



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE AGRONOMIA
BACHARELADO EM AGRONOMIA

Maria Juliana Simplício de Souza

**RELATÓRIO DE ESTÁGIO SUPERVISIONADO
OBRIGATÓRIO - ESO**

RECIFE - PE
2021



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE AGRONOMIA
BACHARELADO EM AGRONOMIA

Maria Juliana Simplício de Souza

Relatório de Estágio Supervisionado Obrigatório - ESO, apresentado à Coordenação do Curso de Agronomia da UFRPE campus Recife, pela discente Maria Juliana Simplício de Souza, sob orientação da Professora Dra. Ralini Ferreira de Melo. O ESO foi realizado no Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento - MAPA no Laboratório Federal de Defesa Agropecuária em Pernambuco - LFDA-PE, sob a supervisão do Dr. Lindomário Barros de Oliveira, como parte dos requisitos avaliativos para conclusão do curso de graduação.

RECIFE - PE
2021



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE AGRONOMIA
BACHARELADO EM AGRONOMIA

AVALIAÇÃO DO ESTÁGIO SUPERVISIONADO OBRIGATÓRIO:

NOTA: 9,0

Discente

Maria Juliana Simplício de Souza
Graduanda em Agronomia - UFRPE

Orientador

Dr^a Ralini Ferreira de Melo
Professora - UFRPE

Supervisor

Dr. Lindomário Barros de Oliveira
LFDA-PE

RECIFE - PE
2021

“Você me leva ao deserto pra falar de amor
Me deixa passar pelo vale pra mostrar que está comigo
Me põe no meio da tempestade, pinta um arco-íris
Pra me dizer no fim
Que a tua fidelidade não acabou.”

Ministério Zoe

AGRADECIMENTOS

Aba, nesse momento eu quero te agradecer por todo amor, cuidado, misericórdia e graça derramada sobre minha vida. Te agradeço porque tu és o meu YAHWEH, Aquele que supre todas as minhas necessidades mesmo quando não sou merecedora, porque eu sei que nunca o sou! Te agradeço Paizão, porque tu és o meu TUDO, tu és o ar que eu respiro e sem ti eu não sou nada, tendo em vista que tudo o que tenho, tudo o que sou, tudo o que eu vier a ser, vem única e exclusivamente de Ti Pai, Tu és o meu Amado e eu sou Tua! Eis-me aqui Senhor, envia-me a mim e que através dessa profissão linda que o Senhor me concedeu, eu possa abençoar outras muitas vidas e expandir o Teu amor!

Deus eu te agradeço pela vida da minha mãe (Maria José), que sempre esteve trabalhando para que nunca me faltasse nada e sempre me ensinou os Teus caminhos. Agradeço pela vida do meu pai (José Carlos), que sempre foi incentivador, vendo em mim qualidades que eu mesma não conseguia enxergar. Te agradeço pela vida da minha filha (Maria Júlia), que sempre esteve ao meu lado, me ajudando, me acompanhando em muitas aulas, sendo a mascote da turma e nunca impediu que eu assistisse a uma aula e que sempre foi o motivo de apesar de muitas lágrimas, eu sempre buscar forças em Ti Senhor e não desistir.

Jesus, eu te agradeço pela vida da minha avó Terezinha e minha Tia Nildete, obrigada Senhor por tuas filhas sempre estarem dispostas a ajudar e socorrer essa tua serva aqui e te peço uma benção especial sobre a vida dessas duas mulheres sensacionais que tenho o privilégio de ter na minha vida e na minha família.

Paizão, quero te agradecer pela Universidade Federal Rural de Pernambuco e todos os professores pelos quais eu passei, pois sem eles, minha formação não seria possível, Te agradeço pelo Pet Agronomia, na pessoa do professor Dr. Mateus Rosas Filho, por sua tutela e pelo crescimento que o grupo me proporcionou.

