100 mg *Agriglass*/g de solo em híbridos de milho cultivados *in vitro* e no solo. Analisou-se ainda o poder antimicrobiano do composto nutritivo. Comprovou-se por meio das metodologias, que o fertilizante pode ser considerado de liberação controlada, possui um pH ideal para a maioria das culturas, e possui uma higroscopicidade elevada em baixas concentrações de Zn. Em relação às metodologias que envolveram seu efeito no crescimento vegetal, verificou-se que no cultivo *in vitro* não foi eficiente a fim de identificar diferenças agronômicas quando comparadas às diferentes formulações, devido à não total solubilização do composto vítreo no meio de cultivo. Já o teste no solo, no estágio de desenvolvimento avaliado, não foi possível observar diferença entre as plantas com diferentes níveis de formulação, uma vez que essas ainda absorveram nutrientes presentes no substrato e na própria semente. Ademais, a avaliação antimicrobiana, mostrou que o *Agriglass* é eficiente no controle do fungo *Thielaviopsis paradoxa*, causador de patogenias em plantas, sendo que a formulação mais inibidora foi a que continha 0 % Zn e 0 % Cu, por apresentar maior liberação de Potássio, componente antifúngico. Nesse sentido, a formulação testada apresenta elevado potencial para ser aplicado na agricultura.

Palavras chave: fertilizante; matriz vítrea; híbridos de milho; antimicrobiano.

ABSTRACT

The search for compounds that minimally harm the environment is increasing. Much of the fertilizers currently found on the market are known to cause environmental damage as they are easily leached and carried to waterways promoting effects such as eutrophication. Therefore, it is necessary to formulate fertilizers that meet agricultural demand and as sustainable as possible. Thus, this work investigated a fertilizer based on a glass matrix, called Agriglass, which is composed of phosphorus, boron, potassium, zinc and copper, and has solubility and controlled release, thus avoiding undesirable nutrient losses to the environment. Vitreous samples were prepared by differentiating zinc concentrations 0, 5, 10, 15 and 25% in a first step. The composition with 15% Zn and 1% Cu was prepared in a second step. The samples were characterized by their electrical conductivity hygrospectroscopy, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy and X-ray fluorescence spectroscopy. Agriglass fertilizer was tested at 4 different concentrations 0, 1, 10, 100 mg/g of soil in maize hybrids grown in vitro and in soil. The antimicrobial power of the nutritive compound was also analyzed. It has been proven by the methodologies that the fertilizer presents controlled release, has an ideal pH for most crops, and has a high hygrospectroscopy when there are low concentrations of Zn. Regarding the methodologies that involved its effect on plant growth, it was found that in vitro cultivation was not efficient in order to identify agronomic differences when compared to different formulations, due to partial solubilization of the vitreous compound in the culture medium. As for the soil test, at the evaluated development stage, it was not possible to observe differences between the plants with different formulation levels, since they still absorbed nutrients present in the substrate and in the seed itself. Moreover, the antimicrobial evaluation showed that agriglass is efficient in controlling the fungus *Thielaviopsis paradoxa*, which causes plant pathogens, with the most inhibiting formulation containing 0% Zn and 0% Cu. In this sense, the tested formulation has high potential to be applied in agriculture.

Keywords: fertilizers; vitreous matrix; corn hybrids; antimicrobial.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ionização do ácido ortofosfórico.....	16
Figura 2 - Ciclo de vida do Fósforo no sistema solo-planta.....	17
Figura 3 - Planta com folhas levemente púrpuras indicando deficiência de Fósforo.....	18
Figura 4 - Ionização do ácido ortofosfórico.....	18
Figura 5 - Ciclo de vida do Fósforo no sistema solo-planta.....	18
Figura 6 - Planta com folhas levemente púrpuras indicando deficiência de Fósforo.....	18
Figura 7 - Deficiência de potássio em espigas de milho.....	20
Figura 8 - Sintomas de deficiência de B nas espigas de milho.....	23
Figura 9 - Sintomas de deficiência de Zn em milho.....	25
Figura 10 - Sintomas de deficiência de Cu em milho.....	27
Figura 11 - Umidade relativa crítica de fertilizantes a 25°C.....	33
Figura 12 - Disponibilidade de nutrientes em relação ao pH.....	34
Figura 13 - Estrutura dos fertilizantes vítreos.....	40
Figura 14 - Funcionamento do agriglass no solo comparado ao solo tratado com fertilizante convencional. Sendo A1, B1 e C1 plantas submetidas ao fertilizante vítreo, enquanto que A2, B2 e C2, ao fertilizante convencional.....	41
Figura 15 - Desinfecção das sementes de híbrido de milho.....	46
Figura 16 - Sementes de milho após período de germinação.....	46
Figura 17 - Estruturas dos fosfatos.....	Erro! Indicador não definido.
Figura 18 - Análise da espectroscopia de Raman do agriglass em diferentes concentrações de Zn.....	Erro! Indicador não definido.
Figura 19 - Comparação entre as análises de espectrometria de Raman nas amostras sem e com Cu.....	Erro! Indicador não definido.
Figura 20 - Curva de absorção de água pelo agriglass preparado com diferentes concentrações de Zn.....	51
Figura 21 - Comparação entre a coloração da amostra vítrea antes e depois da absorção de água. Sendo a amostra antes da absorção, e B após.....	52
Figura 22 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra com 15% de Zn e 1% de Cu.....	53
Figura 23 - Perfil de liberação do agriglass em ácido cítrico 2% em formulações contendo diferentes concentrações do micronutriente Zn.....	54
Figura 24 - Crescimento do milho in vitro após 15 dias. A, B, C, D plântulas submetidas a 0, 1, 10, 100 mg/g de agriglass respectivamente.....	58
Figura 25 - Plântulas de milho após 10 dias submetidas a diferentes concentrações de agriglass. A, B, C e D: plantas submetidas a 0, 1, 10 e 100 mg de <i>agriglass</i> /g de solo, respectivamente.....	60
Figura 26 - Halos de crescimento do <i>Colletotrichum falcatum</i> gerados em contato com o agriglass contendo diferentes concentrações de Zn. Sendo, a, b, c, d, e, f, placas de Petri como controle, contendo 0% de Zn, 5% de Zn, 15% de Zn, 15% de Zn e 1% de Cu, e 25% de Zn respectivamente.....	63
Figura 27 - <i>Thielaviopsis paradoxa</i> submetido ao agriglass. Sendo 1, 2 e 3, placas de Petri contendo 0% de Zn e 0% de Cu, 25% de Zn e 0% de Cu, 15% de Zn e 0% de Cu (a) e 15% de Zn e 1% de Cu (b).....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Análise do desenvolvimento das plantas de milho híbrido cultivado in vitro	59
Tabela 2 - Análise do desenvolvimento das plantas de milho cultivada no solo.....	61
Tabela 3 - Concentração de Cu disponível as plântulas de milho submetidas a diferentes concentrações de agriglass.....	61
Tabela 4 - Concentração de macro e micronutrientes presentes no húmus de minhoca	62
Tabela 5 -Diâmetro dos halos de inibição gerados pelo fungo Thielaviopsis paradoxa por diferentes composições do agriglass	63

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
1.2 Objetivos	14
1.2.1 Objetivo geral	14
1.2.2 Objetivos específicos.....	14
2. DESENVOLVIMENTO	15
2.1 Referencial teórico	15
2.1.1 Nutrição vegetal	15
2.1.1.1 Macronutrientes	15
2.1.1.1.1 Fósforo	16
2.1.1.1.2 Potássio.....	18
2.1.1.2 Micronutrientes.....	22
2.1.1.2.1 Boro	22
2.1.1.2.2 Zinco	23
2.1.1.2.3 Cobre (Cu).....	25
2.1.2 Agricultura e o mercado de fertilizantes.....	28
2.1.2.1 Granulometria de fertilizantes.....	30
2.1.2.2 Solubilidade de fertilizantes	31
2.1.2.3 Higroscopicidade de fertilizantes.....	32
2.1.2.4 pH de fertilizantes	34
2.1.2.5 Condutividade elétrica de fertilizantes	35
2.1.3 Propriedades e aplicações do vidro	36
2.1.3.1 Vidros a base de Boro.....	37
2.1.3.2 Vidros a base de Fósforo	38
2.1.4 Agriglass	39
2.2 Metodologia	43
2.2.1 Síntese do <i>Agriglass</i>	43
2.2.2 Caracterização do <i>agrighlass</i>	43
2.2.3 Titulação ácido-base para determinação do tamanho de cadeia do <i>Agriglass</i>	44
2.2.4 Espectroscopia de Raman	44
2.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	44
2.2.6 Fluorescência de Raio X (XRF).....	44
2.2.7 Efeito do <i>agrighlass</i> no crescimento de milho <i>in vitro</i>	45
2.2.8 Efeito do <i>agrighlass</i> no crescimento do milho <i>in vivo</i>	46

2.2.9	Potencial antifúngico do <i>agriglass</i>	47
2.2.10	Análise estatística.....	47
2.3	Resultados e discussão	48
2.3.1	Caracterização do <i>agriglass</i>	48
2.3.1.1	Espectroscopia de Raman.....	48
2.3.1.2	Higroscopicidade	51
2.3.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	52
2.3.1.4	Condutividade elétrica de solução	53
2.3.1.5	pH.....	55
2.3.1.6	Titulação ácido-base para determinação do tamanho de cadeia do <i>Agriglass</i>	55
2.3.1.7	Fluorescência de raio X por energia dispersiva	56
2.3.2	Avaliação do crescimento do milho <i>in vitro</i>	57
2.3.3	Avaliação do crescimento do milho <i>in vivo</i>	60
2.3.4	Teste antifúngico.....	62
3.	CONCLUSÃO	66
4.	PERSPECTIVAS FUTURAS	67
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é reconhecido mundialmente pela sua produtividade agrícola, com grandes áreas cultivadas e aplicação de tecnologia de ponta em todas as etapas de produção, contribuindo por grande parte do PIB nacional.

Apesar disso, estima-se que a população mundial aumentará consideravelmente até 2050. Portanto, uma das grandes perguntas atuais é se teremos a quantidade de alimentos suficiente para suprir essa população. O desafio dessa questão é o que incentiva as pesquisas para desenvolvimento tecnológico e inovação na agricultura.

Uma das formas de aumentar a produção e garantir o suprimento de alimentos à sociedade é investindo em novos insumos, como os fertilizantes de nova geração. Os fertilizantes, de forma geral, auxiliam na nutrição da planta, fornecendo nutrientes muitas vezes escassos no solo, o que proporciona um melhor crescimento vegetal e, conseqüentemente, maior produtividade.

No entanto, o uso excessivo de fertilizantes acarreta o problema ambiental de contaminação do solo e, conseqüentemente, poluição de rios e mananciais. Além disso, outro problema encontrado é em relação a matéria-prima para a produção dos fertilizantes. Essas dependem fortemente de jazidas minerais, as quais são consideradas não-renováveis. O Brasil possui cada vez menos recursos minerais, e com isso depende fortemente da importação desses. Esses fatores entram em contradição com a questão da sustentabilidade, com o posicionamento e cobrança da sociedade pela produção de alimentos ambientalmente segura.

Com base no exposto, verifica-se a importância em propor novas alternativas em relação ao aumento da produtividade agrícola de forma sustentável. Uma das formas de auxiliar nessas divergências é substituindo fertilizantes convencionais pelo *Agriglass*.

O *Agriglass* é denominado como fertilizante vítreo, ou ainda fertilizante a base de vidro, o qual possui em sua composição vítrea o Fósforo (P) e Boro (B), componentes essenciais à planta, além disso, pode ser adicionada a essa matriz outros macro e micronutrientes considerados importantes para o desenvolvimento vegetal.

A utilização dos fertilizantes vítreos acarreta em uma menor contaminação do

solo e rios, pois a matriz do vidro imobiliza os nutrientes dos fertilizantes, o que dificulta o transporte desses por lixiviação para rios, mananciais e água subterrânea, assim como a eutrofização. Essa incorporação de nutrientes à matriz faz ainda com que esses sejam liberados de forma contínua e controlada, diminuindo as chances de toxicidade para o ambiente em geral.

Ademais, o vidro é considerado um material pouco reciclável no Brasil comparado a outros países. Logo, substituir minerais advindos de jazidas, por vidro na fabricação de fertilizantes, pode ser altamente viável, uma vez que reduz os custos e têm-se ainda uma cultura agrícola mais sustentável. Dessa maneira, o *agriflass* pode vir atender as demandas do mercado, além de ter a vantagem adicional de ser sustentável e minimizar os danos ao meio ambiente, otimizando ainda a produção agrícola. O desenvolvimento do presente estudo consistiu na formulação de um fertilizante vítreo, na verificação de como a sua liberação é modificada em diferentes concentrações de elementos químicos, além de como espécies vegetais e microrganismos respondem à esse.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

O presente Trabalho de Conclusão de Curso teve por objetivo geral formular um material vítreo, denominado *Agriglass*, para uso como um fertilizante de ação contínua.

1.2.2 Objetivos específicos

- Elaborar uma composição vítrea a base se P, K, B, O, Zn e Cu capaz de atuar como fertilizante liberando nutrientes conforme a necessidade da planta, minimizando perdas para o ambiente;
- Encontrar a melhor concentração do fertilizante para aplicação agrícola, através do estudo de liberação de nutrientes do *Agriglass*;
- Verificar a eficiência do *Agriglass* no crescimento do milho *in vitro* e no solo;
- Verificar a eficiência do *Agriglass* frente à fungos causadores de patogenias na agricultura;
- Verificar a potencialidade de aplicação na agricultura do material investigado.

2. DESENVOLVIMENTO

2.1 Referencial teórico

2.1.1 Nutrição vegetal

Desde o início da pesquisa científica sobre a nutrição mineral de plantas, no século XIX, que se buscam, estudam, aplicam e avaliam compostos químicos e materiais diversos para o crescimento vegetal. O homem, e todos os animais, dependem totalmente das plantas para viver. Por outro lado, a planta, para se desenvolver, depende dos elementos químicos contidos no solo (LAPIDO-LOUREIRO; MELAMED; FIGUEIREDO-NETO, 2008).

O solo é um componente fundamental do ecossistema terrestre, sendo o principal substrato utilizado pelas plantas para o seu crescimento e disseminação, fornecendo às raízes condições de crescimento, tais como o suporte físico, água, oxigênio e nutrientes (LIMA *et al.*, 2007).

As plantas, além de consumirem água, oxigênio e gás carbônico, retiram do solo dezesseis elementos essenciais a sua sobrevivência. Desses, seis são absorvidos em grandes quantidades, os macronutrientes: nitrogênio (N), fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg) e enxofre (S). Os outros dez são utilizados em quantidades menores, denominados de micronutrientes: Boro (B), zinco (Zn), cobre (Cu), cloro (Cl), ferro (Fe), manganês (Mn), molibdênio (Mo), níquel (Ni), cobalto (Co), e sódio (Na) (LESPCH, 2010).

Para um crescimento eficaz dos vegetais, todos os nutrientes devem estar presentes no solo de forma adequada. Ou seja, as quantidades precisam estar balanceadas e o ambiente deve apresentar condições favoráveis de temperatura, umidade e aeração. Se qualquer um dos dezesseis elementos estiver ausente, em formas não disponíveis para as raízes, ou em proporções inadequadas, o crescimento da planta será limitado (LESPCH, 2010).

2.1.1.1 Macronutrientes

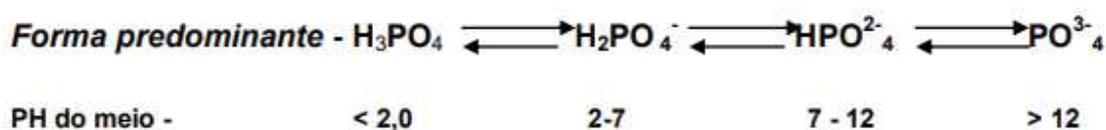
São os nutrientes que são absorvidos ou exigidos pelas plantas em maiores quantidades: N, P, K, Ca, Mg e S. Os macronutrientes podem ainda ser divididos em

macronutrientes primários que são N, P e K, os quais tornam-se deficientes no solo antes dos demais devido a maior utilização destes nutrientes pela planta, e os macronutrientes secundários que são o Ca, Mg e S, os quais são menos deficientes e usados em quantidades menores pela planta, sendo que todos possuem importantes funções nas plantas conforme o Quadro 1 (TAIZ; ZEIGER, 2017).

2.1.1.1.1 Fósforo

O fósforo é um dos nutrientes mais utilizados em adubação no Brasil, uma vez que apresenta uma forte interação com o solo, o qual pode aparecer nas formas orgânicas e inorgânicas. Na forma Inorgânica (Pi) aparece como ortofosfato e em menor quantidade como pirofosfato (P-P). Baixas concentrações de Pi no citoplasma reduzem o crescimento da planta (MENGEL; KIRKYB, 1987). O Pi no citoplasma tem uma função regulatória da atividade de várias enzimas, por exemplo, a fosfofrutoquinase 1, enzima chave na via glicolítica. Assim, um aumento na troca do Pi do vacúolo, local onde os Pi ficam armazenados, pode intensificar a respiração/produção de energia e amadurecimento de frutos (BIELESKI, 1983).

Figura 1 - Ionização do ácido ortofosfórico



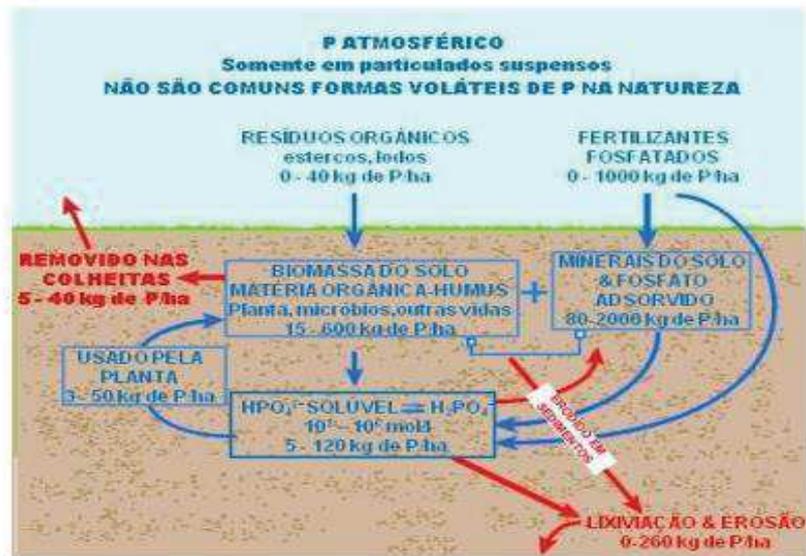
Fonte: (FAQUIN, 2005).

De acordo com a Figura 1, que demonstra a disponibilidade de P para as plantas, em solos ácidos a forma de ortofosfato primário (H_2PO_4^-) tende a predominar, já em solos alcalinos predomina a forma íon ortofosfato secundário (HPO_4^{2-}). Em geral, pHs na faixa de 6,0 e 6,5 proporcionam uma maior disponibilidade de P, ou seja, a forma H_2PO_4^- é a que se encontra mais disponível para as plantas (MALAVOLTA, 1980).

A absorção dos fosfatos se dá a partir das células radiculares (SENGIK, 2003). O transporte via xilema ocorre de forma tal como foi absorvido, podendo ainda aparecer na seiva como fosforil colina ou ésteres de carboidrato. O P é ainda facilmente redistribuído pelo floema na forma de fosforil colina (FAQUIN, 2005).

O ciclo de vida no sistema solo-planta é afetado por uma série de processos contínuos, físicos, químicos e biológicos (REETZ, 2017), de acordo com a Figura 2.

Figura 2 - Ciclo de vida do Fósforo no sistema solo-planta



Fonte: (REETZ, 2017).

O macronutriente está envolvido em muitos processos vitais para o desenvolvimento das plantas. A função mais essencial está no armazenamento e transferência de energia química. Os difosfatos e trifosfatos de adenosina (ADP e ATP) agem como moedas de energia dentro das plantas. Quando moléculas fosfáticas tanto do ADP como do ATP se quebram, uma grande quantidade de energia é liberada. A energia proveniente da fotossíntese e do metabolismo de carboidratos é estocada em compostos fosfáticos, para subsequente uso nos processos vegetativos e reprodutivos (GRANT *et al.*, 2001).

O P ainda é considerado um elemento essencial nos ácidos desoxi (DNA) e ribonucleicos (RNA), que contêm o código genético das plantas. Para produção de proteínas e outros compostos essenciais para estruturação das plantas, produção de sementes e transferência genética (JOHNSTON; RICHARDS, 2003).

A reserva de fósforo nas plantas é dada a partir do ácido fítico, o qual se encontra em altas taxas nos cereais, sementes oleaginosas e legumes, sendo que o fósforo-fitato constitui a principal porção, 60-82 % de fósforo total (RAVINDRAN; RAVINDRAN; SILVALOGAN, 1994). Os fosfatos de inositol encontrados em grãos contêm aproximados 90 % do inositol na forma hexafosfórica, correspondendo, os

restantes 10 %, à somatória dos pentas, tetra e trifosfatos (CÚNEO; AMAYA-FARFAN; CARRARO, 2000). Vários fatores afetam a disponibilidade dos conteúdos de ácido fítico e fósforo nos grãos, tais como, genética, variações ambientais, local, condições de irrigação, tipos de solo e aplicações de fertilizantes. Durante a germinação, o fitato é degradado pela ação da enzima fitase a fosfato inorgânico (Pi), que auxilia o crescimento dos grãos (DOST; TOKUL, 2006).

Os sintomas característicos da deficiência de P incluem o crescimento atrofiado da planta em geral e uma coloração verde-escura das folhas, que podem ser malformadas e contêm pequenas áreas de tecido morto denominadas manchas necróticas. Além disso, algumas espécies podem produzir antocianinas em excesso sob deficiência de P, dando às folhas uma coloração levemente púrpura, conforme a Figura 3. Sintomas adicionais de deficiência de P incluem a produção de caules delgados e a morte de folhas mais velhas. A maturação da planta também pode ser retardada (TAIZ; ZEIGER, 2017).

Figura 3 - Planta com folhas levemente púrpuras indicando deficiência de Fósforo



Fonte: (JOHNSTON; STEÉN, 2000).

2.1.1.1.2 Potássio

O potássio configura-se como o segundo nutriente mais exigido pelas plantas, perde apenas para o N. As plantas produtoras de amido, açúcar e fibras são particularmente exigentes em K (FAQUIN, 2005), essas espécies em nível de campo

removem do solo de 50 a 100 kg de nutriente por hectare (RITCHEY, 1992).

O K é um dos nutrientes mais abundantes nos solos, em concentrações que vão desde 0,3 até 30 g de nutrientes/kg de solo (SPARKS, 1982). A principal forma de K nos solos é a mineral, a qual corresponde cerca de 90 a 98 % do K total do solo e é encontrada na rede cristalina de minerais primários e secundários. Além do K estrutural dos minerais, o nutriente ainda aparece no solo na forma de cátion, e por ser monovalente pode ser facilmente lixiviado, absorvido, fixado, adsorvido as argilas ou permanecer na solução do solo. Do K prontamente disponível (1-2 %), somente 10 % está na solução do solo, e o restante está na forma fixada, ou seja, não disponíveis às plantas (SENGIK, 2003).

As raízes das plantas absorvem do solo o K na forma iônica (K^+), através de uma difusão facilitada. Altas concentrações de Ca^{2+} e Mg^{2+} causam uma redução na absorção do K^+ por inibição competitiva. O K^+ é extremamente permeável nas membranas plasmáticas, o que o torna facilmente absorvido e transportado a longa distância pelo xilema. Mais de 75 % do K^+ total da planta se encontra na forma solúvel, portanto, a sua redistribuição pode ser realizada de forma fácil pelo floema (FAQUIN, 2005).

Uma das razões que explica a alta exigência da planta por K, é a necessidade que essa tem de manter o seu teor elevado deste íon no citoplasma das células, principalmente para garantir uma ótima atividade enzimática, uma vez que esse nutriente não tem grande afinidade com compostos orgânicos. Além disso, a presença de K no citosol e no estroma do cloroplasto ajuda na neutralização de ânions e manutenção do pH nos níveis adequados para o funcionamento da célula (MARSCHNER, 1995).

A presença de K pode aumentar a assimilação de CO_2 pelas folhas e também pela área foliar, devido ao controle da abertura/fechamento dos estômatos, fator importante na taxa de fotossíntese. Além disso, os cloroplastos contêm cerca de metade do K foliar. Desse modo, o K promove maior difusividade do CO_2 nas células do mesófilo e também ativa a carboxilase RuBP, contribuindo para maior atividade fotossintética. Por fim, o K é responsável pelo fluxo de H^+ , induzido pela luz, através das membranas dos tilacóides (MARSCHNER, 1995).

A deficiência de K provoca o encurtamento dos entrenós e perda geral da cor verde-escura da folha. O K move-se facilmente de folhas velhas para folhas jovens, portanto os sintomas de deficiência aparecem primeiro em folhas velhas. As folhas

mais jovens que crescem ativamente, extraem o K das partes velhas da planta, conseqüentemente as folhas novas permanecem geralmente verdes e aparentemente saudáveis. Os sintomas começam como uma clorose amarela pálida na ponta das folhas velhas que cobrem o tecido marginal. Em condições de deficiência grave, proeminentes faixas vermelhas se desenvolvem no tronco inferior e nas bainhas foliares (VIECELLI, 2017). A falta de K afeta ainda, a produção de grãos, como, por exemplo, nas culturas de milho, de acordo com a Figura 4 (IPNI, 1993).

Figura 4 - Deficiência de potássio em espigas de milho, demonstrando falhas na produção de grãos



Fonte: (LANGE, 2013).

Quadro 1-Macronutrientes – suas funções e sintomas de deficiência

Macronutriente	Funções	Sintomas de deficiência
N	Constituinte de aminoácidos; amidas, proteínas; ácidos nucleicos; nucleotídeos; coenzimas, etc.	Folhas amareladas e menores; e crescimento lento.
P	Componente de fosfato açúcares; ácidos nucleicos; nucleotídeos; coenzimas; fosfolipídios; ácido fítico; etc. Tem papel central em reações	Folhas amareladas e atraso no florescimento.

	que envolvem ATP.	
K	Requerido como cofator de mais de 40 enzimas. Principal cátion no estabelecimento do turgor celular e manutenção da eletroneutralidade celular.	Clorose das folhas e diminuição do crescimento vertical.
Ca	Constituinte da lamela média das paredes celulares. Requerido como cofator por algumas enzimas envolvidas na hidrólise de ATP e fosfolipídios. Atua como mensageiro secundário na regulação metabólica.	Mancha entre as nervuras das plantas e crescimento irregular das folhas.
S	Componente da cisteína; cistina; metionina; e proteínas. Constituinte do ácido lipóico; coenzima A; tiamina; glutatona e biotina.	Clorose nas folhas jovens; folhas pequenas e enroladas nas margens.
Mg	Requerido por muitas enzimas envolvidas na transferência de fosfatos. Constituinte da molécula de clorofila.	Clorose nas folhas velhas e folhas de coloração alaranjadas.

Fonte: (TAIZ; ZEIGER, 2017).

2.1.1.2 Micronutrientes

O conceito de micronutrientes foi definido no século XX, como aqueles igualmente essenciais, mas exigidos em menores quantidades pelas plantas, desempenhando ainda assim importantes funções nas plantas, conforme mencionado no Quadro 2. São eles: Fe, Mn, Zn, Co, Cu, B, Cl, Mo, Ni e Na (TAIZ; ZEIGER, 2017).

2.1.1.2.1 Boro

Nas culturas de forma geral, entre os micronutrientes, a deficiência de B é a que ocorre em maior frequência (BLEVIS; LUKASZEWSKI, 1998). Os principais fatores que interferem na disponibilidade do B no solo para as plantas são: o pH, temperatura, textura, umidade e concentração de matéria orgânica presente no solo (GUPTA, 1993).

Além disso, os teores de boro total variam acentuadamente, devido principalmente ao tipo do mineral de boro presente no solo. Para JACKSON (1970), a quantidade de boro total no solo varia de 4 a 98 mg do micronutriente dm^{-3} de solo, sendo que nos solos de regiões úmidas com textura argilosa o teor desse elemento oscila entre 30 e 60 mgdm^{-3} e, nos solos arenosos, entre 2 e 6 mgdm^{-3} .

A absorção é feita via raízes principalmente na forma de ácido bórico (H_3BO_3). Em relação ao transporte, esse é praticamente imóvel, e dessa forma não é redistribuído nas plantas, o que provoca o aparecimento dos sintomas de carência primeiramente nos órgãos mais novos e nas regiões de crescimento. Outra consequência da imobilidade do B é a necessidade de suplementação constante preferencialmente via radicular (FAQUIN, 2005).

O B atua de forma positiva no processo de fixação biológica do N, pois esse é necessário para a manutenção da estrutura da membrana plasmática e da parede celular dos nódulos radiculares (ZEHIROV; GEORGIEV, 2001).

O micronutriente facilita, ainda, o transporte de açúcares, uma vez que se complexa com o carboidrato, gerando um complexo borato-açúcar ionizável, que é translocado com maior facilidade na planta do que moléculas não ionizadas (GAUCH; DUGGER JR, 1953). Além disso, o B tem efeito positivo na manutenção da estrutura e funcionamento dos vasos condutores (LENOBLE *et al.*, 2000).

A exigência de B é normalmente maior para sementes e grãos, do que para o crescimento vegetativo das plantas. Isto acontece, pois esse está envolvido na germinação do grão de pólen e no crescimento do tubo polínico, cuja carência leva à má formação de grãos em cereais, conforme a Figura 5 (FAQUIN, 2005).

Figura 5 - Sintomas de deficiência de B nas espigas de milho



Fonte: (LORDKAEW, et al., 2010).

Acredita-se que o B influencie os processos de divisão celular, alterando o nível do AIA (Ácido Indol Acético), através da ativação de enzimas que oxidam esse hormônio (COHEN; LEPPER, 1977). A deficiência de B reduz ainda a absorção de K e P e a atividade da ATPase da membrana plasmática e da RNase; e o teor de fosfolipídeos e galactolipídeos, provocando diminuição do teor de proteínas nas membranas, com danos na formação e estabilidade da plasmalema, diminuindo o funcionamento dos canais protéicos, com aumento do fluxo de solutos. Ademais, em plantas deficientes em B, ocorre um acúmulo de compostos fenólicos, que leva a produção de radicais livres, peroxidação de lipídeos afetando a integridade das membranas (UNESP, 2006).

2.1.1.2.2 Zinco

O Zn é um micronutriente limitante para a maioria das culturas. Isto se deve à sua baixa concentração no solo, 50 mg de Zn/kg de solo (ALLOWAY, 2008), pois muitas vezes está adsorvido a argilas, representando 30-60 % do total e, outra parte, está retido à matéria orgânica, formando complexos orgânicos solúveis. Além disso, a sua disponibilidade é influenciada por diversos fatores, sendo o mais importante o pH do solo, pois quanto mais básico, menor será a disponibilidade de Zn,

especialmente em solos arenosos que receberam altas doses de calcário. Também, altas doses de fertilizantes fosfatados podem induzir problemas de deficiência de Zn. Ademais, a disponibilidade desse elemento é governada ainda pelo teor de matéria orgânica no solo (BROADLEY *et al.*, 2007).

O contato Zn-raiz, é explicado especialmente pela difusão que depende do gradiente de concentração próximo da raiz (OLIVER; BARBER, 1966). Esse elemento é absorvido na forma de Zn^{2+} , podendo também ser na forma de Zn quelato. O aumento do pH ou a presença de ânions levam o Zn a precipitar reduzindo sua disponibilidade no solo (FRAIGE *et al.*, 2007).

O transporte do Zn inicialmente acontece radial, passiva e ativamente. Em seguida, tem-se o transporte à longa distância, das raízes para a parte aérea pelo xilema. Devido à baixa estabilidade por quelantes orgânicos, o Zn praticamente não é encontrado no floema, razão pela qual sua redistribuição na planta é muito limitada, considerado, assim, pouco móvel (TAIZ; ZEIGER, 2017). Entretanto, em plantas bem supridas com Zn, a mobilidade do elemento no floema pode ser aumentada (PERSSON *et al.*, 2009).

O Zn faz parte da estrutura da enzima dismutase de superóxido e de outras. A manutenção da atividade da dismutase de superóxido é importante, porque decompõem radicais oxidantes produzidos a partir do oxigênio, protegendo a célula de seu efeito prejudicial, que pode afetar a integridade e causar mutações nas membranas (FAQUIN, 2005). Além disso, o Zn, atua na atividade enzimática ativando enzimas importantes como a anidrase carbônica, ribulose 1,5-difosfato carboxilase e, portanto, afeta significativamente a taxa fotossintética das plantas (MALAVOLTA, 2006).

A deficiência de Zn resulta em diminuição do volume celular e menor crescimento apical, devido ao distúrbio no metabolismo das auxinas como AIA (redução da síntese ou a própria degradação). Ressalta-se, portanto, que o Zn é mais importante para manutenção da auxina em seu estado ativo, comparado a sua síntese (SKOOG, 1940).

Plantas deficientes em Zn mostram grande diminuição no nível de RNA, resultando em menor síntese de proteínas e dificuldade na divisão celular; isto é explicado pelo fato do nutriente inibir a RNAase, e ainda fazer parte da RNA polimerase, que sintetiza RNA. (MALAVOLTA, 2006). Assim, em plantas deficientes em Zn, tem-se, em geral, acúmulo de aminoácidos, diminuição da síntese de proteínas

associadas à diminuição do AIA, decrescendo, dessa forma, a produção de matéria seca (UNESP, 2006).

Devido à pouca mobilidade, os sintomas de deficiência de zinco se manifestam nas folhas mais novas. Os sintomas mais típicos da carência do elemento consistem no encurtamento dos internódios conforme a Figura 6, e na produção de folhas novas pequenas, cloróticas e lanceoladas e formação de tufos na ponta de ramos das plantas perenes, ou plantas anãs (MALAVOLTA, 1980).

Figura 6 - Sintomas de deficiência de Zn em milho



Fonte: (COELHO; FRANÇA, 1995).

2.1.1.2.3 Cobre (Cu)

A forma iônica mais comum do cobre em solos é Cu^{2+} , sendo esse presente entre 30 a 250 mg de Cu/kg de solo (BRUN *et al.*, 1998). O elemento é adsorvido à fração mineral de solos e complexado pela matéria orgânica. A complexação de cobre pela matéria orgânica é a reação mais importante a determinar o comportamento do elemento na maioria dos solos, e apresenta um efeito direto na sua disponibilidade às plantas (FERREIRA, 1991). Mais de 98 % do cobre da solução do solo está complexado como quelato, com compostos orgânicos de baixo peso molecular como aminoácidos, compostos fenólicos e outros quelantes (MARSCHNER, 1995).

O caminho que o Cu percorre do solo até o local de absorção ocorre devido ao fluxo de massa (95 %) (OLIVER; BARBER, 1966). Após a sua absorção, o cobre é transportado via xilema, na forma de Cu-quelado (aminoácidos), pelo processo de transpiração para a parte aérea. No xilema quase todo Cu (>99 %) encontra-se na forma de complexo (MARSCHNER, 1995). O Cu é considerado pouco móvel no

floema, portanto sua redistribuição é mínima (FAQUIN, 2005).

O Cu é muito utilizado em formulações antifúngicas aplicados via foliar, pois esse consegue controlar e prevenir doenças fúngicas e bacterianas (ZAMBOLIM; VALE, 1999). No entanto, uma das principais funções do Cu é como ativador ou constituinte de enzimas. A maior parte do Cu está presente nas folhas nos cloroplastos, e mais da metade ligado a plastocianina, que atua especialmente no transporte eletrônico com mudanças de valência, embora outras enzimas também façam este transporte de elétrons sendo ativadas pelo Cu (PRIMO; MENEZES; SAMPAIO, 2015) Nesta situação, o Cu atua em vários processos metabólicos nos vegetais. Um dos processos vitais afetados pela deficiência de cobre é a fotossíntese, pois ele faz o transporte eletrônico entre os fotossistemas (I e II), através da plastocianina e em outros sistemas enzimáticos. Na respiração, o Cu junto com o Fe são constituintes da enzima citocromo oxidase, atuando no transporte de elétrons, afetando, assim, a fosforilação oxidativa (HAEHNEL, 1984).

Além disso, o Cu participa também do grupo prostético da dismutase de superóxido, que protege a planta dos efeitos deletérios dos radicais superóxidos (O_2^-). O Cu também ativa as enzimas (polifenol oxidase; oxidase de diamina) que catalisam a oxidação de compostos fenólicos precursores da lignina; portanto, a sua deficiência provoca acúmulo de compostos fenólicos e queda da síntese de lignina (UNESP, 2006).

Quanto aos sintomas em relação a deficiência de Cu, esses variam segundo cada espécie e podem não ser tão fáceis de se identificar quanto aos de outros micronutrientes. Uma deficiência moderada causa apenas menor crescimento e redução da colheita, sem sintomatologia característica. Enquanto, deficiências mais severas podem causar amarelecimento (ou coloração verde-azulada) das folhas, estas podem ficar murchas ou com as margens enroladas para cima ou, ainda, ficam maiores que as normais, podendo até ocorrer à morte das regiões de crescimento dos ramos, conforme a Figura 7. As plantas deficientes mostram caules ou colmos fracos e tendência de murchar mesmo quando há umidade suficiente. Nos cereais, as folhas podem ficar retorcidas, e ainda, possuir maior esterilidade dos grãos de pólen (acúmulo excessivo de auxina), reduzindo a produção de grãos (PRIMO; MENEZES; SAMPAIO, 2015).

Figura 7 - Sintomas de deficiência de Cu em milho



Fonte: (COELHO; FRANÇA, 1995).

Quadro 2-Micronutrientes – Funções e sintomas de deficiência

Micronutriente	Funções	Sintomas de deficiência
B	Envolvido no alongamento celular e no metabolismo de ácidos nucleicos.	Folhas novas deformadas e quebradiças; Raízes com necrose.
Zn	Cofator enzimático e síntese e conservação de hormônios vegetais.	Clorose em folhas jovens.
Cu	Processos enzimáticos e componente da parede celular.	Folhas novas encurvadas; nervuras salientes; clorose e queda das folhas.
Fe	Fotossíntese; fixação de N e respiração.	Clorose em folhas jovens.
Mo	Cofator enzimático.	Folhas novas murchas e encurvadas; floração suprimida.
Co	Fixação de N.	Folhas amareladas.
Cl	Transporte e fotossíntese.	Diminuição do tamanho das folhas e necrose.

Mn	Fotossíntese.	Amarelecimento ou clorose das folhas.
Ni	Fixação de N.	Folhas com manchas escuras e necrose.
Na	Ativação enzimática; osmótica; e fotossíntese.	Necrose foliar.