Aba eu te agradeço pelas vidas da Professora Dr^a Ralini Ferreira de Melo, pela confiança e apoio e pelo Dr. Lindomário Barros de Oliveira (ele o jovem e eu a senhora), por todo ensinamento e paciência, foi uma honra poder trabalhar com o senhor jovem e receber tantas instruções e risadas, agradeço também a todos do LFDA-PE que me receberam com tanto amor.

Senhor, nesse momento eu te agradeço pela vida dos meus amigos que sempre estiveram ao meu lado e te peço uma benção especial na vida de cada um deles. A Edcleyton, por todas as madrugadas em claro me ensinando cálculo, sem você não teria sido possível, pelo presente lindo que você me deu (aquele lá, você sabe qual) e por todas as dicas e parcerias. A minha grande amiga, presente do Aba, Raquel Maria (para sempre minha Rachel), por sempre estar presente, me ouvir, me ensinar, com toda paciência, obrigada Deus por tê-la em minha vida. A Juliete Almeida (eternamente minha amiga de apartamento/casa, minha filha mais velha), obrigada amor por todo companheirismo. A Daniele Maria (Danny Crys, Danny Danny), sem você e sem seu coração voluntário, ensinável e amável, esse estágio teria sido muito mais difícil de ser executado, obrigada por enxergar em mim todas as coisas que eu mesma não consigo enxergar, por sempre estar ao meu lado e não medir esforços para me ajudar, por todas as orações e sacrifícios, louvo a Deus por sua vida!

Aba, quero te agradecer por todas as pessoas citadas e não citadas, que direta ou indiretamente foram usadas por ti e contribuíram para que eu chegasse até aqui! Obrigada por Teu amor, Teu favor e por seres um Deus especialista em impossíveis e que cuida de cada detalhe, obrigada porque hoje eu sei que sou aquilo que Tu pensas ao meu respeito e não aquilo que eu ou que as outras pessoas pensam! E obrigada porque em Ti, eu sou mais que vencedora!

Pois Teu é o reino, o poder, a honra e a glória para todo sempre, Amém, Amém, Amém!

Muito obrigada ABA!

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	8
ANÁLISES REALIZADAS NO LABORATÓRIO.....	9
1.FÓSFORO SOLÚVEL EM CITRATO NEUTRO DE AMÔNIO MAIS ÁGUA	9
1.1 Método gravimétrico do Quimociac	9
1.1.1. Princípio e aplicação	9
1.1.2. Extração.....	9
1.1.3. Determinação e cálculo.....	10
2. EXTRATO HÚMICO TOTAL (EHT), ÁCIDOS HÚMICOS E ÁCIDOS	10
FÚLVICOS – Método volumétrico do dicromato de potássio.....	10
2.1. Princípio e aplicação	11
2.1.1 Extração.....	11
2.1.2 Determinação do teor de carbono orgânico total nas frações.....	12
2.1.3. Cálculos	13
3. CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIONS (CTC).....	13
3.1. Princípio e aplicação	13
3.1.1. Extração.....	13
3.1.2. Determinação e cálculo.....	14
3.1.3. Cálculo da relação CTC/C.....	15
3.1.4. Cálculo da relação C/N	15
4.CÁLCIO E MAGNÉSIO - Método espectrométrico por absorção atômica.....	15
4.1. Princípio e aplicação	16
4.1.2. Extração - Para materiais inorgânicos, exceto fritas (FTE's)	16
4.1.3. Determinação e cálculo de Cálcio	16
4.1.4. Determinação e cálculo de Magnésio.....	17
5. MICRONUTRIENTES – B, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Zn	18
5.1. Princípio e aplicação	18
5.1.2. Extração.....	18
6.Contaminantes - Cd, Cr, Pb, Ni	19
6.1. Princípio e aplicação	19
6.1.2. Extração.....	19
CONCLUSÃO	20
BIBLIOGRAFIA.....	21