Fonte: (TAIZ; ZEIGER, 2017).

2.1.2 Agricultura e o mercado de fertilizantes

A importância estratégica do agronegócio para a sociedade brasileira é amplamente reconhecida. No primeiro trimestre de 2018, de acordo com o Cepea/Esalq/USP, o agronegócio do país foi responsável por um PIB (Produto Interno Bruto) de R\$ 1,380 bilhão. À medida que a agricultura foi se consolidando, o Brasil foi se transformando num grande negócio agrícola global. Atualmente, o país é o principal exportador de suco de laranja, açúcar, café, e o 2º maior de soja e milho (ARAÚJO; NICOLELLA, 2018).

Desde o início da pesquisa científica sobre a nutrição mineral de plantas, no século XIX, que se buscam, estudam, aplicam e avaliam compostos químicos e materiais diversos para o crescimento vegetal. O homem, e todos os animais, dependem totalmente das plantas para viver. Por outro lado, a planta, para se desenvolver, depende dos elementos químicos contidos no solo (LAPIDO-LOUREIRO; MELAMED; FIGUEIREDO-NETO, 2008).

Embora o Brasil tenha um enorme potencial agrícola, a área de insumos, como os fertilizantes, se encontra fragilizada, pois para abastecer o mercado nacional necessita-se de importações. Uma vez que a produção de matérias-primas e produtos intermediários para fertilizantes no país são considerados insuficientes para atender às necessidades nacional. Isso é facilmente compreendido, não só pela dimensão agrícola do país, mas também porque somente 9 % dos solos apresentam boa reserva de nutrientes (EMBRAPA, 2002). Além disso, o crescente uso da biomassa como fonte de energia nos faz prever um forte crescimento na demanda de fertilizantes, em consequência da necessidade em se aumentar a produção (LAPIDO-LOUREIRO;

MELAMED; FIGUEIREDO-NETO, 2008).

Há diversos tipos de fertilizantes no mercado, como os fertilizantes minerais, os quais são constituídos por compostos inorgânicos e os orgânicos sintéticos obtidos por processos industriais. Podem ainda, ser simples (com um único composto químico ou com um ou mais nutrientes) ou mistos (resultam da mistura de dois ou mais fertilizantes simples). Os fertilizantes mistos subdividem-se em vários tipos, sendo os mais conhecidos, e os fertilizantes complexos ou granulados complexos (são preparados por processo químico contendo dois ou mais compostos químicos em cada unidade de grânulo) (KULAIF, 1999).

Dentre esses, a forma granulada tem maior estabilidade física que as demais, pois diminui a higroscopicidade devido à menor superfície de contato dos grânulos entre si. Também tem influência positiva na diminuição das perdas de nutrientes por lixiviação, já que a liberação dos mesmos ocorre de forma gradativa, sem, contudo, prejudicar a nutrição da planta (CARVALHO; SOUSA; SOUSA, 2005).

Os fertilizantes mais utilizados no Brasil são os nitrogenados, em 2015 estima-se que o Brasil tenha consumido 3,6 Mton do fertilizante (INTERNATIONAL PLANT NUTRITION INSTITUTE, 2016). Outros fertilizantes muito utilizados são os fosfatados e os potássicos. Para isso, 90 % e 95 % do ácido fosfórico e do cloreto de potássio, respectivamente, produzidos tanto em escala mundial, quanto nacional, são destinados para essa finalidade (LAPIDO-LOUREIRO; MELAMED; FIGUEIREDO NETO, 2008).

A principal preocupação do agricultor sempre foi a manutenção da fertilidade do solo, por meio de adubações para o fornecimento de N, P e K, nutrientes que sempre proporcionam alta resposta em produção. No entanto, diversos estudos evidenciam a obtenção de consideráveis ganhos de produtividade devido à aplicação de micronutrientes. Nesse contexto, especialmente em sistemas de produção mais tecnológicos, consolidou-se a prática de fertilização com Zn, B, Cu e outros micronutrientes de maneira generalizada, como forma de garantir produtividades satisfatórias das diversas culturas. Reflexo disso é que, nos últimos anos, o consumo de micronutrientes na agricultura brasileira aumentou cerca de 13,3 vezes, enquanto o incremento no uso de macronutrientes no mesmo período foi de 2,1 vezes (YAMADA, 2004).

2.1.2.1 Granulometria de fertilizantes

A granulometria é uma propriedade que define o percentual de massa das partículas, classificando estas em diferentes intervalos de tamanho. Esta análise é de suma importância, pois as partículas distribuídas em tamanhos diferentes podem apresentar o fenômeno conhecido como segregação, ou seja, tornar o tamanho das partículas desuniformes, o que irá acarretar na separação da mistura do fertilizante em diferentes nutrientes (GONÇALVES; BENEDETTI, 2000). O efeito da segregação química é mais acentuado em mistura de grânulos com micronutrientes (CARVALHO, 2001).

Além disso, a influência do tamanho das partículas nas características dos fertilizantes sólidos é fundamentada no aumento da área superficial de exposição por unidade de massa. Por conta disso, todos os fenômenos que dependem do contato, como velocidade de dissolução, absorção da umidade atmosférica, e outros, são intensificados ou reduzidos em função do tamanho (ALCARDE; GUIDOLIN; LOPES, 1998).

Dessa forma, o tamanho das partículas dos fertilizantes sólidos deve ser considerado sob dois aspectos: higroscopicidade e hidrofobicidade. Para os fertilizantes solúveis em água, é preferível uma granulometria mais grosseira. Enquanto que os poucos solúveis em água exigem uma granulometria mais fina (ALCARDE; GUIDOLIN; LOPES, 1998).

A Instrução Normativa Nº 46, 22 de novembro de 2016, exige a garantia granulométrica por meio de peneira, expressa em porcentagem de material passante (mínimo ou máximo) para diferentes tipos de fertilizantes, de acordo com o Quadro 3.

Quadro 3- Especificações granulométricas para fertilizantes sólidos

Natureza física	Especificação de natureza física	Garantia granulométrica	
		Peneira	Partículas passantes
Sólido	Granulado e mistura de grânulos	4,80 mm (ABNT 4)	100 %
		2 mm (ABNT 10)	40% máximo

	Microgranulado	1 mm (ABNT 18)	5 % máximo
		2,8 mm (ABNT 7)	90 % máximo
	Pó	1 mm (ABNT 18)	10 % máximo
		2 mm (ABNT 10)	100 %
		0,84 mm (ABNT 20)	70 % mínimo
	Farelado	0,3 mm (ABNT 50)	50 % mínimo
		4,80 mm (ABNT 4)	95 % mínimo
		2,8 mm (ABNT 7)	80 % mínimo
	Pastilha	0,84 mm (ABNT 20)	25 % máximo
		Frações moldadas de formato e tamanhos variáveis	

Fonte: (BRASIL, 2016).

2.1.2.2 Solubilidade de fertilizantes

A solubilidade é a capacidade que o fertilizante tem de dissolver em um solvente a uma dada temperatura, sendo que cada nutriente exige um solvente específico (BRASIL, 2016). A solubilidade, associada à concentração de nutrientes, é uma das características mais importantes que define a qualidade de um fertilizante. Sabe-se que muitos nutrientes adicionados ao solo não são aproveitados pelos vegetais por diversas causas, como perdas por lixiviação, insolubilização, volatilização, entre outros. Estima-se que o índice de aproveitamento do nitrogênio seja de 70 a 90 %, do fósforo seja de 5 a 20 % e do potássio, de 50 a 70 %. Um dos fatores que muito contribuem para essas perdas é a incorreta solubilização dos fertilizantes

(ALCARDE; GUIDOLIN; LOPES, 1998).

Os fertilizantes que possuem os macronutrientes P, K, e N devem obrigatoriamente ter teores solúveis em ácido cítrico 2 %, citrato neutro de amônio, e água. Já os micronutrientes, devem ter teores solúveis em solução de ácido cítrico a 2 % e água, com exceção do Cu, o qual deve ser solúvel em citrato de amônio e água (BRASIL, 2016). A solubilidade deve ser expressa em percentagem em massa do fertilizante (UNIÃO EUROPEIA, 2003).

Para ser considerado eficiente, cada nutriente tem um teor correto de solubilidade. O fósforo, deve ter pelo menos 75 % de teor declarado solúvel em ácido cítrico 2 %, citrato neutro de amônio e água, enquanto que o K deve ser 100 % solúvel em água. Para os micronutrientes, a regra também é seguida, o teor de solubilidade do B considerado eficiente é em torno de 2-14 % em água, o Cu de 2-70 % em água, e Zn de 3-70 % de água. Sendo que esses teores dependem fortemente do composto químico utilizado e a granulometria do fertilizante (UNIÃO EUROPEIA, 2003).

É de suma importância seguir os teores impostos pela legislação, para que não haja danos a planta e nem ao meio ambiente. Por exemplo, fertilizantes altamente solúveis são prontamente disponível para a planta, cujo alto teor de nutriente pode acarretar em danos a sementes e raízes próximas à estes grânulos de fertilizantes (LOPES, 2017).

2.1.2.3 Higroscopicidade de fertilizantes

Uma das características físico-químicas mais importante dos fertilizantes sólidos é sua higroscopicidade (SAUCHELLI, 1960). O termo é utilizado para determinar a tendência que os materiais apresentam de absorver umidade do ar atmosférico (ALCARDE; GUIDOLIN; LOPES, 1998). A higroscopicidade é uma propriedade desejável, pois permite que os grânulos do fertilizante se dissolvam rapidamente no solo e forneçam prontamente nutrientes às plantas (YARA INTERNATIONAL ASA, 2015). No entanto, fertilizantes úmidos apresentam inúmeras desvantagens, como: queda no teor de nutrientes; dificuldade de manuseio e distribuição; diminuição da resistência das partículas; aderência nos condicionadores, além do empedramento dos fertilizantes (ALCARDE; GUIDOLIN; LOPES, 1998).

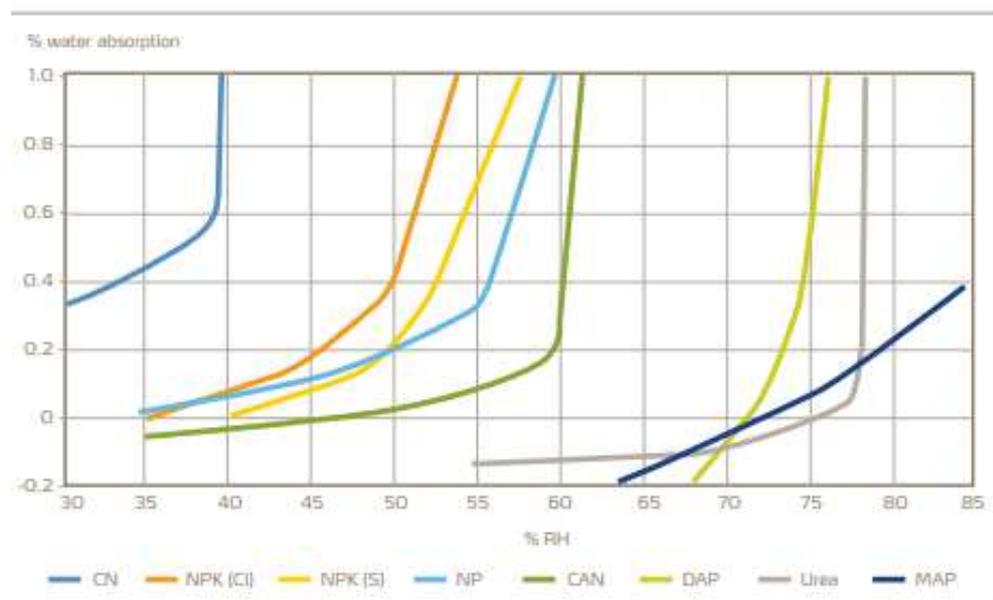
O empedramento é a cimentação das partículas do fertilizante formando uma massa de dimensões muito maiores que a das partículas originais. O processo é

resultado da recristalização do material adsorvido na superfície das partículas umedecidas, o que acontece devido à perda da umidade absorvida, quando decai a umidade relativa do ar ou aumento da temperatura (ALCARDE; GUIDOLIN; LOPES, 1998).

A tendência do fertilizante em absorver água é expressa pela umidade relativa crítica (Urc) que é a umidade relativa máxima a que determinado fertilizante pode ser exposto sem que ocorra absorção de água (BRASIL, 2012). Essa absorção ocorre quando a pressão de vapor do ar excede o vapor de água do fertilizante (YARA INTERNATIONAL ASA, 2015).

Conhecendo-se a temperatura e a porcentagem de umidade do ambiente, é possível determinar o teor de absorção de água dos fertilizantes, de acordo com a Figura 8. Geralmente, uma curva de absorção de água sobe lentamente quando em baixas umidades, porém, a uma certa umidade ou faixa de umidade a absorção começa a aumentar (YARA INTERNATIONAL ASA, 2015).

Figura 8 - Umidade relativa crítica de fertilizantes a 25°C



Fonte: (YARA, 2015).

Legenda:

CN- Fertilizantes nitrogenados;

NPK (Cl)- Nitrogênio, fósforo e potássio com cloro;

NPK (S) - Nitrogênio, fósforo e potássio com enxofre;

NP- Fertilizantes nitrogenados com potássio

CAN- Nitrato de Amônio com Cálcio;

DAP- Fosfato diamônio;

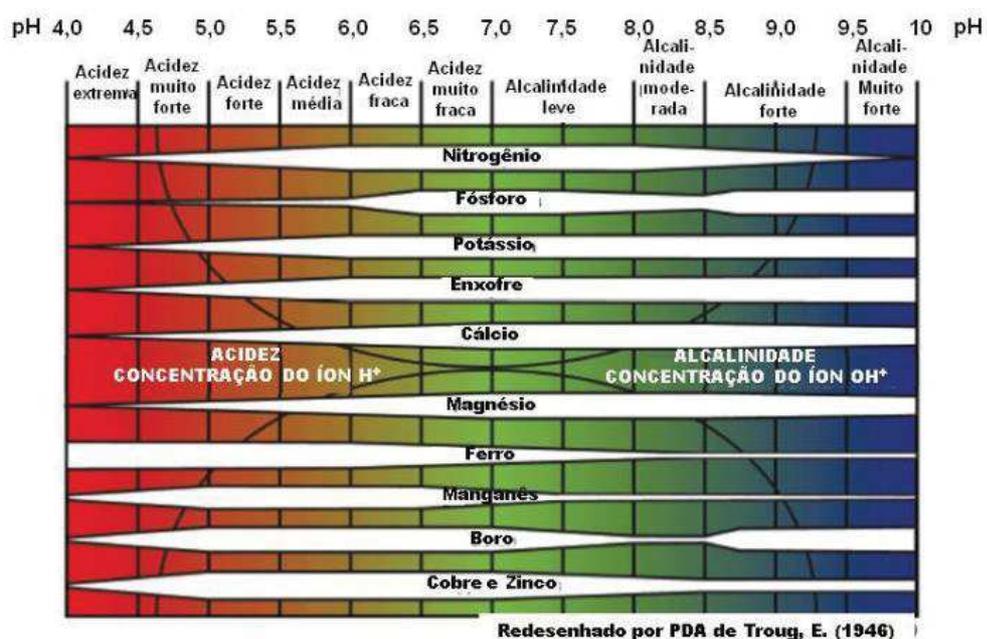
MAP- Fosfato monoamônio;

2.1.2.4 pH de fertilizantes

Um manejo de nutrientes adequado deve incluir o monitoramento do pH, de modo que todos os nutrientes possam ser utilizados pelas culturas de forma eficiente. Para os solos serem considerados produtivos, eles precisam ter uma amplitude de pH. Um valor adequado de pH irá assegurar que todos os elementos essenciais estejam disponíveis para a absorção pelas plantas. Valores abaixo de 5 podem acarretar danos às plantas, por causar deficiência de nutrientes e toxidez. Um valor de pH entre 5,5-6,5 é considerado satisfatório para a maioria das culturas (REETZ, 2017).

A Figura 9 mostra de forma dinâmica a ação do pH na distribuição de nutrientes às plantas. Quando há um ajuste de pH esse pode aumentar ou diminuir a disponibilidade dos nutrientes para as plantas. Em um pH entre 5,5 – 6,5, a maioria dos nutrientes está na sua disponibilidade máxima. À medida que o pH aumenta ou diminui, os nutrientes podem ser retidos ao solo e se tornarem não disponíveis (REETZ, 2017).

Figura 9 - Disponibilidade de nutrientes em relação ao pH



Fonte: (REETZ, 2017).

2.1.2.5 Condutividade elétrica de fertilizantes

A condutividade elétrica (CE) é a capacidade de uma solução de conduzir corrente elétrica devido à presença de íons dissolvidos, sendo o valor expresso em miliSiemens por centímetro (mScm^{-1}) (BRASIL, 2016). Em cultivos, é usual avaliar o teor de nutrientes nos fertilizantes de forma indireta, medindo sua CE (VERDONCK, et al., 1981), pois os fertilizantes são compostos em grande parte por elementos metálicos e o nível estimado da concentração desses nutrientes pode ser obtido medindo-se a capacidade do fertilizante em conduzir corrente elétrica (STAFF, 1998). A CE necessária ao fertilizante para aplicação irá depender da espécie cultivada, idade, entre outros, conforme o Quadro 4. Fertilizantes com altos valores de CE, podem acarretar em danos na planta, uma vez que indica altos níveis de salinidade (TAVEIRA, 2010).

Quadro 4 - Efeito de diferentes níveis de condutividade elétrica de fertilizantes sobre o desenvolvimento da planta

Condutividade elétrica (mScm^{-1})	Interpretação
< 0,24	Baixa
0,25 – 0,75	Adequada para mudas pequenas e plantas sensíveis à salinidade.
0,76 – 1,75	Adequada para plantas já estabelecidas ou adultas. Faixas superiores podem reduzir o crescimento de espécies e variedades mais sensíveis.
1,76 – 2,25	Elevada, os limites superiores podem resultar em “queimas” de bordos das folhas. Nesses níveis não se recomenda deixar secar o substrato.
>2,25	Alto potencial de queima nas folhas, com danos ao sistema radicular e paralização do crescimento. Possíveis sintomas de murchamento das plantas.

Fonte: (TAVEIRA, 2000).

2.1.3 Propriedades e aplicações do vidro

O vidro é uma substância inorgânica, amorfa e homogênea. Esse pode ser obtido a partir do aquecimento de óxidos ou seus derivados até uma temperatura aproximada de 1700 °C, momento no qual os constituintes do vidro se tornam fluidos, passando então pelo processo de moldagem, e após são resfriados em condições controladas (SIMÕES, 2013).

Do ponto de vista físico, o vidro pode ser definido como um líquido sub-resfriado, rígido, sem ponto de fusão definido e com alta viscosidade, afim de impedir a cristalização. Já no ponto de vista químico, o vidro é a união de óxidos inorgânicos não voláteis resultantes da decomposição e da fusão de compostos alcalinos e de areia, formando uma estrutura amorfa, a qual limita os processos utilizados na fabricação (SHREVE; BRINK JR, 1997). Além disso, o vidro é o material que possui a mais elevada estabilidade química e pode ligar-se quimicamente com qualquer elemento da tabela periódica, fazendo com que seus resíduos contenham geralmente uma composição química complexa (SCARINCI *et. al*, 2000).