INTRODUÇÃO

O Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) foi criado no dia 28 de julho de 1860, como Secretaria de Estado dos Negócios de Agricultura, Comércio e Obras Públicas com o intuito de proteger e estimular a agricultura nacional. Nessa época, o Brasil vivia o ciclo do café (1800-1930), que por mais de 100 anos foi a principal atividade, impulsionando a economia brasileira, sobretudo no que se referia à exportação. O mesmo, possui uma rede de laboratórios credenciados chamado Laboratório Nacional Agropecuário (LANAGRO) para análise e fiscalização de uma gama de produtos relacionados a agricultura, tais como: fertilizantes, corretivos, inoculantes, sementes e mudas, produtos de origem vegetal e animal, bebidas, vinhos e vinagres, agrotóxicos e afins, entre outros (MAPA, 2021).

Devido ao crescimento populacional e a necessidade de atender a demanda por alimentos, um componente se destaca como fundamental: os fertilizantes. O Brasil, conhecido como “celeiro do mundo” dada a sua extensão territorial e ao fato da agricultura ser umas das principais atividades naturais do país, é o quarto maior consumidor de fertilizantes no ranking mundial, perdendo apenas para China, Índia e EUA. Dentre os fertilizantes mais consumidos, temos: 60% de nitrogênio, 20% de fósforo e 20% de potássio (FERTILIZAR, 2021).

Desta forma, surge a necessidade de fiscalização dos produtos produzidos e da metodologia de análises físicas e físico-químicas de fertilizantes e corretivos legitimados nos controles oficiais dos principais insumos agrícolas consumidos no país. De acordo com o MAPA, fertilizantes são “substâncias minerais ou orgânicas, naturais ou sintéticas, fornecedoras de um ou mais nutrientes das plantas”(BRASIL, 2004).

Devido o processo de exportação de nutrientes do solo, através das plantas, perdas por lixiviação ou gasosas, os fertilizantes são usados na agricultura para suprir e/ou complementar a demanda por esses nutrientes, ciclo após ciclo, para garantir uniformidade e produtividades economicamente viáveis, além de melhorar as condições não favoráveis, manter a qualidade do solo para produção de culturas ou recuperação dos mesmos (LOUREIRO, MELAMED, FIGUEIRA NETO, 2009).

Tendo em vista toda a importância dos fertilizantes e a necessidade de fiscalização, o Ministério de Agricultura, desde 1983, vem apresentando métodos oficiais para o controle de qualidade desses insumos. Esses métodos foram atualizados em 2007 e oficializados pela Instrução Normativa SDA nº 28, de 27 de junho de 2007 e posteriormente, pela Instrução Normativa SDA nº 03, de 26 de janeiro de 2015. Este trabalho representa a segunda revisão, ampliação e atualização do Manual de Métodos apresentado pela IN SDA nº 28/2007 (MAPA, 2017).

O estágio supervisionado obrigatório proporcionou vivência nas atividades laboratoriais relacionadas a análises de fertilizantes, onde tive a oportunidade de colocar em práticas alguns dos assuntos estudados na graduação e ainda complementar esses estudos, contribuindo para o crescimento profissional como

Engenheira Agrônoma e abrindo minha visão para mais ramos em que o profissional de agronomia pode atuar.

ANÁLISES REALIZADAS NO LABORATÓRIO

1.FÓSFORO SOLÚVEL EM CITRATO NEUTRO DE AMÔNIO MAIS ÁGUA

O fósforo é o segundo elemento mais limitante para produção agrícola, perdendo apenas para o nitrogênio e apresenta baixa disponibilidade em condições naturais, devido a sua fixação à óxidos de ferro e alumínio (NOVAIS et al., 2007). O mesmo apresenta papel fundamental no metabolismo da planta, tendo em vista que o elemento é participante direto na molécula mais utilizada pela mesma como fonte de energia (ATP - adenosina trifosfato), além de estar presente no DNA e ser elemento principal para obtenção de produtividades satisfatórias (SANTOS et al., 2017).