Peças de vidro foram descobertas no antigo Egito em aproximadamente 3000 A.C. No entanto, há indícios que sua descoberta ocorreu na Mesopotâmia em 4500 A.C. Os vidros possuíam em sua composição $\text{Na}_2\text{CaO-SiO}_2$, o qual ainda é utilizado industrialmente. A aplicação do vidro é a mais diversificada possível. Inicialmente, foi utilizado como objeto de corte e armamento, com o passar do tempo começou a ser utilizado para ornamentação, utilidades domésticas, lentes, e atualmente vem sendo matéria-prima das tecnológicas fibras óticas (ARAÚJO, 1997).

O ciclo produtivo do vidro envolve quatro etapas. Inicialmente é realizada a dosagem de matérias-primas, em seguida o processo de fusão, no qual a composição é fundida em um forno à 1700 °C, e após, é refinada para posterior transformação. Na transformação, o vidro fundido é despejado em um tanque com estanho derretido, atingindo uma temperatura de 650 °C. Para finalizá-lo, esse é recozido em um forno linear e contínuo, mantendo uma temperatura de resfriamento controlada para que a tensão do material não seja atingida. Esse método é conhecido como fusão/resfriamento (AKERMAN, 2014).

No processo de preparação do vidro, ou em sua caracterização, deve-se considerar a temperatura de transição vítrea. Esse processo deriva-se do resfriamento

de um líquido, sem que esse se cristalize no seu ponto de solidificação, continuando a ser resfriado até ser denominado líquido super-resfriado. À medida que esse líquido atinge temperaturas inferiores, sua viscosidade aumenta e seu volume diminui, assim como o movimento de suas moléculas. Quando isso ocorre, acontece uma mudança de fase, o líquido super-resfriado passa para um estado vítreo (KASAPIS *et. al*, 2004).

A temperatura de transição vítrea de um material depende de seu histórico térmico. Essa pode variar de 10 a 20 % para diferentes taxas de resfriamento, ou seja, não se pode esperar que vidros preparados de formas distintas exibam transição vítrea na mesma temperatura (ELLIOT, 1990).

Em relação à composição vítrea, a cal, sílica e a soda constituem cerca de 90 % de todo o material utilizado na fabricação do vidro. A sílica, obtida a partir da areia, é a componente chave em sua formação (SHREVE; BRINK JR, 1997), a mistura ainda, inclui a barrilha, que possui a função de reduzir a temperatura de fusão (ELLIOT, 1990).

Segundo o Compromisso Empresarial para Reciclagem (CEMPRE) (2011), cerca de 47 % das embalagens de vidro foram recicladas no Brasil, totalizando 470 mil toneladas/ano. Na Alemanha, o índice de reciclagem em 2010 foi de 87 %, correspondendo a 2,6 milhões de toneladas. Na Suíça, o índice foi de 95 %.

O principal mercado para recipientes de vidros usados é formado pelas vidrarias, que compram o material na forma de cacos. Além de voltar a produção de embalagens, a sucata pode ser aplicada na composição de asfalto e pavimentação de estradas, construção de sistemas de drenagem contra enchentes, produção de espumas e fibras de vidro, bijuterias e tintas reflexíveis (CEMPRE, 2011).

Os resíduos de vidros decorrentes do uso doméstico e comercial do municipal são: garrafas, artigos de vidro quebrados, lâmpadas incandescentes, potes de alimentos, entre outros. A sucata de vidro apresenta um baixo índice de reciclagem, fazendo com que aproximadamente 2 % do lixo gerado e depositado nos lixões e aterros sanitários sejam compostos por vidros. A decomposição desse leva aproximadamente um milhão de anos, o que a longo prazo pode reduzir a capacidade dos aterros (CEMPRE, 2011).

2.1.3.1 Vidros a base de Boro

O óxido de Boro (B_2O_3), é um composto relativamente barato, com uma simples

composição, e que pode ser obtido na fase vítrea (GAUTAM; YADAV; SINGH, 2012). Os vidros boratos são sintetizados principalmente por ácido bórico ou ácido polibóricos, com diversas combinações diferentes. É propriedade dos boratos uma dureza acima de 7 e, em alguns casos dureza baixa, quando há combinações com Na e Ca. Possui insolubilidade em água, na maioria dos ácidos (SHKROB; TADJIKOV; TRIFUNAC, 2000).

É possível preparar uma estrutura tridimensional composta exclusivamente de triângulos BO_3 , gerando a fórmula B_2O_3 , por outro lado, apresenta baixa estabilidade e se desintegra rapidamente produzindo vidro (SHKROB; TADJIKOV; TRIFUNAC, 2000). Por conta disso, o boro é utilizado na fabricação de vidros como “formador de rede”, produzindo vidros especiais de baixa densidade e elevada transparência (COSTA JR, 2009).

Uma das desvantagens dos vidros boratos é que esses absorvem muita água, quando expostos à umidade, portanto, para utilização destes em ambientes abertos é necessário a adição de outros compostos (FERREIRA, 2010).

2.1.3.2 Vidros a base de Fósforo

Os vidros fosfatos ocupam o terceiro lugar em ordem de importância tecnológica em relação aos vidros óxidos. Sua utilização só é superada pelos vidros silicatos e boratos. A base estrutural dos vidros fosfatos é um tetraedro constituído por um átomo de fósforo central ligado a quatro oxigênio localizado nos vértices (ALMEIDA, 2006).

Vidros fosfatos são conhecidos desde a década de 50, quando eram utilizados como agentes absorvedores para tratamento de água pesada e dispersantes para processamento de argilas e produção de pigmentos (VAN WAZER, 1958). A utilização desses vidros foi restrita durante um tempo devido à sua baixa durabilidade química em ambientes úmidos. Portanto, até a década de 80, os vidros fosfatos não apresentavam grande interesse tecnológico, sendo utilizados apenas em ambientes com baixa umidade relativa (ALMEIDA, 2006).

A preparação de vidros fosfatos com excelente estabilidade necessitam de procedimentos de polimerização *in situ* a partir de precursores monoméricos escolhidos cuidadosamente em proporções estequiométricas exatas. A estrutura otimizada de vidros fosfato deve conter cadeias longas ligadas por meio de cátions bi

ou trivalentes, de forma a satisfazer os números de coordenação (ROPP, 1992).

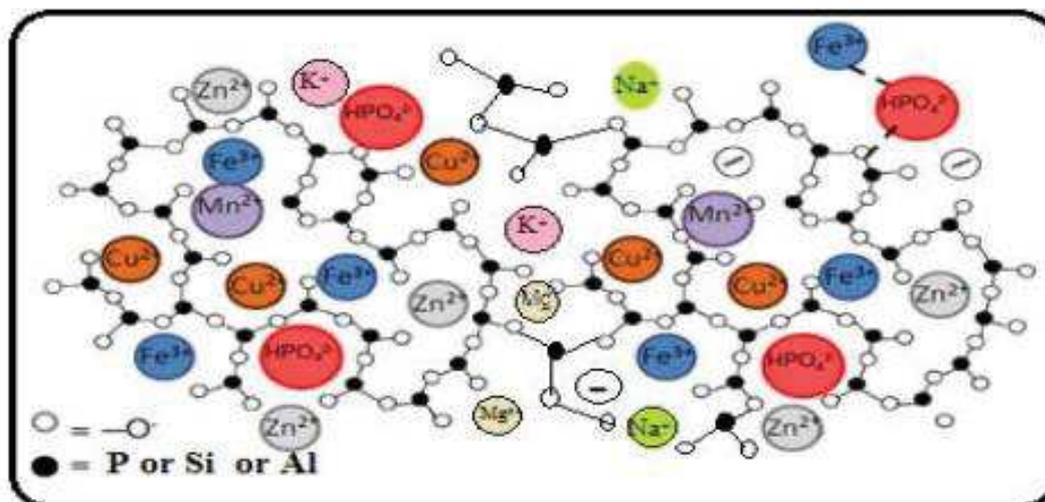
A adição de metais alcalinos, entre outros compostos da tabela periódica, ou seja, a formação de um vidro fosfato ternário, propõe uma rede mista a qual é responsável pela melhoria na estabilidade química, e no aumento do coeficiente de expansão térmica desse material (ROPP, 1992).

2.1.4 Agriglass

O *Agriglass* é um fertilizante com uma matriz vítrea, na qual pode ser incorporada ainda macro e micronutrientes. Sua utilização vem sendo muito atrativa devido às diversas vantagens que apresenta, como: a possibilidade de fornecer nutrientes à planta de forma controlada; controlar a solubilidade de acordo com a sua composição química e granulometria; a possibilidade de introduzir no solo os nutrientes necessários à planta, seja separadamente ou em conjunto; utiliza produtos, tecnologias, e resíduos acessíveis e baratos; facilidade de armazenamento, além de ser um produto sustentável e ambientalmente correto, uma vez que os nutrientes ficam presos as matrizes do vidro, conforme a Figura 10 evitando a lixiviação, acarretando em menor toxicidade ao vegetal e ao ambiente em geral (SAMUNEVA *et al.*, 2000).

Ademais, a possibilidade de utilizar diferentes matérias-primas naturais e resíduos industriais torna os fertilizantes vítreos menos dispendiosos e com um efeito ecológico positivo (SAMUNEVA *et al.*, 2000).

Figura 10 – Representação da estrutura dos fertilizantes vítreos

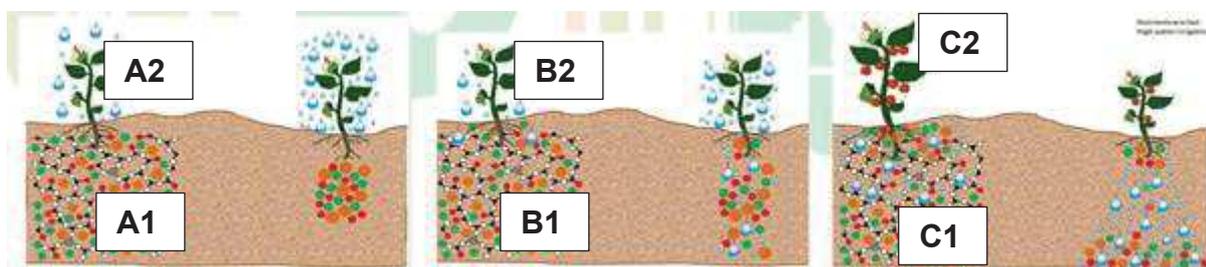


Fonte: (HAZRA; DAS, 2014).

A mobilidade dos nutrientes no solo pode afetar sua disponibilidade aos vegetais. Em solos sujeitos a regimes intensivos de precipitação ou irrigação, pode ocorrer a lixiviação dos nutrientes solúveis que não são interceptados pelas raízes das plantas. Se a lixiviação for intensa e continuada, os nutrientes serão transportados até profundidades em que o sistema radicular não os atingirá (BATES; TINSDALE, 1957). conforme mostrado na Figura 11, no item C2.

O *Agriglass* vem sendo sugerido para minimizar as perdas de nutrientes devido à sua solubilidade controlada. Observa-se na Figura 11, uma espécie vegetal tratada com dois fertilizantes, o fertilizante 1 (vítreo), e o 2 (convencional). Verifica-se que nos solos tratados com o *Agriglass* (A1, B1, C1) não ocorreu a lixiviação dos nutrientes, proporcionando a planta um ambiente rico para o seu desenvolvimento. Já o solo tratado com fertilizante convencional (A2, B2 e C2), têm-se a lixiviação e consequentemente redução da disponibilidade de nutrientes para a espécie vegetal, acarretando em menor desenvolvimento dessa (TAMAYO, 2018).

Figura 11 - Funcionamento do *agriglass* no solo comparado ao solo tratado com fertilizante convencional. Sendo A1, B1 e C1 plantas submetidas ao fertilizante vítreo, enquanto que A2, B2 e C2, ao fertilizante convencional



Fonte: (TAMAYO, 2018).

Pesquisas anteriores sobre a cinética da solubilidade de diferentes fertilizantes vítreos em uma ampla gama de soluções, levaram à conclusão de que a solubilidade do boro e de outros elementos é maior em ácido clorídrico (HCl), podendo chegar até 98 %, após um mês (GORDON; GREGORY, 1987). Alguns dos vidros estudados foram ainda hipersolúveis em soluções de ácido cítrico, tendo a dissolução completa em apenas algumas horas. Para estudos dessa cinética é necessário avaliar a corrosão do vidro em soluções de HCl, ácido cítrico e água, e para verificar os elementos dissolvidos nessa utiliza-se métodos analíticos como o Plasma Indutivamente Acoplado (ICP). De acordo com pesquisas agroquímicas, solubilidade em ácido cítrico a 2 %, indica o grau de assimilação dos elementos pelas plantas (SAMUNEVA *et al.*, 2000).

Experimentos agroquímicos foram realizados com *Agriglass* de boro em diferentes solos e culturas, principalmente de alfafa e beterraba. Em todos os casos foram encontrados maiores rendimentos quando comparados a utilização de sais de boro (SAMUNEVA *et al.*, 2000).

A introdução de vidros como fertilizantes influencia ainda positivamente no metabolismo do nitrogênio. Com a utilização desses observa-se um aumento de nitrogênio não proteicos em relação aos proteicos, além disso a produção de asparagina e glutamina também é aumentada (SAMUNEVA *et al.*, 2000).

Estudos anteriores mostraram também que o aumento do teor de fósforo e potássio na estrutura do vidro é responsável por um aumento na solubilidade. Supõe-se que isso ocorra devido a influência desses elementos nas atividades químicas e na estrutura dos fertilizantes vítreos, e a capacidade desses elementos serem liberados seletivamente por meio de processos controlados situados em posições intersticiais

(OUIS *et al.*, 2018).

Dessa forma, verificou-se a potencialidade do *Agriglass* através de caracterizações físico-químicas, aplicações no desenvolvimento vegetal e atividade antimicrobiana frente a fitopatógenos.

2.2 Metodologia

2.2.1 Síntese do *Agriglass*

Os vidros foram preparados por meio do processo de fusão/resfriamento (*melting/quenching*). As matrizes foram sintetizadas com a mistura de fosfato monopotássico (KH_2PO_4) e ácido bórico (H_3BO_3) com razão molar = 2. As amostras foram dopadas com Óxido de Zinco (ZnO). A dopagem foi realizada com cinco concentrações diferentes, 0, 5, 10, 15, 25 %. Para a síntese dos vidros, utilizou-se 2 g destes compostos homogeneizados em almofariz de ágata durante quinze minutos. A massa resultante foi transferida para cadinho de platina-ouro, devidamente tampado, e levada à fusão em forno mufla, durante 60 minutos, à temperatura de 1050°C . Após o tempo de fusão, o cadinho foi retirado da mufla e o líquido formado foi vertido em molde grafite, a temperatura ambiente.

Em uma segunda etapa, a base da matriz vítrea foi preparada conforme descrito anteriormente, contudo, a dopagem foi realizada com 15 % de Zn e 1 % de Cu.

2.2.2 Caracterização do *agriglass*

Para a análise de higroscopicidade, pesou-se aproximadamente 20 mg de amostra vítrea em vidro relógio, as quais foram levadas a um dessecador contendo uma solução salina supersaturada de cloreto de sódio promovendo uma umidade no local de aproximadamente 75 %. Foram realizadas pesagens a cada hora ao longo de 12 horas e após 24 horas a fim de verificar a porcentagem de umidade que o material estava absorvendo.

A análise de condutividade elétrica foi conduzida em solução de ácido cítrico 2 %. Pesou-se aproximadamente 20 mg de amostra vítrea a qual foi transferida para tubos de plástico com tampa contendo 5 mL de ácido cítrico 2 %. Foram realizadas leituras a cada hora durante 12 horas e após 24 horas. utilizando um condutivímetro de bancada a fim de verificar a liberação de íons na solução (ALCARDE; GUIDOLIN; LOPES, 1998).

Analisou-se também o pH do composto vítreo. Pesou-se um grama de *agriglass*, e transferiu-se para um béquer de 50 mL. Adicionou-se 5 mL de solução de

CaCl₂ 0,01 mol/L, agitou-se e aguardou-se por 30 minutos, mantendo a agitação de 10 em 10 minutos. Mediu-se o pH da suspensão com um pHmetro calibrado, e expressou-se o resultado em pH em solução de 0,01 mol/L de CaCl₂ (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, 2002)

2.2.3 Titulação ácido-base para determinação do tamanho de cadeia do *Agriglass*

Pesou-se aproximadamente 10 mg de amostra vítrea de diferentes concentrações de Zn, 0,5,10,15, e 25 %, e transferiu-se para tubos Falcons contendo 5 mL de água ultrapura. A titulação foi realizada pipetando com o auxílio de uma micropipeta 2 µL de NaOH, sendo que a cada adição da base mediu-se o pH com o auxílio de um pHmetro. Parou-se a titulação quando se obteve um pH em torno de 9 (MOMENI; FILIAGGI, 2013).

2.2.4 Espectroscopia de Raman

As análises Raman foram realizadas no microscópio tamanho confocal-SENTERRA, Bruker equipado com 3 laser de excitação 532, 633, e 785 nm e plataforma motorizada presente na central de análises avançadas de materiais (CAM) do complexo de apoio à pesquisa- Comcap da Universidade Estadual de Maringá (UEM).

2.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de imagem foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura FEI-QUANTA 250, presente na CAM do Comcap da UEM, em um aumento de 5000 vezes. As amostras foram metalizadas com ouro por 120 segundos antes do procedimento de medida.

2.2.6 Fluorescência de Raio X (XRF)

Para realizar a XRF, pesou-se 20 mg da amostra escolhida como melhor dopagem e incorporada com 1 % de Cu, e transferiu-a para tubo contendo 5 mL de ácido cítrico 2 %. Após 2 dias, retirou-se 2 mL da solução, transferiu-se para outro

tubo e foi repostado essa quantidade no recipiente adicionando 2 mL de ácido cítrico 2 %. A cada dois dias, o mesmo processo era realizado. As coletas foram realizadas por 16 dias, sendo que no final obteve-se 16 mL de solução com matriz vítrea solubilizada. As amostras foram encaminhadas para a CAM do Comcap da UEM, onde foi realizada as medidas das soluções em um equipamento de XRF- Rigako ZSX-Primus II.

2.2.7 Efeito do *agriglass* no crescimento de milho *in vitro*

Preparou-se o meio Murashige e Skoog (MS) para o cultivo de sementes de híbrido de milho. Pesou-se 1 g de meio MS o qual foi dissolvido em 60 mL de água destilada em erlenmeyer. Foram preparados no total quatro erlenmeyers, variando a concentração da amostra vítrea, 0,1,10 e 100 mg/g. Os meios contendo a amostra vítrea foram transferidos para tubos de ensaio, sendo que cada concentração continha 3 repetições, e a quantidade de meio transferida resultava em 20 mL em cada. Os meios de cultivo foram autoclavados a 121 °C por 15 minutos.

Previamente à inoculação da semente nos tubos de ensaio, foi realizado o processo de desinfecção. Para isso, em placas de Petri esterilizadas, adicionou-se 10 sementes de milho híbrido 22S18TOP2, as quais foram imersas em etanol 70 % por três minutos. Retirou-se o etanol e adicionou-se sobre as sementes hipoclorito de sódio 3 %, ficando essas em contato com a solução por três minutos. Em seguida, realizou-se três lavagens consecutivas com água destilada esterilizada. Para germinação das sementes, adicionou-se em cada placa 7 mL de água destilada esterilizada (Figura 12). As placas foram cobertas com papel alumínio e mantidas em estufa a 30 °C por 24 h. Após esse período, retirou-se a água restante nas placas de Petri e adicionou-se novamente 7 mL de água destilada esterilizada nessas, incubando-as a 30 °C por 55 h. Após o período de incubação, verificou-se a germinação das sementes (Figura 13).