1.1 Método gravimétrico do Quimociac

1.1.1. Princípio e aplicação

Fundamenta-se na extração do fósforo com água e citrato neutro de amônio a 65°C, seguida de precipitação do fósforo extraído como fosfomolibdato de quinolina – $(C_9H_7N)_3H_3[PO_4 \cdot 12 MoO_3]$ – filtração, secagem e pesagem desse precipitado. Teor expresso como pentóxido de fósforo (P_2O_5).

1.1.2. Extração

Pesa-se uma massa (G) de 1g da amostra, com precisão de 0,1 mg e em seguida transfere-se para papel de filtro de porosidade média, em seguida o papel é adaptado em um funil e colocado sobre balão volumétrico de 500 mL(Vb). Lava-se com aproximadamente 180 mL de água, em pequenas porções, tendo-se o cuidado de promover a suspensão da amostra para que haja melhor lavagem e de só adicionar nova porção somente após a anterior ter passado completamente. Ao término da lavagem, transfere-se o papel filtro com o resíduo para erlenmeyer de 250-300 mL e lava-se quantitativamente o funil com água, ainda adaptado ao balão volumétrico. Adiciona-se 100 mL de solução de citrato neutro de amônio previamente aquecida a 65 °C, tampa-se e agita-se vigorosamente por alguns minutos. Feito isso, remove-se momentaneamente a tampa do frasco para diminuir a pressão e coloca-se o mesmo, bem fechado no agitador dentro da estufa ou em banho-maria com agitador durante 1 hora, mantendo a temperatura a $65^\circ \pm 5^\circ C$. Ao término de 1 hora, retira-se o frasco

do sistema de agitação, deixando esfriar até temperatura ambiente e transfere-se o conteúdo do erlenmeyer para o balão volumétrico de 500 mL usado anteriormente e que contém o fósforo solúvel em água. Completa-se o volume do balão e agita-se para homogeneização, posteriormente deixa-se em repouso até obter sobrenadante límpido, filtra-se em papel de filtro de porosidade média ou centrifuga-se, podendo ser utilizado papel filtro de porosidade lenta se necessário.

1.1.3. Determinação e cálculo

Para a determinação e cálculo, pipeta-se uma alíquota do extrato obtido no item 1.1.1 (o tamanho da alíquota depende da garantia referente a amostra analisada), que contenha de 10 a 25 mg de P₂O₅, transfere-se para béquer de 400 mL e ajusta-se o volume a 50 mL com água. Acrescenta-se 10 mL de HNO₃ (1+1) e ferve-se suavemente durante 10 minutos. Ajusta-se o volume para aproximadamente 100 mL com água e leva-se a aquecimento até início de fervura. Em seguida adiciona-se 50 mL do reagente “Quimociac” e ferve-se durante 1 minuto, dentro da capela. Após o tempo exigido, deixa-se esfriar até a temperatura ambiente, agitando cuidadosamente de 3 a 4 vezes durante o resfriamento. Alcançado o resfriamento, filtra-se, sob a ação de vácuo, em cadinho de placa porosa, previamente seco a 240 ± 10 °C e pesado, lavar com 5 porções de 25 mL de água, tendo-se o cuidado de adicionar cada porção após a anterior ter passado completamente. Em seguida, leva-se para secar durante 30 minutos a 240 ± 10 °C. Deixa-se esfriar em dessecador por 30 minutos e pesa-se.

Ao final do esfriamento, calcula-se o percentual em massa de fósforo solúvel em água mais o solúvel em solução neutra de citrato de amônio da amostra, expresso como P₂O₅:

$$P2O5(\%m/m) = 1603,5 \frac{mp}{AG}$$

onde:

mp = massa do precipitado, em gramas.

A = volume da alíquota do extrato tomada para a determinação, em mL.

G = massa inicial da amostra, em gramas.

2. EXTRATO HÚMICO TOTAL (EHT), ÁCIDOS HÚMICOS E ÁCIDOS

FÚLVICOS – Método volumétrico do dicromato de potássio

Segundo Scharlemann et al. (2014), nos ecossistemas terrestres, o solo é um dos mais importantes reservatórios de carbono e a determinação do teor desse carbono orgânico é de fundamental importância, tendo em vista que ele atua de forma direta influenciando os atributos físicos, químicos e biológicos do solo e sendo

indicador de qualidade do solo, mostrando se o manejo do mesmo está sendo feito de forma eficiente, ou se está sendo promotor de processos erosivos.

No país, diversas técnicas e/ou métodos de análise de carbono orgânico (CO) são utilizados, dentre eles, o mais utilizado é o Walkley-Black (1934), que consiste na redução do dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) por compostos de carbono e posterior determinação do $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ por meio da titulação pela oxirredução com o Fe^{2+} (MENDONÇA & MATOS, 2017).

2.1. Princípio e aplicação

O termo substâncias húmicas se aplica a um conjunto de substâncias orgânicas passíveis de serem extraídas por uma solução alcalina diluída. Em função da solubilidade em meio ácido (pH 1), as substâncias húmicas podem ser separadas em duas frações, uma solúvel (ácidos fúlvicos) e outra insolúvel (ácidos húmicos), que precipita e pode ser redissolvida em solução alcalina. As amostras são submetidas a extração alcalina para obter o extrato húmico total e, posteriormente, se precipitam neste extrato os ácidos húmicos a pH 1, restando em solução os ácidos fúlvicos. Na sequência, tanto para o extrato húmico total (EHT) como para os ácidos húmicos (AH's) e os ácidos fúlvicos (AF's), se determina o conteúdo de carbono orgânico total, por oxidação química com dicromato. Aplicável aos fertilizantes orgânicos sólidos e fluidos, para aplicação no solo, com conteúdo especificado em EHT, AH e AF. Para os fertilizantes sólidos os resultados são referidos às amostras em base seca.

2.1.1 Extração

A extração para amostra sólida deve-se pesar somente após a amostra ser secada a $65^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ em estufa e moída até passar totalmente em peneira de 0,5 mm de abertura. Para amostra fluida pesar após homogeneização dentro do próprio frasco. Em seguida, pesa-se uma massa (G) da amostra, contendo de 30 a 60 mg de carbono orgânico total provável, transfere-se para tubo de centrifuga de 50 mL, adiciona-se de 20 mL de pirofosfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em NaOH mol L^{-1} . Agita-se manualmente e deixa-se em repouso por 24 horas. Após o tempo determinado, centrifuga-se a 2000 g por 15 minutos, podendo-se utilizar maiores rotações ou maior tempo. Recolhe-se o sobrenadante em tubo de centrifuga de 50 mL e reserva-se. Adiciona-se mais 20 mL de pirofosfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a cada amostra e agita-se manualmente até o desprendimento e suspensão do precipitado. Em seguida deixa-se em repouso por 1 hora, centrifuga-se novamente a 2000 g por 15 minutos (se for necessário utilizar maior rotação ou maior tempo), recolhe-se o sobrenadante junto ao previamente reservado no tubo de centrifuga de 50 mL, obtendo a solução de extrato húmico total (EHT).

2.1.2 Determinação do teor de carbono orgânico total nas frações

Transfere-se uma alíquota de 10 mL da solução de extrato húmico total (EHT) para o frasco de reação – balão de fundo chato ou erlenmeyer, com boca esmerilhada. Adiciona-se 2 ml da solução de $K_2Cr_2O_7$ $0,33 \text{ mol L}^{-1}$, agita-se o frasco para homogeneizar seu conteúdo e colocá-lo em banho de água com gelo. Girando-se o frasco continuamente, em seguida adiciona-se lentamente 16 mL de ácido sulfúrico concentrado puro (ou ácido sulfúrico com Ag_2SO_4 a 10 g L^{-1} , se a amostra contiver íon Cl^- : ver observação a seguir.). Este procedimento em banho de gelo evita uma reação inicial violenta de oxidação por sobreaquecimento. Prepara-se, simultaneamente, uma prova em branco, repetindo-se o procedimento anterior com omissão da adição de amostra.