Com a ajuda de uma pinça estéril, escolheu-se as sementes com melhores níveis de germinação e mais homogêneas, e transferiu-se para o meio de cultivo. Incubou-se os tubos de ensaio em estufa a 28 °C e em fotoperíodo de 12/12 horas.

Após 15 dias de cultivos, as plântulas foram retiradas do tubo de ensaio e analisou-se características agronômicas.

Figura 12 - Desinfecção das sementes de híbrido de milho



Fonte: (Autor, 2019).

Figura 13 - Sementes de milho após período de germinação



Fonte: (Autor, 2019).

2.2.8 Efeito do *agriglass* no crescimento do milho *in vivo*

Preparou-se 4 recipientes contendo 350 g de substrato de solo, e adicionou-se o *agriglass* com 15 % de Zn e 1 % de Cu, nas seguintes concentrações: 0, 1, 10 e 100 mg/g de solo. Os frascos contendo o substrato e o fertilizante foram autoclavados a 121 °C por 1 h. Após a esterilização, o conteúdo dos recipientes foi distribuído em outros 20 frascos menores, aproximadamente 70 g, semeando-se em cada um deles três sementes de híbridos de milho não germinadas. O experimento foi realizado em delineamento em bloco casualizado. Acompanhou-se o crescimento da planta por 10 dias, realizando irrigações manuais diariamente.

Após a colheita, avaliou-se características agronômicas, como o comprimento da parte aérea (cm), comprimento da raiz (cm) e massa *in natura* (g) com auxílio de um paquímetro e balança analítica, respectivamente. Em seguida secou-se as plântulas de milho em estufa a 60 °C por 72 h, pesando-as posteriormente em balança analítica para obter o peso seco (g).

2.2.9 Potencial antifúngico do *agriglass*

Preparou-se o meio Potato Dextrose Ágar (PDA) de acordo com as instruções do fabricante, e esterilizou-se em autoclave a 121 °C por 15 minutos. Transferiu-se para placas de Petri, e após solidificado acondicionou-se amostras de fertilizante vítreo com diferentes concentrações de zinco (0; 5; 15; 25; e 15 % com 1 % de Cu) em um dos lados do meio. Por fim, inoculou-se um disco de micélio dos fungos *Colletotrichum falcatum* e *Thielaviopsis paradoxa* no centro das placas. Esses fungos são reconhecidos como importantes patógenos da cultura de cana de açúcar (SANTOS, 2013). Diariamente acompanhou-se o crescimento das colônias e mediu-se os halos de inibição por 6 dias.

2.2.10 Análise estatística

O comprimento da parte aérea e da raiz, peso fresco e peso seco dos milhos cultivados, tanto *in vitro*, quanto em substrato, foram analisados estaticamente com os pacotes *agricolae* (MENDIBURU, 2019) e *ExpDes.pt* (FERREIRA *et al.*, 2018) no Software R (R Core Team 2019). Analisou-se a variância pelo Teste de Shapiro-Wilk e Teste de Bartlett, a 5% de significância. Realizou-se também uma análise das médias a partir do teste F.

2.3 Resultados e discussão

A partir das caracterizações físico-químicas realizadas, além dos testes *in vitro*, no solo, e atividade antimicrobiana, foi possível obter resultados satisfatórios, os quais podem comprovar o potencial de aplicabilidade do *Agriglass*.

2.3.1 Caracterização do *agrighlass*

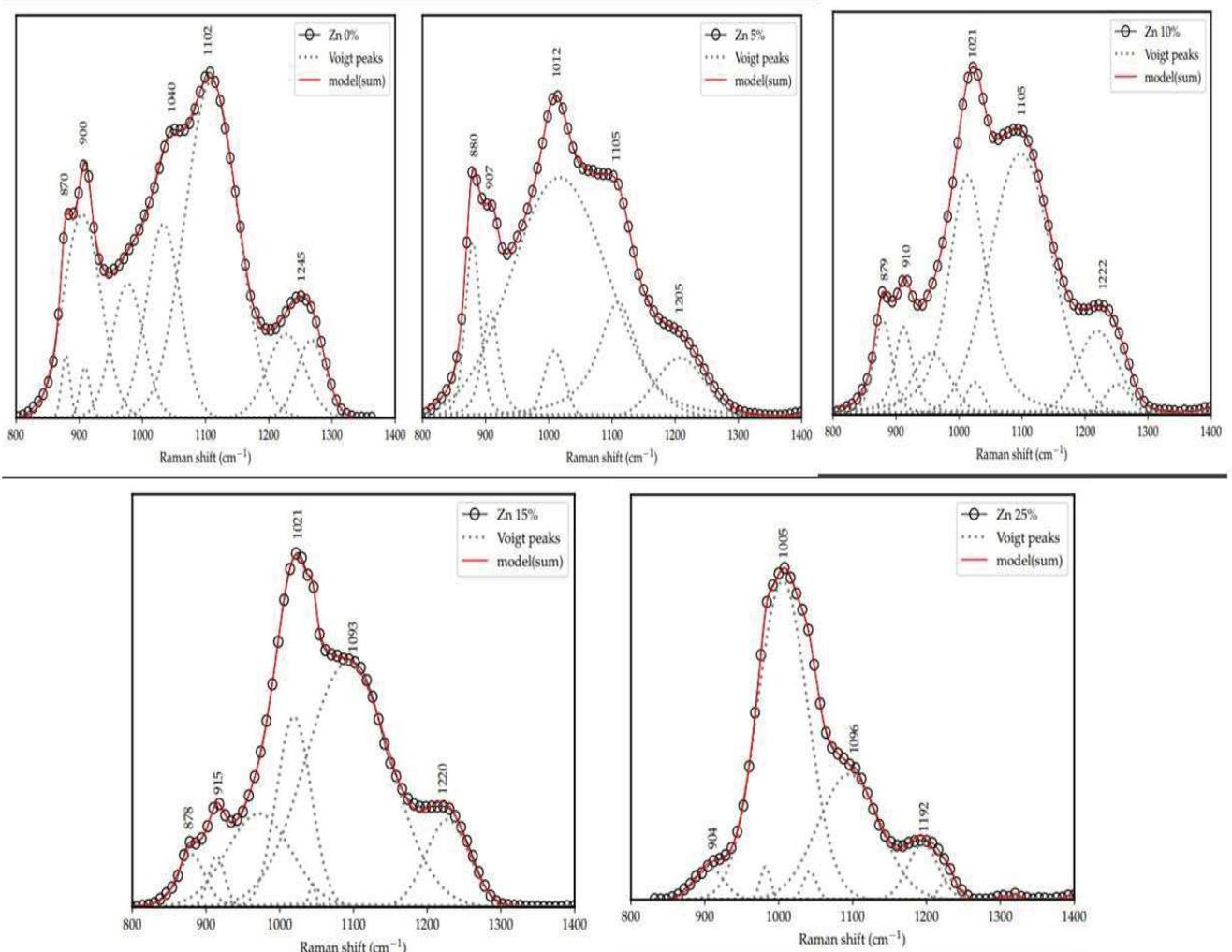
2.3.1.1 Espectroscopia de Raman

A adição de B_2O_3 e íons bi trivalentes pode ser útil para melhorar a durabilidade de vidros à base de fosfato, os quais na forma pura apresentam baixa resistência química e mecânica (CARTA *et al.*, 2008). A fim de avaliar o efeito dos íons Zn^{2+} nas propriedades do vidro de borofosfato, foram preparadas amostras variando a concentração de 0, 5, 10, 15 e 25 % mol. A matriz vítrea a base borofosfato é dominada por equilíbrio de ligações B-O-B e P-O-P, desta forma, a presença de íons bivalentes pode despolimerizar a rede. Essa mudança estrutural, principalmente, afetará tanto as mudanças físicas quanto as químicas.

As Figuras 14 e 15 mostram espectroscopia Raman para as amostras investigadas. A deconvolução da faixa de $800-1400\text{ cm}^{-1}$ mostra complexa quantidade de picos. A banda de cerca de 900 cm^{-1} está associada a grupos isolados de ortofosfato e ao alongamento assimétrico de P-O-P em estruturas de metafosfato (Q^2) (DULCEL; VIDEAU; COUZI, 1993). A estrutura metafosfato significa que um átomo de fósforo está em geometria tetraédrica ligada a 4 átomos de O, sendo que dois átomos de O estão ligados a outros dois distintos átomos de P, formando, assim uma cadeia {...P-(O-PO₂-O) - P...} (Figura 16). Essa região apresentou grande diferença quando houve a adição de Zn^{2+} . Pode-se verificar que o aumento de Zn proporcionou a diminuição dos picos na região das estruturas metafosfatos, indicando a substituição de P por Zn na cadeia polimérica.

Figura 14 - Análise da espectroscopia de Raman do *agrighlass* em diferentes concentrações de Zn.

Picos em torno de 900 cm^{-1} demonstram estruturas em orto e metafosfatos.



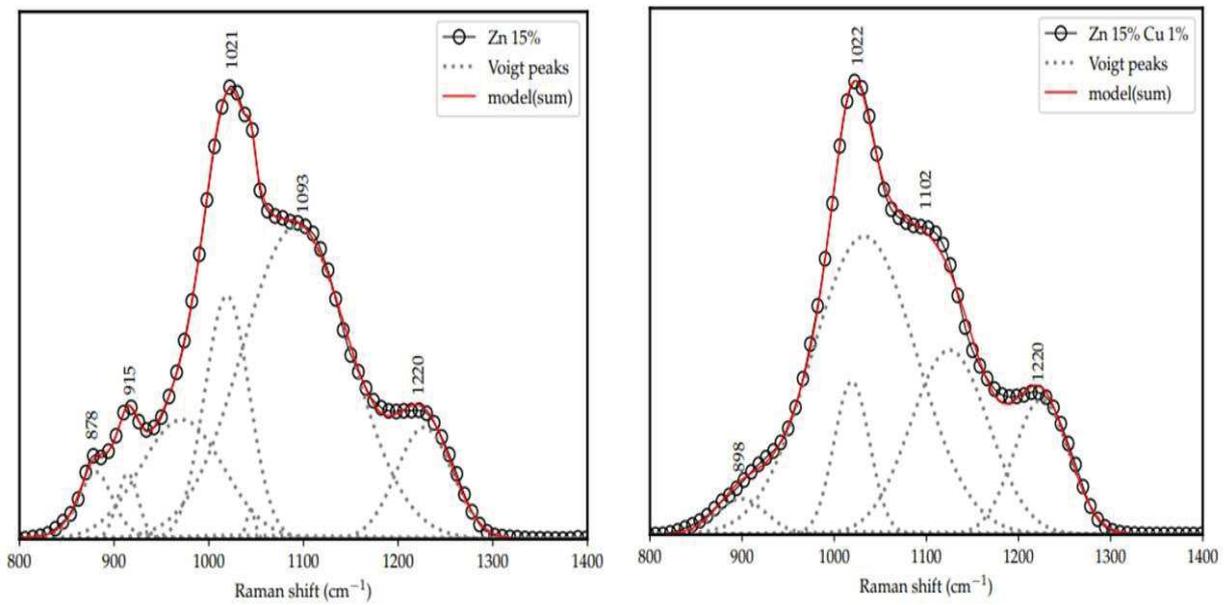
Fonte: (Autor, 2019).

A banda de $\sim 1040\text{ cm}^{-1}$ no espectro (Figura 14) é atribuída ao alongamento da ligação P-O nos grupos pirofosfato (Q^1). Para a amostra com 15 % mol de Zn mostra a banda próxima de $\sim 1040\text{ cm}^{-1}$ bem definida, indicando novamente despolimerização de cadeia. Além disso, as bandas entre cerca de 1120 e 1250 cm^{-1} são atribuídas ao alongamento simétrico e assimétrico de PO_2 nas estruturas de metafosfato (Q^2), respectivamente (CARTA *et al.*, 2008).

A Figura 15 mostra espectroscopia de Raman para as amostras com 15 % mol de Zn e 1 % mol de Cu. A deconvolução da faixa de 800 - 1400 cm^{-1} mostra complexa quantidade de picos, novamente, contudo, a principal diferença está na banda da região por volta de 900 cm^{-1} , a qual é associada a grupos isolados de ortofosfato e ao alongamento assimétrico de P-O-P em estruturas de metafosfatos (Q^2). A diminuição da intensidade do pico corresponde que a presença de mais 1 % mol de íons

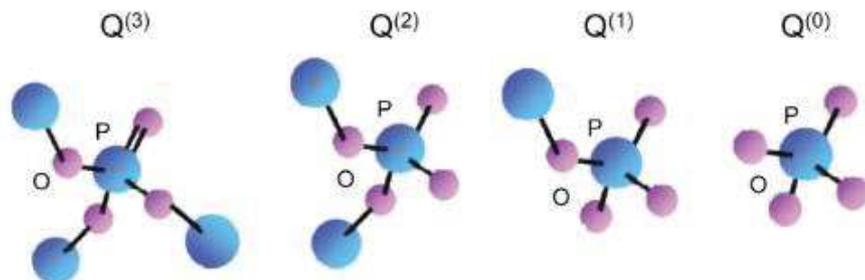
bivalentes pode despolimerizar ainda mais a cadeia.

Figura 15- Comparação entre as análises de espectrometria de Raman nas amostras sem e com Cu respectivamente



Fonte: (Autor, 2019).

Figura 16 - Estruturas dos fosfatos

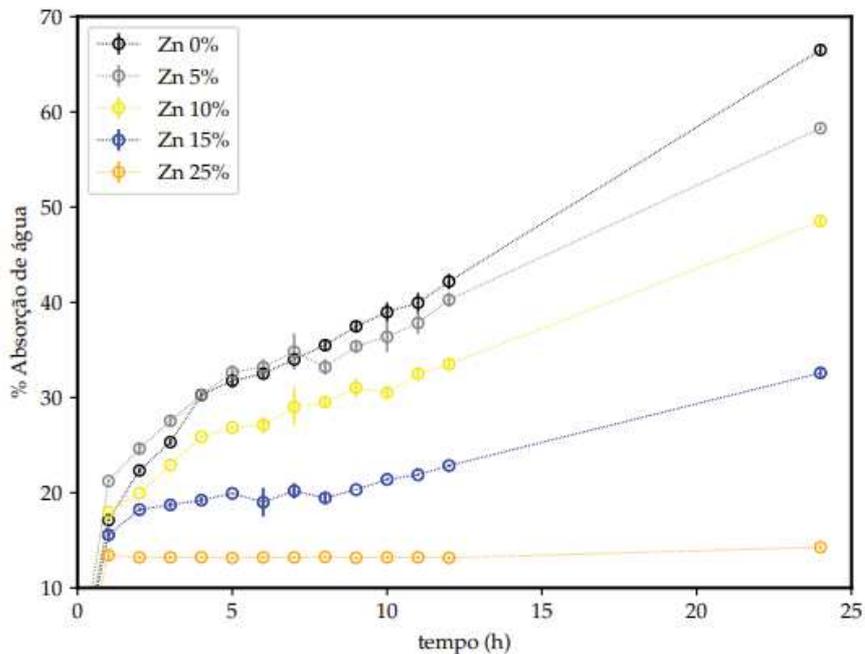


Fonte: (LUKE *et al.*, 2011).

2.3.1.2 Higroscopicidade

De acordo com a Figura 17, observou-se que em todas as concentrações, obteve-se uma absorção de umidade semelhante no intervalo da primeira hora de exposição a umidade. Como esperado, a hidratação da matriz vítrea foi proporcional a % mol de Zn na amostra, sendo maior para as baixas concentrações de Zn. No entanto, a concentração 25 % mol de Zn acarretou em uma absorção de água, aproximadamente 12 % depois de uma hora e praticamente constante no intervalo de 24 horas. Esse intervalo constante indica apenas uma hidratação da superfície dos dos grânulos da amostra, uma vez que a superfície entrou em equilíbrio com as moléculas da atmosfera a variação de massa foi praticamente constante. Isso ocorreu, pois, uma grande quantidade de Zn presente na formulação evita a absorção de água pela estabilização química da matriz vítrea (THULASIRAMUDU; BUDDHUDU, 2006).

Figura 17- Curva de absorção de água pelo *agriglass* preparado com diferentes concentrações de Zn



Fonte: (Autor, 2019).

Além disso, analisou-se a quantidade absorvida de água no *agriglass* dopado com 1 % de Cu, e verificou-se que esse absorveu após 24 horas, 4,58% de água, ou seja, ainda menos que o fertilizante contendo apenas 25 % de Zn. Esse fator torna a aplicação do composto vítreo extremamente viável industrialmente, uma vez que será

possível a realização da granulometria desse sem maiores dificuldades, fator importante, na distribuição de nutrientes.

Observou-se também, que a amostra sofreu mudança de coloração após a absorção de água, como mostrado na Figura 18. Isso ocorre pois quando o sulfato de cobre entra em contato com a umidade saturada imposta no dessecador, há uma reação de oxirredução, em que o Cu sofre uma redução ($\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}$). Esse fenômeno promove a alteração da coloração azul para vermelho (FINAZZI *et al.*, 2016). A mudança da coloração está relacionada a presença de pequenas partículas de Cu metálico, os quais serão investigados em trabalhos futuros.

Figura 18 - Comparação entre a coloração da amostra vítrea antes e depois da absorção de água. Sendo a amostra antes da absorção, e B após.



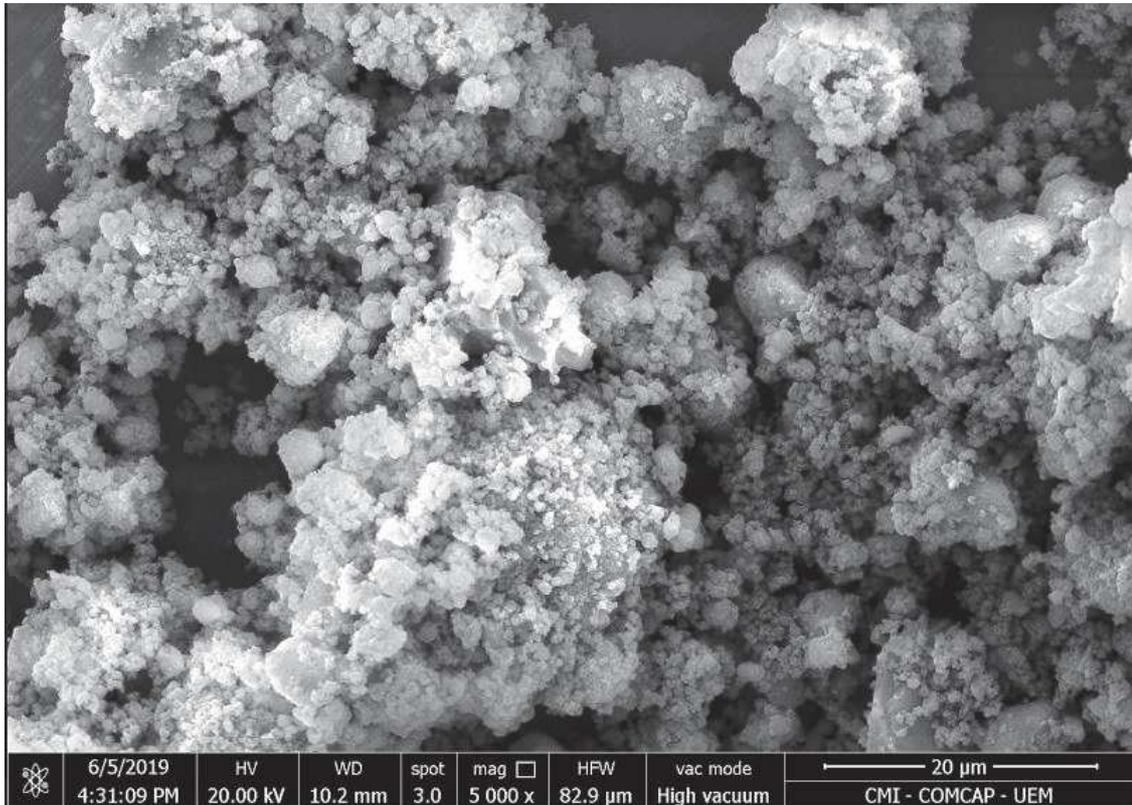
Fonte: (Autor, 2019).