Observação 1: O íon cloreto (Cl^-) presente em fertilizantes organominerais ou mesmo orgânicos reage com o íon $Cr_2O_7^{2-}$ interferindo no resultado do teor de carbono orgânico total (superestimativa). Para eliminar esta interferência precipita-se o íon cloreto na forma de $AgCl$ usando-se o ácido sulfúrico concentrado contendo Ag_2SO_4 dissolvido. A quantidade adicionada de 16 mL de ácido sulfúrico concentrado com 10 g L^{-1} de Ag_2SO_4 dissolvido é suficiente para precipitar uma massa de até 37 mg de Cl^- . Se houver mais de 37 mg de cloreto provável na massa (G) da amostra deve-se verificar a quantidade de Ag_2SO_4 necessária e pode-se supri-la adicionalmente.

Com o branco preparado, junta-se algumas pérolas de vidro para facilitar a ebulição e leva-se os frascos de reação para o aquecimento sob refluxo, acoplando-os aos condensadores do equipamento.

Observação 2: Dada a lentidão de adicionar o ácido sulfúrico concentrado na amostra, pois o mesmo deve ser adicionado gota a gota, adaptou-se verter o ácido através dos condensadores, já na placa de aquecido, de forma a se economizar tempo e não haver perda através de vapores. Dessa forma, pula-se a etapa referente ao banho-maria em água com gelo.

Quando a ebulição se iniciar, diminui-se o aquecimento sem interromper a mesma e manter por 10 minutos. Após esse período, desliga-se o aquecimento e deixa esfriar antes de desconectar os frascos de reação dos condensadores, o que deve ser feito com muito cuidado. Transfere-se o conteúdo do frasco de reação para um balão volumétrico de 100 mL. Esperar esfriar e avolumar. Toma-se uma alíquota de 20 mL e transfere-se para um erlenmeyer de 250 mL. Em seguida, acrescenta-se 5 mL de solução H_3PO_4 (1+3), 4 gotas de solução de indicador difenilaminasulfonato de bário e água para que o volume total atinja cerca de 50 mL e titula-se com a solução de sulfato ferroso amoniacal SFA $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Simultaneamente, a prova em branco é conduzida, omitindo-se a presença da amostra. Ao final, calcula-se o teor das frações em equivalente a carbono orgânico.

2.1.3. Cálculos

$$\text{Carbono orgânico}(\%m/m) = 15C(Vb-Va) G$$

onde:

C = concentração da solução de SFA padronizada.

Va = volume da solução de SFA gasto na titulação da amostra, em mL.

Vb = volume da solução de SFA gasto na titulação da prova em branco, em mL.

G = massa inicial da amostra, em g.

3. CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIONS (CTC)

A capacidade de reserva e suprimento de nutrientes é aumentada quando existe a possibilidade de acréscimo ou a manutenção da matéria orgânica que já existe no solo, a mesma é a maior contribuinte para a capacidade de troca de cátions nos solos, principalmente os tropicais (SILVA et al., 1994), e à disponibilidade de nutrientes oriundos de processos de ciclagem dos compartimentos orgânicos. Todavia, esse aumento do conteúdo de matéria orgânica através de manejo não ocorre de forma rápida e simples (SÁ et al., 2015; CORBEELS et al., 2016).

O sistema de plantio adotado está relacionado diretamente com o tamponamento, a resiliência e a estabilidade do ambiente de produção, por isso, práticas agrícolas que favorecem o aumento da matéria orgânica têm grande relevância, como uso de palhada em plantio direto e uso de fertilizantes orgânicos e/ou organominerais com teores satisfatórios de carbono. No caso do uso da palhada no plantio direto, além dos benefícios agronômicos, essa estratégia vem sendo relacionada como uma das principais medidas para contrabalançar as emissões de carbono e mitigar o aquecimento global, pois a mesma propicia a restauração do estoque de carbono em solos agrícolas (LAL et al., 2015; MATHEW et al., 2020).