2.3.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A micrografia digital da amostra vítrea contendo 15 % de Zn e 1 % de Cu (Figura 19), mostra que as partículas do *agriglass* apresentam, de forma geral, formatos não simétricos com granulometria heterogênea.

Após a síntese das matrizes de borofosfatos iniciou-se o processo de moagem em almofariz de ágata e peneiramento das amostras. Durante a moagem observou-se que as amostras com menor porcentagem de íons bivalentes tiveram elevada absorção de umidade atmosférica. Em seguida, iniciou-se o processo de granulometria, contudo, devido as amostras estarem úmidas, houve um entupimento das peneiras, não sendo possível realizar o ensaio granulométrico. Apenas para a amostra com 25 % mol de Zn, o processo granulométrico seria possível, entretanto, como as demais amostras não foram peneiradas, optou-se por não peneirá-la.

Figura 19 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra com 15 % de Zn e 1 % de Cu em um aumento de 5000X



Fonte: (Autor, 2019).

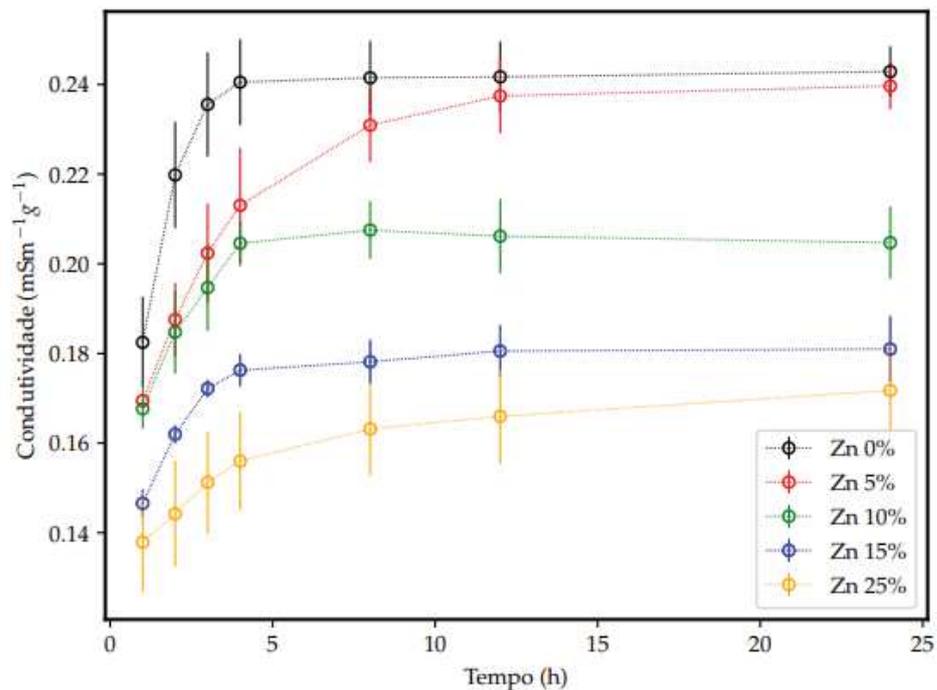
2.3.1.4 Condutividade elétrica de solução

Soluções que contêm compostos iônicos conduzem eletricidade e a existência de íons em meio ao processo possibilita que esses tenham liberdade para se movimentar, possibilitando sua caracterização. A Figura 20 mostra dados de condutividade elétrica das amostras estudadas. Os valores de condutividade encontrados para as diferentes formulações foram padronizados com as suas respectivas massas iniciais a fim de se obter um perfil de liberação de íons. Como esperado a condutividade elétrica é maior para as amostras sem Zn, pois é a amostra que tem maior tendência de sofrer hidrólise completa. Com a adição de Zn, observa uma diminuição na condutividade das soluções. Isso está diretamente correlacionado com inserção de Zn na cadeia de fosfatos, tornando as ligações mais rígidas, proporcionando mais estabilidade química frente ao processo de hidrólise.

Pelos dados da Figura 20, pode-se observar que para a amostra sem Zn,

ocorreu uma estabilização da condutividade elétrica no tempo de 8 horas. De uma forma simples, a condutância no meio é proporcional as espécies iônicas livres na solução, a estabilização neste patamar indica que com o passar do tempo não houve mais liberação de íons. Esse mesmo perfil é observado para as amostras com 5 e 10% de mol de Zn.

Figura 20 - Perfil de liberação do *agriglass* em ácido cítrico 2 % em formulações contendo diferentes concentrações do micronutriente Zn



Fonte: (Autor, 2019).

Segundo KLOTH (1996), para um fertilizante ser declarado como de liberação lenta e controlada, deve liberar no máximo 15% dos nutrientes contidos nesse em 24 h. Baseado neste perfil, as amostras com 15 e 25% mol de Zn se enquadrariam nessa legislação. Entretanto, essa porcentagem será quantificada pela técnica analítica de maior precisão, como espectroscopia de emissão atômica.

As análises de condutividade elétrica foram essenciais para demonstrar o potencial e abrangência das matrizes vítreas a base de borofosfatos. Pois, ela indica que em solução ocorre a liberação de íons, e que com o controle da composição utilizando elementos formadores de rede, como o Zn, é possível desenvolver um fertilizante *AgriGlass* com liberação lenta e controlada.

Portanto, analisando o mecanismo de liberação e o perfil higroscópico das

concentrações, optou-se por utilizar nos testes *in vitro* e no solo, o *Agriglass* com 15 % de Zn, ainda, foi adicionado nesse sistema mais 1 % de mol de Cu, para demonstrar a potencialidade de aplicação das matrizes investigadas.

2.3.1.5 pH

O pH do fertilizante na concentração de 15 % de Zn e 1 % Cu foi de 6,2 em solução de 0,01 mol/L de CaCl_2 . Esse valor é considerado ideal, pois segundo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (2002), o pH adequado para a maioria das culturas encontra-se entre 5,5 e 6,5, o qual promove uma absorção eficiente de nutrientes pelas plantas.

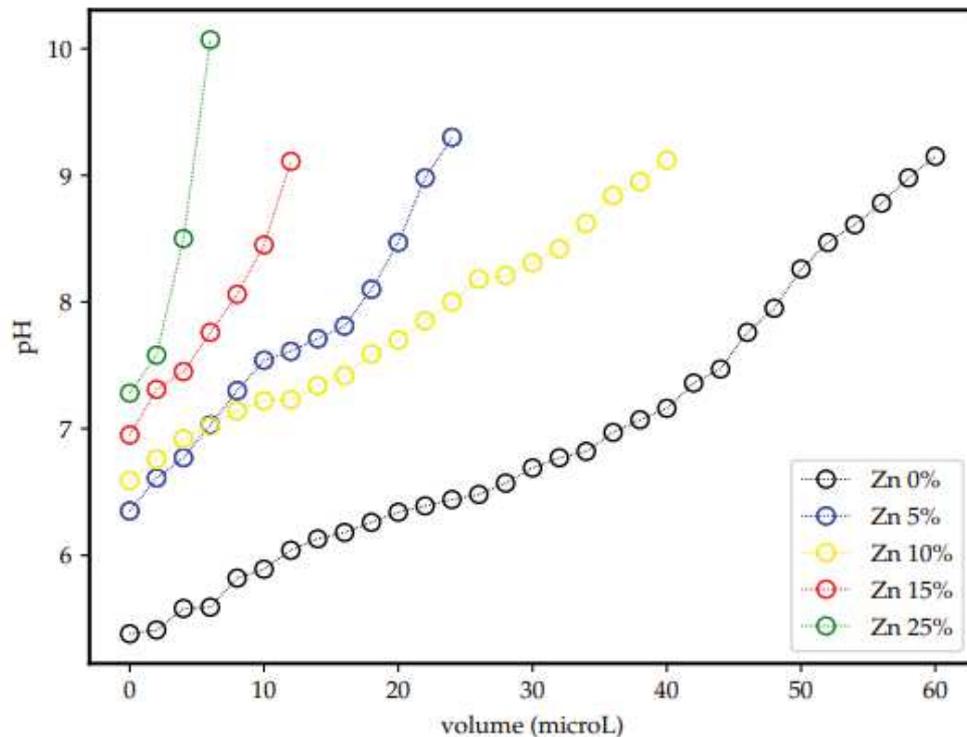
2.3.1.6 Titulação ácido-base para determinação do tamanho de cadeia do *Agriglass*

A titulação das amostras com hidróxido de sódio para sistemas vítreos a base de fosfatos possibilita adquirir informações sobre o tamanho/comprimento da cadeia. Os dados obtidos na titulação podem ser verificados na Figura 21. Observa-se que o resultado está de acordo com as análises realizadas anteriormente. A presença de Zn modifica a cadeia das amostras proporcionando diferentes características as matrizes.

Para a determinação do tamanho das cadeias é necessário determinar o volume de base requerido entre os dois pontos de inflexão. Apenas a amostra sem Zn foi a mais próxima de obter os pontos, contudo, a derivação dos dados não possibilitou a determinação com clareza dos valores para os pontos de inflexão. Entretanto, essa análise foi de suma importância para entender as propriedades ácido-base das amostras.

Para a amostra sem Zn, como essa está mais sujeita ao processo de hidrólise, uma maior quantidade de íons é liberada e, de certa maneira, maior quantidade de íons hidróxido serão necessários para neutralizar as espécies ácidas geradas pela dissolução das cadeias. Esse mesmo ponto de inflexão, mas com menos expressão, pode ser observado para as amostras com 5 e 10 % mol de Zn. Para as amostras com 15 e 25 % de Zn o perfil de inflexão não é observado e pequenas quantias de base modificam bruscamente os valores de pH para valores básicos, indicando a pouca concentração (ou ausência) de íons ácidos derivados das matrizes vítreas, decorrentes da estabilidade química provida pelo Zn, como discutido anteriormente.

Figura 21 - Titulação do *agriglass* preparado com diferentes concentrações de Zn



Fonte: (Autor, 2019).

2.3.1.7 Fluorescência de raio X por energia dispersiva

A espectrometria de fluorescência de raio X é uma técnica não destrutiva que permite identificar os elementos presentes em uma amostra (análise qualitativa), bem como estabelecer a proporção (concentração) em que cada elemento se encontra presente na amostra. A base da matriz é uma mistura de fosfato monopotássico e ácido bórico com razão molar = 2, ou seja, temos o dobro em % mol de P em relação ao B. A Figura 22 mostra um perfil de concentração liberada com o tempo para a amostra com 15 % mol de Zn e 1 % mol de Cu. Pode-se verificar que os íons K são liberados em proporção maior que os demais, seguidos de P, Zn, Cu, conforme o esperado.

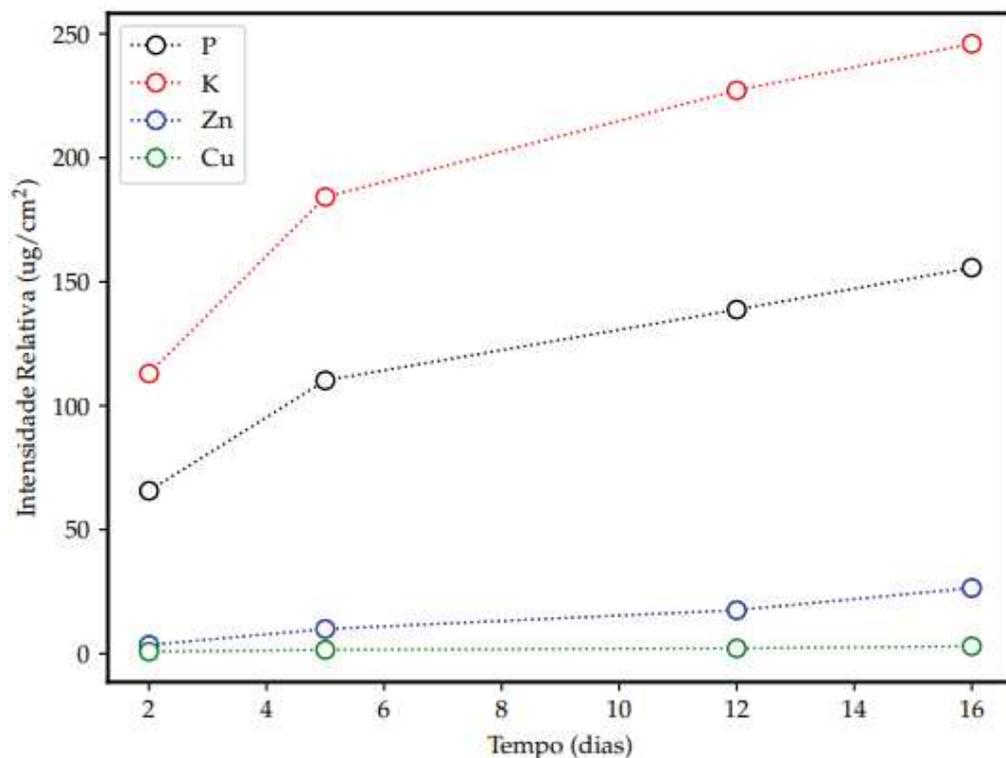
Quando as amostras entram em contato com o ácido cítrico 2 %, inicia-se a hidrólise da amostra vítrea, liberando inicialmente os íons não formadores de rede, como o K. Em seguida, as moléculas de ácido cítrico atacam as ligações P-O-P liberando os íons K que são mais lábeis. Da mesma forma, o ácido cítrico 2 % pode hidrolisar as ligações P-O-Zn, liberando P e Zn, contudo, essa é uma ligação mais

forte, e apenas as moléculas de ácido cítrico 2 % não tem força para quebrar todas as ligações deste tipo.

Todos os metais apresentaram um perfil de liberação como esperado. O Cu também teve um aumento da concentração com o tempo. A plotagem do gráfico da Figura 18 não deixa claro, mas os dados para o cobre são 0,82; 1,54; 2,12 e 3,00 μgcm^{-2} para os tempos de 2, 5, 12 e 16 dias, respectivamente.

Por limitação da técnica o boro não foi quantificado, desta forma, as medidas serão realizadas novamente em uma técnica analítica que consiga quantificar o boro, proporcionando, assim, estudo mais completo da composição e perfis de liberação. A modelagem dos perfis de liberação se torna peça importante na conclusão de estudo, pois será possível analisar se os íons estão sendo liberados por mecanismos de hidrólise, difusão ou erosão da superfície da matriz vítrea.

Figura 22 - Fluorescência de Raio X para a amostra vítrea contendo 15% de Zn e 1% de Cu

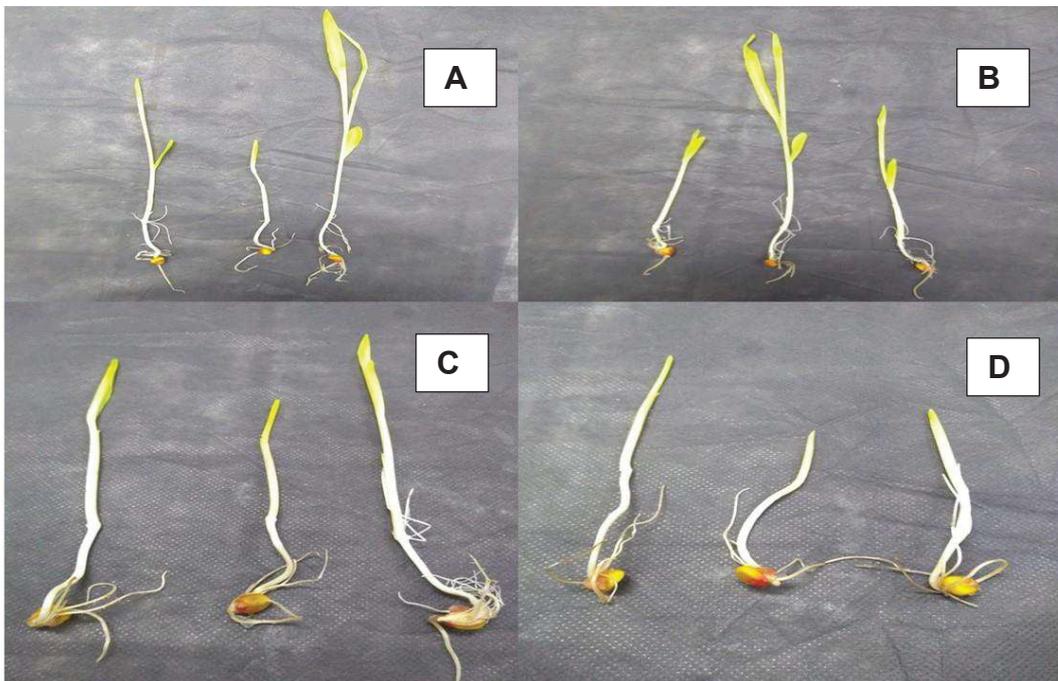


Fonte: (Autor, 2019).

2.3.2 Avaliação do crescimento do milho *in vitro*

A fim de verificar o efeito do uso do *agriglass* no cultivo de milho, realizou-se um primeiro experimento em condições de crescimento *in vitro*. Os tubos de ensaio contendo o meio de cultivo e o fertilizante com 15 % de Zn e 1 % de Cu foram incubados por 15 dias em fotoperíodo de 12 em 12 horas, além de uma temperatura de 28 °C. O crescimento da espécie foi verificado de 5 em 5 dias, por 15 dias (Figura 23).

Figura 23 -Crescimento do milho *in vitro* após 15 dias. A, B, C, D plântulas submetidas a 0, 1, 10, 100 mg/g de *agriglass* respectivamente



Fonte: (Autor, 2019).

Após 15 dias, verificou-se que todos os tubos de ensaio que não continham *agriglass*, obtiveram proliferação de fungos. Portanto, verificou-se uma provável eficiência do fertilizante vítreo como antifúngico.

Além disso, após o período destinado ao crescimento, retirou-se as plantas dos tubos de ensaio e mediu-se o comprimento da parte aérea, o comprimento das raízes e o peso dessas *in natura*, de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1 - Análise do desenvolvimento das plantas de milho híbrido cultivado *in vitro*

Concentração de <i>agriglass</i> (mg/g)	Comprimento médio da planta (cm)	Comprimento médio da raiz (cm)	Peso médio <i>in natura</i> (g)
0	29,37 ± 6,23 a*	8,73 ± 3,61 a	1,61 ± 8,63 a
1	32,17 ± 1,74 a	10,83 ± 4,30 a	1,48 ± 4,50 a
10	21,53 ± 4,04 a	9,13 ± 3,45 a	1,46 ± 6,37 a
100	16,63 ± 5,49 a	10,50 ± 4,06 a	0,96 ± 8,72 a
CV (%)	27,55	10,97	16,92

Fonte: (Autor, 2019).

*De acordo com o teste F, médias seguidas da mesma letra não diferem entre si.

De acordo com o teste de Shapiro-Wilk e o teste de Bartlett a 5 % de significância, os resíduos podem ser considerados normais, e as variâncias podem ser consideradas homogêneas. O teste F mostrou também que as médias para todas as variáveis estudadas não podem ser consideradas diferentes. Além disso, o teste de Tukey mostrou que as concentrações 0 e 100 apresentam um comprimento de planta que não podem ser considerados como diferentes, já as concentrações 1 e 10 possuíram valores que podem ser considerados diferentes dos demais.

Segundo SAVA *et al.*, (2011), os fertilizantes vítreos possuem baixa solubilidade em água, e o meio de cultivo é constituído basicamente desse componente, dificultando desta forma a correta distribuição do adubo às plantas. Verificou-se por exemplo, para as maiores concentrações, 10 e 100 mg/g, a formação de um precipitado no fundo dos tubos de ensaio, comprovando, dessa forma, uma incorreta solubilização.

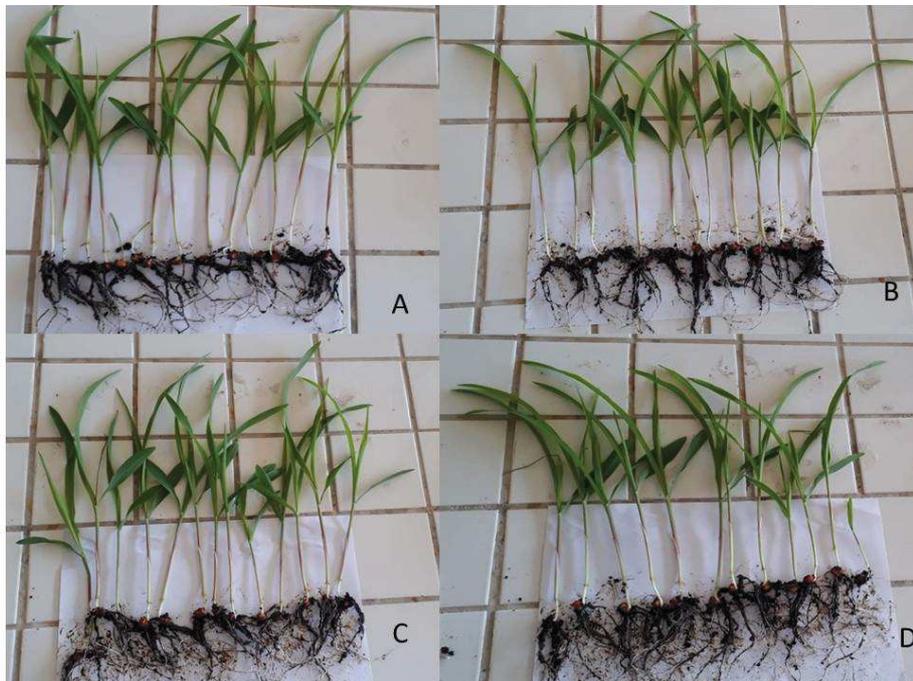
Verificou-se também que as plantas apresentaram uma coloração diferente das plantas de milho convencionais. Isso ocorreu devido a indisponibilidade dos nutrientes a plantas. Segundo a Associação Brasileira das Indústrias de Tecnologia em Nutrição Vegetal (2016) os nutrientes estão envolvidos na formação de clorofila, pigmento

verde que permite às plantas capturar a luz através das folhas para a realização do processo de fotossíntese. Logo, uma planta com deficiência nutricional tem menores níveis de clorofila na folha, expressando cores de tonalidades verde claro ou amareladas.

2.3.3 Avaliação do crescimento do milho *in vivo*

Com o intuito de avaliar o efeito da aplicação do *Agriglass* contendo 15 % de Zn e 1 % de Cu. Após 10 dias retirou-se as plântulas de milho do substrato afim de analisar características agronômicas, de acordo com a Tabela 2. Visualmente, de acordo com a Figura 24, não se observou diferenças significativas, fato corroborado pela análise estatística.

Figura 24 - Plântulas de milho após 10 dias submetidas a diferentes concentrações de *agrighlass*. A, B, C e D: plantas submetidas a 0, 1, 10 e 100 mg de *agrighlass*/g de solo, respectivamente.



Fonte: (Autor, 2019).

Tabela 2 – Análise do desenvolvimento das plantas de milho cultivada no solo

Concentração de <i>agriglass</i> (mg/g)	Comprimento médio da planta (cm)	Comprimento médio da raiz (cm)	Peso médio <i>in natura</i> (g)	Peso seco (g)
0	27,43 ± 9,75 a*	13,66 ± 5,63 a	2,84 ± 1,05 a	0,46 ± 0,17 a
1	28,83 ± 4,56 a	13,87 ± 3,50 a	3,33 ± 1,27 a	0,56 ± 0,20 a
10	28,54 ± 4,87 a	14,77 ± 2,37 a	3,05 ± 0,79 a	0,42 ± 0,11 a
100	27,79 ± 6,38 a	14,21 ± 4,63 a	2,88 ± 0,87 a	0,44 ± 0,09 a
CV (%)	24,3	30,14	33,42	31,69

Fonte: (Autor, 2019).

*De acordo com o teste F, médias seguidas da mesma letra não diferem entre si.

De acordo com o teste de Shapiro-Wilk e o teste de Bartlett a 5 % de significância, os resíduos do comprimento da parte aérea, comprimento da raiz, e peso *in natura* não podem ser considerados normais. Além disso, somente a variância dos resíduos do peso *in natura* pode ser considerada homogêneas. O teste F mostrou também que as médias para todas as variáveis estudadas não podem ser consideradas diferentes.

Analisando a quantidade de macro e micronutrientes disponíveis à planta, observou-se, conforme a Tabela 3 que o Cu está em menor proporção no substrato, uma vez que segundo BRUN, et al., (1988) a quantidade mínima desse é de 30 mg/kg de solo.

Tabela 3 - Concentração de Cu disponível as plântulas de milho submetidas a diferentes concentrações de *agriglass*

Concentração da amostra vítrea (mg/g de solo)	Concentração de Cu na amostra vítrea (mg/kg de solo)
0	0
1	0,02463

10	0,24630
100	2,46305

Fonte: (Autor, 2019).

Segundo PRIMO et al., (2015), os sintomas em relação a deficiência de Cu não são facilmente identificados. Geralmente promovem um menor crescimento da planta, com ausência de sintomatologias. Observou-se realmente o menor crescimento, porém de forma praticamente constante entre todos os tratamentos. Isso se deve ao substrato utilizado na plantação das sementes, o qual possuía húmus de minhoca, composto altamente nutritivo, de acordo com a Tabela 4, casca de arroz, podas de árvore e calcário.

Tabela 4 - Concentração de macro e micronutrientes presentes no húmus de minhoca

Composto	Concentração (kg/ tonelada de húmus)
N	15
P	13
K	17
Ca	14
Mg	5

Fonte: (RICCI, 1996).

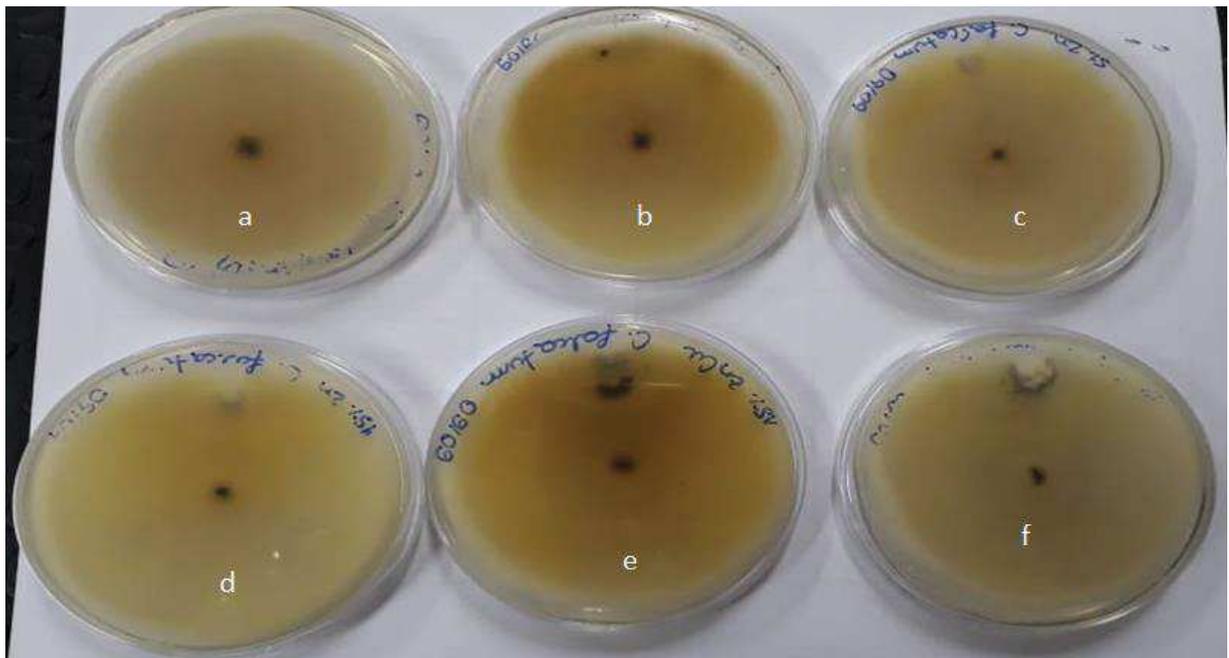
Na cultura do milho, a extração de N, P, K, Mg, e Ca aumenta linearmente com aumento na produção, sendo a maior exigência em relação ao N e K, seguindo-se por Mg, Ca e P (COELHO; FRANÇA, 1995). Ou seja, compostos que estão em grande parte no substrato utilizado, e dessa forma, o micronutriente Cu, se torna menos importante, o que seria diferente caso se utilizasse outro substrato não tratado com nutrientes, ou seja, a realidade da maioria dos solos brasileiros.

2.3.4 Teste antifúngico

Acompanhou-se a inibição do crescimento de dois fungos fitopatogênicos, sendo que foram realizadas medições para o *Thielaviopsis paradoxa* durante quatro dias, enquanto que para o *Colletotrichum falcatum* durante seis dias. Verificou-se que

o *agriglass* não gerou o mesmo efeito antifúngico para ambas espécies, uma vez que foi eficaz contra o *T. paradoxa*, ou seja, gerou halo de inibição, e ineficaz para o *C. falcatum*, o qual recobriu toda a amostra de fertilizante inserida na placa de Petri, de acordo com a Figura 25.

Figura 25-Halos de crescimento do *Colletotrichum falcatum* gerados em contato com o *agriglass* contendo diferentes concentrações de Zn. Sendo, a, b, c, d, e, f, placas de Petri como controle, contendo 0% de Zn, 5% de Zn, 15% de Zn, 15% de Zn e 1% de Cu, e 25% de Zn respectivamente



Fonte: (Autor, 2019).

Não há relatos na literatura sobre a toxicidade dos nutrientes P, K, B, Zn e Cu, componentes do *agriglass*, frente ao fungo *Colletotrichum falcatum*. O antifúngico mais utilizado para deter patogenias geradas por esse, possui como ingrediente ativo o composto piraclostrobina, que possui em sua formulação o macronutriente N, e micronutriente Cl (ANVISA, 2016).

Para o fungo *Thielaviopsis paradoxa*, houve a geração de halos de inibição de diferentes diâmetros, os quais podem ser observados na Tabela 5.

Tabela 5 -Diâmetro dos halos de inibição gerados pelo fungo *Thielaviopsis paradoxa* por diferentes composições do *agriglass*

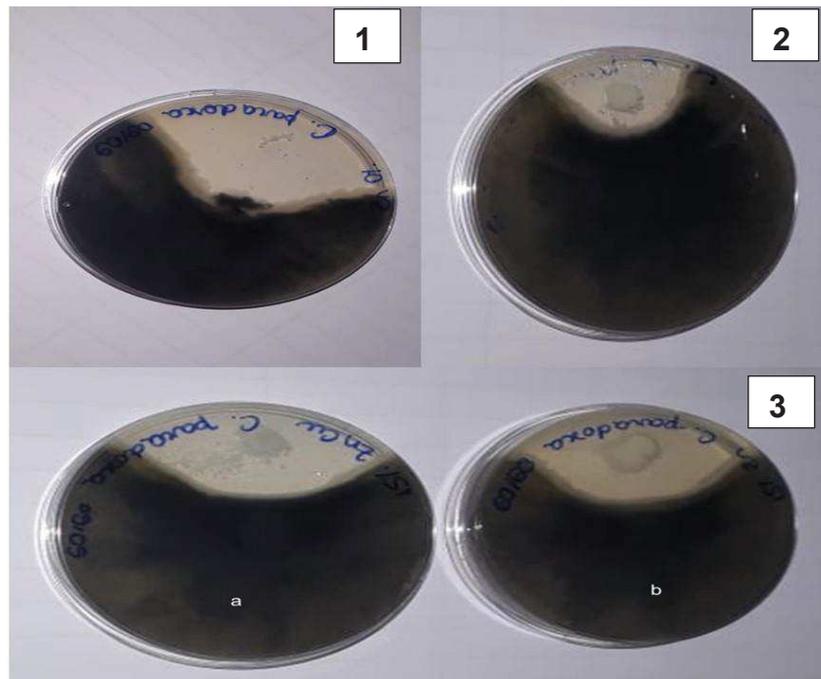
Composição (%)	Diâmetro do halo de inibição (cm)
0 % de Zn e Cu	2
5 % de Zn e 0 % de Cu	1
15 % de Zn e 0 % de Cu	1,5

15 % de Zn e 1 % de Cu	1,5
25 % de Zn e 0 % de Cu	0,9

Fonte: (Autor, 2019).

Observa-se pela tabela, que a composição 0 % de Zn e 0 % de Cu, Figura 26 (1), foi o que se mostrou mais eficaz na inibição do crescimento do microrganismo, enquanto que a composição 25 % de Zn e 0 % de Cu, Figura 26 (2), se mostrou a mais ineficaz. Além disso, não se obteve diferença no halo de inibição quando se adicionou 1 % de Cu, na mistura que já continha 15 % de Zn, Figura 26 (a, b), o que não era esperado, pois segundo RESENDE (2002), o Cu é uma substância extremamente tóxica para as células dos microrganismos.

Figura 26 - *Thielaviopsis paradoxa* submetido ao *agriglass*. Sendo 1, 2 e 3, placas de Petri contendo 0% de Zn e 0% de Cu, 25% de Zn e 0% de Cu, 15% de Zn e 0% de Cu (a) e 15% de Zn e 1% de Cu (b)



Fonte: (Autor, 2019).

Antifúngicos que contêm Cu em sua composição têm seu mecanismo de ação considerado como multissítios (ZACARIAS, 2018). Fungicidas multissítios interferem em vários locais metabólicos do fungo provocando um colapso interno e posterior morte do patógeno (MCGRATH *et al.*, 2014). No entanto, quando se fala do *agriglass*, deve-se ressaltar que há a liberação de outros componentes, como por exemplo, o P.

O P é um componente indispensável no metabolismo de microrganismos (MCDOWELL, 1992). A maioria dos fungos apresentam potencial de solubilização de fosfatos, contribuindo para uma maior captação desse e conseqüentemente maior crescimento (COUTINHO; FELIX; YANO-MELO, 2012). Portanto, acredita-se que no experimento, a liberação do P foi maior que a do Cu, como demonstrado pela análise XRF, promovendo uma maior eficiência metabólica, e menor atividade antifúngica.

Além disso, o K manifesta atividade antifúngica por indução de resistência sistêmica, devido ao sequestro de cálcio, o qual afeta as membranas e interrompe a atividade celular (AMTMANN; TROUFFLARD; ARMENGAUD, 2008). Sais de fosfato e potássio inibem o crescimento micelial de alguns fungos fitopatogênicos, a partir do colapso e má formação dos conídios (BLACHINSKI, 1996). JABNOUN-KHIAREDDINE *et al.* (2016), mostraram que o componente K foi altamente eficaz contra diversos patógenos que costumam causar doenças em espécies de tomateiros. Isso explica o porquê do *Agriglass* ter sido mais eficiente na concentração 0% Zn e 0% Cu, do que nas demais concentrações. Segundo o estudo de liberação do fertilizante vítreo, a concentração em questão libera nutrientes mais rapidamente que os demais, entre eles o K. Ou seja, na placa de Petri que continha o fertilizante 0% Zn e 0% Cu, houve ao final de três dias maior taxa de liberação do componente antifúngico e por conseqüência maior inibição do crescimento do microrganismo.

3. CONCLUSÃO

Com base no exposto, conclui-se que o *Agriglass* possui potencial de aplicabilidade na agricultura, uma vez que os seus nutrientes são liberados continuamente, pode favorecer o crescimento de espécies, e ser eficaz na redução de microrganismos patogênicos.

Verificou-se a partir de testes de caracterização, que a formulação contendo 15 % de Zn e 1 % de Cu é eficaz na liberação dos nutrientes e pode ser ajustada sua composição para ser utilizado de forma controlada, evitando dessa forma, perdas de nutrientes para o ambiente.

Em relação aos testes com o milho, observou-se que a análise *in vitro* não foi muito interessante, pois o fertilizante possui uma solubilidade controlada, fazendo com que os nutrientes ficassem precipitados na parte inferior do tubo de ensaio, e dessa forma não fossem liberados eficientemente para o meio de cultivo e conseqüentemente para as plantas. Já para a análise no solo, no tempo analisado não foi verificado diferenças significativas entre os tratamentos.

Quanto ao poder antifúngico do *Agriglass*, verificou-se que esse não foi eficaz contra o fungo *Colletotrichum falcatum*, diferente da ação contra o *Thielaviopsis paradoxa*. A formulação que garantiu maior controle microbiológico foi a que continha 0 % de Zn e 0 % de Cu, concluindo dessa forma, que o fosfato dipotássico proporcionou um controle do crescimento do fungo fitopatogênico.

Portanto, o fertilizante de matriz vítrea, frente a todos os benefícios já citados poderia ser produzido industrialmente, utilizando tecnologias viáveis e ser aplicado a nível de campo, uma vez que atende todas as características propostas pela legislação em relação a sua caracterização, além de promover benefícios a espécie vegetal, e acarretar em menores danos ao meio ambiente.

4. PERSPECTIVAS FUTURAS

O presente trabalho tem várias perspectivas futuras. Inicialmente, deve-se realizar a análise de granulometria da amostra vítrea contendo 15% de Zn e 1% de Cu, a fim de verificar se essa influencia positivamente na liberação controlada dos nutrientes.

Além disso, é importante realizar um estudo da cinética de liberação com um Plasma Indutivamente Acoplado (ICP), a fim de verificar como os nutrientes do *Agriglass* são liberados ao solo com o tempo, assim como definir o modelo de liberação desse, ou seja, se esse ocorre por difusão, relaxamento, erosão, entre outros.

Sabe-se que o conjunto NPK é o mais requerido pelas culturas. Logo, para trabalhos futuros, deve-se pensar em incorporar o N na matriz vítrea. No entanto, esse é altamente volátil e solúvel, e dessa forma precisa-se pensar em alternativas de revestimentos para reduzir essa higroscopicidade, podendo utilizar industrialmente, um leito fluidizado.

É interessante, analisar as características agronômicas de espécies cultivadas diretamente no solo tratado com o fertilizante vítreo e em ambientes abertos, a fim de promover uma maior semelhança com o sistema agrícola de manejo, além de aumentar o tempo de análise.

Outro estudo importante a ser realizado, é em relação ao poder antimicrobiano da matriz vítrea. Durante o trabalho verificou-se que essa é eficaz contra um microrganismo causador de patogenia em cana de açúcar, cabe ainda, analisar a eficiência desse frente a microrganismos causadores de doenças nas culturas de milho e soja.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKERMAN, M. **Indústria do vidro**. Fundação BNDES. Ribeirão Preto. 2014. 71p.

ALCARDE, C.J.; GUIDOLIN, A.J.; LOPES, S.A. **Os adubos e a eficiência das adubações**. Boletim técnico N° 3. ANDA- Associação Nacional para Difusão de Adubos. São Paulo, 1998.

ALCARDE, J.C.; MALAVOLTA, E.; BORGES, A.L.; MUNIZ, A.S.; VELOSO, C.A.; FABRÍCIO, I.; VEGAS, J.M. **Avaliação da higroscopicidade de fertilizantes e corretivos**. Scientia agrícola, v.49, n.1, p.137-144, 1992.

ALLOWAY, J.B. **Zinc in soils and crop nutrition**. International Zinc Association, 2 ed., Paris, 2008.

ALMEIDA, M.J.F. **Obtenção de vidros fosfatos contendo ferro por meio do aquecimento em forno microondas**. Dissertação (Mestrado em ciências na área de tecnologia nuclear). Instituto de pesquisas energéticas e nucleares. São Paulo. 2006.

AMTMANN, A.; TROUFFLARD, S.; ARMENGAUD, P. **The effect of potassium nutrition on pest and disease resistance in plants**. *Physiol. Plant.* P. 682-691. 2008.

ANVISA. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Consulta pública de 07 de junho de 2016. **P46- PIRACLOSTROBINA**. Brasília, 2016.

ARAÚJO, P.F.C.; NICOLELLA, A. C. **Contribuição da FAPESP ao desenvolvimento da agricultura do estado de São Paulo**. 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE TECNOLOGIA EM NUTRIÇÃO VEGETAL (ABISOLO). **Clorofilômetros detectam demanda de nitrogênio em milho**. Revista Campo e Negócios. 2016.

BATTES, T. B.; TINSDALE, S. L. **The movement of nitrate-nitrogen through columns of coarse textured soil materials**. *Soil Science Society American Procedure*, v.21, 525-528, 1957.

BIELESKI, R.L. **Phosphate pools, phosphate transport, and phosphate availability**. *Annual Review of Plant Physiology*, v.24, 225–252. 1983.

BLACHINSKI, D.; SHTIENBERG, D.; DINOOR, A.; KAFKAFI, U.; SUJKOWSKI, L. S.; ZITTER, T. A.; FRY, W. E. **Influence of foliar application of nitrogen and potassium on Alternaria diseases in potato, tomato and cotton.** *Phytoparasitica*, p. 281-292. 1996.

BLEVIS, D.G.; LUKASZEWSKI, K.M. **Boron in plant structure and function.** *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, v.49, p.481-500,1998.

BRASIL. **Decreto-Lei N° 4959 de 14 de janeiro de 2004.** Diário oficial da República Federativa do Brasil. Brasília, Distrito Federal, 22 de novembro de 2016, seção 1, 44p.

BRASIL. **Princípios básicos para formulação e mistura de fertilizantes.** Boletim técnico N° 89, p. 1-46. Universidade Federal de Lavras. Lavras, Minas Gerais, 2012.

BROADLEY, M.R.; WHITE, P.J.; HAMMOND, J.P.; ZELKO, I.; LUX, A. **Zinc in plants.** *New Phytologist*, v.173, p.677-702, 2007.

BRUN, L.A., MAILLET, J., RICHARTE, J., HERRMANN, P., REMY, J.C. **Relationships between extractable copper, soil properties and copper uptake by wild plants in vineyard soils.** *Environmental Pollution* 102, 151-161, 1998.

CARTA, D.; QIU, D.; GUERRY, P.; AHMED, I.; NEEL, A.E.E.; KNOWLES, J.C.; SMITH, E.M.; NEWPORT, J.R. **The effect of composition on the structure of sodium borophosphate glasses.** *Journal of Non-Crystalline Solids*. V. 354, n.31, p. 3671-3677, 2008.

CARVALHO, F. J. P. de C. **Segregação de fertilizantes ensacados em “Big Bag”.** 2001. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

CARVALHO, R.C.J; SOUSA, S.C.; SOUSA, S.C. **Fertilizantes e fertilização.** Cruz das Almas, Bahia. 2005.

CEMPRE. Compromisso Empresarial para Reciclagem, 2011. Disponível em: <http://www.cempre.org.br/>. Acessado em: 21 de novembro de 2019.

COELHO, M.A.; FRANÇA, E.G. **Seja o doutor do seu milho- Nutrição e adubação.** Potafos, Arquivo do agrônomo, 2 ed, 1995, 25p.

COHEN, M.S.; LEPPER, R. **Effects of boron on cell elongation and division in squash roots.** Plant Physiology, v.59, p.884-887, 1977.

COUTINHO, F.P.; FELIX, W.P.; YANO-MELO, A.M. **Solubization of phosphates in vitro by Aspergillus spp. and Penicilium spp.** Ecological Engineering. v.42, p.85-89, 2012.

CÚNEO, F.; AMAYA-FARFAN, J.; CARRARO, F. **Distribuição dos fitatos em farelo de arroz estabilizado e tratado com fitase exógena.** Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 20, n. 1, p. 94-98, 2000.

DOST, K.; TOKUL, O. **Determination of phytic acid in wheat and wheat products by reverse phase high performance liquid chromatography.** Analytica Chimica Acta, v. 558, n. 1/2, p. 22-27, 2006.

DULCEL, J.; VIDEAU, M.; COUZI, M. **Structural study of borophosphate glasses by raman and infrared spectroscopy.** Physical Chemical of glasses. V. 34, n. 5, p. 212-218, 1993.

ELLIOT, S. **Physics of amorphous material.** Longman Science e Tecnology, 1990.

FAQUIN, V. **Nutrição mineral de plantas.** 2005, curso de pós-graduação *Lato sensu* (especialização em Solos e Meio Ambiente), Universidade Federal de Lavras, Lavras.

FERREIRA, E. M.; CRUZ, M.C.P. **Micronutrientes na agricultura.** Piracicaba, 1991. 734 p.

FERREIRA, F.A.S. **Preparação de vidros boratos dos sistemas 50 B₂O₃-15PbO – (35-x) Li₂O- xNa₂O-15PbO-(35-x)LiF-xNaF e determinação do efeito dos alcalinos múltiplos.** Dissertação (mestrado) Instituto de química de São Carlos, Escola de engenharia de São Carlos, Instituto de física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010. 85p.

FINAZZI, A.G.; MARTINS, N.C.; CAPELATO, D.M.; FERREIRA, H.L. **Desenvolvimento de experimento didático de eletrogravimetria de baixo custo utilizando princípios da química verde.** Química nova, v.39, n.1, p. 112-117, 2016.

FRAIGE, K.; CRESPILO, F. N.; REZENDE, M. O. O. **Determinação de zinco em solo utilizando colorimetria.** Química Nova, v.30, n.3, p.588-591, 2007.

GAUCH, H.G.; DUGGER JR., W.M. **The role of boron in the translocation of sucrose.** Plant Physiology.v.28, p.457-466,1953.

GAUTAM, C.; YADAV, A. K.; SINGH, A. K. A. **Review on Infrared Spectroscopy of Borate Glasses with Effects of Different Additives.** International Scholarly Research Network, 2012, 17 p.

GONÇALVES, J. L. de M.; BENEDETTI, V. **Nutrição e fertilização florestal.** Piracicaba: IPEF, pp. 59–78, 2000.

GORDON, P.F.; GREGORY, P. **Organic chemistry in colour.** Berlin, 1987.

GRANT, C.A.; FLATEN, D.N.; TOMASIEWICZ, D.J.; SHEPPARD, S.C. **A importância do fósforo no desenvolvimento inicial da planta.** Informações agrônômicas Potafos. Piracicaba, n.95, p.1-5, 2001.

GUPTA, U.C. **Boron and its role in crop production.** Florida, 1993, 237p.

HAEHNEL, W. **Photosynthetic electron transport in higher plants.** Plant Physiology, v.35, p.659-693, 1984.

HAZRA, G.; DAS, T. **A review on controlled release advanced glassy fertilizers.** Global Journal of Science Frontier Research. V.4, n. 4, 2014. 13p.

INTERNATIONAL PLANT NUTRITION INSTITUTE (IPNI). **Seja o doutor do seu milho.** Informações agrônômicas, n.63, 1993.

JABNOUN-KHIAREDDINE, H.; ABDALLAH, R.; EL-MOHAMEDY, R.; ABDEL-KAREEM, F.; GUEDES-CHAHED, M.; HAJLAOUI, A.; DAAMI-REMADI, M. **Comparative efficacy of potassium salts against soils-borne and air-borne fungi and their ability to suppress tomato wilt and fruit rot.** Journal of Microbial & biochemical technology. v.8, n.2, p.45-55, 2016.

JACKSON, M.L. **Análisis químico de suelos.** 2.ed. Barcelona, Omega, 1970.

JOHNSTON, A.E.; RICHARDS, E.R. **Efectiveness of different precipitated phosphate as phosphorous source for plants.** Soil use and managemant, v. 19, n. 1, p. 45-49, 2003.

JOHNSTON, A.E.; STEÉN, I. **Understand phosphorus and its use in agriculture.** European Fertilizers Manufactures Association, 2000, 40p.

KASAPIS, S.; MITCHELL, J.; ABEYSEKERA, R.; MACNAUGHTAN, W. **Rubber-to-glass transitions in high sugar/biopolymer mixtures.** V.15, n. 6, p. 298-304, 2004.

KLOTH, B. **Aglukon Spezialdunger GmbH: Replyto the request on controlled-release fertilizers.** Personal communication, 1996.

KULAIF, Y. **A nova configuração da indústria de fertilizantes fosfatados no brasil.** CETEM. Rio de Janeiro. 1999.

LANGE, A. **Dinâmica do Potássio no sistema soja-milho em área de alta produtividade em Sorriso-MT.** Universidade Federal do Mato Grosso, 2013.

LAPIDO-LOUREIRO, F.E.; MELAMED, R.; FIGUEIREDO NETO, E.J. **Fertilizantes, agroindústria e sustentabilidade.** Rio de Janeiro, 2008, 880 p.

LENOBLE, M.E.; BLEVINS, D.G.; MILES, R.J. **Boro extra mantém crescimento radicular sob condições de alumínio tóxicos.** Informações Agronômicas, n.92, p.3-4, 2000.

LESPCH, F.I. **Formação e conservação dos solos.** 2 ed. São Paulo, 2010, 216p.

LIMA, C.V.; LIMA, R.M.; MELO, F.V. **O solo no meio ambiente.** Curitiba, 2007, 141p.

LOPES, C. M.; LOBO, J. M. S.; COSTA, P. **Formas farmacêuticas de liberação modificada: polímeros hidrofílicos.** Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas, v. 41, p. 143-154, 2005.

LORDKAEW, S.; DELL, B.; JAMJOD, S.; RERKASEM, B. **Boron deficiency in maize.** Plant Soil, 2010, 15p.

LUKE B.; FLETCHER, J. J.; WITCHER, N. T.; SIGNO, T. R.; RICHARD, K. B.; REBECA M. V.; ROBERTO O.; DENISE M. K. **Femtosecond laser writing of**

waveguides in zinc phosphate glasses. V.1, n.5, p. 845-855, 2011.

MALAVOLTA, E. **Elementos de nutrição de plantas**. Agronômica Ceres, São Paulo, 1980, 251p.

MALAVOLTA, E. **Manual de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Agronômica Ceres, 2006. 638p.

MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants**. Londres, 1995, 889p.

MCDOWELL, L.R. **Minerals in Animal and Human Nutrition**. Ed. L.r. McDowell. Academic Press, p.27-77. 1992.

MCGRATH, M.T. **What are fungicides?** The plant health instructor, 2004.

MENGEL, K.; KIRKYB, E.A. **Principles of plant nutrition**. Potash Institute, 1987, 687p.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **Adubação e correção do solo: procedimentos a serem adotados em função dos resultados da análise do solo**. Circular técnico 63. Campina Grande, Paraíba. 2002.

MOMENI, A.; FILIAGGI, J. M. **Shyntesis and characterization of different chain length sodium polyphosphates**. Journal of Non-Crystalline Solids. V. 382, p. 11-127. 2013.

OLIVER, S.; BARBER, S.A. **Mechanisms for the movement of Mn, Fe, B, Cu, Zn, Al and Sr from the soil to the soil to the surface of soybean roots**. Soil Science Society of American Proceedings, Madison, v.30, p.468-470, 1966.

OUIS, A. M.; ABD-ELADL, M.; ABOU-BARKER, N.H. **Evaluation of Agriglass as an environment friendly slow release fertilizer**. V.10, n. 2, p. 293-299, 2018.

PERSSON, D.P.; HANSEN, T.H.; LAURSEN, K.H.; SCHOJOERRING, J.K.; HUSTED, S. **Simultaneous iron, zinc, sulfur, and phosphorous, speciation analysis of barley grain tissues using SEC-ICP-MS**. Metallomics, v.1, p. 418-426, 2009.

PRIMO, C.D.; MENEZES, C.S.R.; SAMPAIO, B.S.V.E. **Micronutrientes no sistema solo-planta: Sintomas de deficiência e toxidez**, 2015, 70p.

R Core Team. **R: A language and environment for statistical computing**. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. 2015.

RAVINDRAN, V.; RAVINDRAN, G.; SILVALOGAN, S. **Total and phytate phosphorus contents of various foods and feedstuffs of plant origin**. Food Chemistry, v. 50, n. 2, p. 133-136, 1994.

REETZ, H.F. **Fertilizantes e seu uso eficiente**. Associação Nacional para Difusão de Adubos (ANDA). São Paulo, Brasil, 2017.

RICCI, M. S. F. **Manual de vermicompostagem**. Porto Velho, RO: Embrapa CPAF-Rondônia, 1996, 23p.

RITCHEY, K.D. **O potássio nos Oxissolos e Ultissolos dos trópicos úmidos**. Piracicaba: Instituto Internacional da Potassa, 1982. 69p. (Boletim Técnico, 7).

ROPP, R. C. **Inorganic polymeric glasses, studies in inorganic chemistry**. Amsterdam: Elsevier, 1992. v. 15. p. 317.

SAMUNEVA, B.; BOZADJIEV, P.; DJAMBASKI, P.; RANGELOVA, N. **Borate agriglass: synthesis and application**. Glass technology, v. 41, n. 6, p. 206-208, 2000.

SANTOS, C. A. R. **Carvão (*Sporisorium scitamineum*) e podridão-abacaxi (*Ceratocystis paradoxa*) em cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*): uma revisão**. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em ciências biológicas). Instituto de Biociências. Universidade Estadual de São Paulo. 2013.

SAUCHELLI, V. **Chemistry and technology of fertilizers**. Nova Iorque, Reinhold, 1960. 692p.

SAVA B.A., BOROICA, L., SAVA, M., ELISA M., VASILIU, I.C., NASTASE, F., NASTASE, C., MEDIANU, R. **Potassium Phosphate glasses used as agro-fertilizers with controlled solubility**. Journal of optoelectronics and advanced materials. v.13, n. 11-12, p. 1534-1541. Novembro, 2011.

SCARINCI, G.; BRUSATIN, G.; BARBIERI, L.; CORRADI, A.; LANCELLOTTI, I.; COLOMBO, P.; HREGLICH, S.; DALL'IGNA, R. **Vitrification of industrial and natural wastes with production of glass fibers.** Journal of the European Ceramic Society, v. 20, p. 2485-2490, 2000.

SENGIK, E.S. **Os macronutrientes e micronutrientes da planta.** Maringá, 2003, 22p.

SHREVE, R.N.; BRINK Jr., J.A. **Indústrias de Vidro. Indústria de Processos Químicos.** Instituto de Química da UFRJ. 4 ed., Editora Guanabara, p.160-175. 1977.

SIMÕES, J.L. **Estudo da aplicação de resíduo de vidro laminado na produção de concreto.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória. 2013.

SHKROB, I. A.; TADJIKOV, B. M.; TRIFUNAC, A. D. **Magnetic resonance studies on radiation – induced point defects in mixed oxide glasses. I spin centers in B₂O₃ and alkali borate glasses.** Journal of Non-Crystalline Solids, St. Peterburg, v. 262, n. 13, p. 6–34, 2000.

SKOOG, F. **Relationships between zinc and auxin in the growth of higher plants.** American Journal of Botany, v.27, p.939- 951,1940.

SPARKS, D.L. **Bioavailability of soil potassium.** In: SUMNER, M.E. (Ed). Handbok of soil Science. Boca Raton: CRC Press, 2000. p.38-52.

STAFF, H. **Hidroponia.** 2. ed. Cuiabá: Sebrae/MT, 1998. 86 p.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia e desenvolvimento vegetal.** Porto Alegre, 6 ed., 2017, 888p.

TAMAYO, A.; TORRE, R.; RUIZ, O.; LOZANO, P.; MAZO, A. M.; RUBIO, J. **Application of a glass fertilizer in sustainable tomato plants crop.** 2018.

TAVEIRA, J.A.M. **O manejo de substratos na produção de hortaliças e flores.** Seminário Internacional de Cultivo Protegido em Hortaliças e Flores. p.1-10, Holambra, 2000.

THULASIRAMUDU, A.; BUDDHUDU, S. **Optical characterization of Mn²⁺ and Co²⁺ ions doped zinc lead borate glasses.** Journal of Quantitative Spectroscopy &

Radiative Transfer, v.102, p.212-227, 2006.

UNESP. **Nutrição de plantas**. 2006, p. 291, disponível em: http://www.nutricaoodeplantas.agr.br/site/downloads/unesp_jaboticabal/apostila_nutricao_planta_fevereiro_06.pdf. Acessado em: 03 de outubro de 2018.

UNIÃO EUROPEIA. **Regulamento Nº 2003/2003 do parlamento europeu**. Jornal oficial da União Europeia. União Europeia, 21 de novembro de 2003, L 304/1.

VAN WAZER, J.R. **Phosphorus and its compounds**, v. 1, Nova Iorque, Interscience, 1958.

VERDONCK, O.; VLEESCHAUWER, D.; BOODT, M. **The influence of the substrate to plant growth**. Acta Horticulturae, Wageningen, v. 126, p. 251-258, 1981.

VIECELLI, A.C. **Guia de deficiências nutricionais em plantas**. 2017, pós-graduação (Ciências do solo). Universidade Pontifícia Católica, Toledo.

YAMADA, T. **Deficiências de micronutrientes, ocorrência, detecção e correção: o sucesso da experiência brasileira**. Informações Agronômicas, Piracicaba, n.105, p.1-12, 2004. (Encarte Técnico).

YARA INTERNATIONAL ASA. **From factory to field**. 2015. Disponível em: https://www.yara.com/siteassets/health-safety-and-environment/documents/from_factory_to_field.pdf/. Acessado em: 10 de maio de 2019.

ZACARIAS, S. R. N., **Sensibilidade de duas populações de *Phakopsora pachyrhizi* AOS fungicidas monossítios e multissítios**. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Agrônoma). Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia- Minas Gerais.

ZAMBOLIM, L.; VALE, F.X.R. **Princípios de Fitopatologia**. ABEAS – Curso de Proteção de Plantas – módulo 5. Brasília. 1999.

ZEHIROV, T.G.; GEORGIEV, I.G. **Effect of transient short-term boron deprivation on the growth, nodulation and N₂ -fixation of soybean plants**. Bulgarian Journal of Plant Physiology, v.27, p. 3-14, 2001.