3.1. Princípio e aplicação

A determinação da Capacidade de Troca Catiônica (CTC) em produtos orgânicos se fundamenta, essencialmente, na ocupação dos sítios de troca do material com íons hidrogênio, provenientes de uma solução diluída de ácido clorídrico, eliminação do excesso de ácido, deslocamento dos íons hidrogênio adsorvidos com solução de acetato de cálcio e titulação do ácido acético formado. Aplicável aos fertilizantes orgânicos sólidos.

3.1.1. Extração

A extração ocorre da seguinte forma: Pesa-se uma massa (G) de 2 g do fertilizante orgânico preparado (secado a 65°C e pulverizado), com precisão de 0,1 mg. Acrescenta-se 1 g de carvão ativado, pesado com a mesma precisão, e transferir para erlenmeyer de 250 mL. Acrescenta-se 100 mL de HCl 0,5 mol L⁻¹, medidos em proveta, tampa e agita por 30 minutos no agitador tipo Wagner a 30-40 rpm. Prepara-se o conjunto de filtração a vácuo, colocando sobre a placa do funil de Büchner um disco de papel de filtro de porosidade fina (filtração lenta), de diâmetro suficiente para cobrir o fundo, com excesso de 2-3 mm. Se umedece o papel de filtro para melhor moldá-lo e aplica-se sucção moderada e transferindo-se o conteúdo do erlenmeyer, recebendo o filtrado em kitasato de 1000 mL. Lava-se o retido com porções de água, procedendo a uma nova lavagem só após todo líquido da lavagem anterior ter sido drenado. Em caso de dificuldade na filtração, pelo entupimento dos poros do papel de filtro, pode-se utilizar um funil de Buchner de diâmetro maior, de modo que o retido fique mais espalhado, melhorando a velocidade da filtração. Efetua-se um número de lavagens suficiente para se ter um volume de 350 a 400 mL no kitasato. Terminada a fase das lavagens, troca-se o kitasato utilizado até aqui substituindo por outro de igual capacidade.

3.1.2. Determinação e cálculo

Transfere-se 100 mL da solução de acetato de cálcio 0,5 mol L⁻¹ para béquer de 250 mL. Este volume de solução será distribuído sobre toda superfície do material orgânico retido no funil de Büchner em sucessivas porções de 10 a 15 mL, sob vácuo reduzido, para permitir uma lenta percolação. Uma nova porção de solução de acetato de cálcio só deverá ser adicionada após a porção anterior ter sido drenada para o kitasato. Na sequência, lava-se com porções de água até totalizar um volume de aproximadamente 300 mL no kitasato. Leva-se o kitasato ao sistema de titulação e titula-se com a solução 0,1 mol L⁻¹ de NaOH padronizada, utilizando a solução de fenolftaleína como indicador. Simultaneamente, conduzir prova em branco em duplicata, com o carvão ativado, sem a presença da amostra.

Calcular o valor da CTC, em mmolc kg⁻¹, pela expressão:

$$CTC(\text{mmolc kg}^{-1}) = 1000M(Va - Vb) / G,$$

onde:

Va = volume da solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ gasto na titulação da amostra, em mL.

Vb = volume médio da solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ gasto na titulação das provas em branco, em mL.

G = massa da amostra, em gramas.

M = concentração da solução de NaOH padronizada, em mol L⁻¹.

Observação: As operações de titulação, na padronização da solução de NaOH, na verificação das provas em branco e nas determinações da CTC, podem ser conduzidas verificando-se o ponto final potenciométricamente, utilizando-se um medidor de pH. As soluções serão tituladas com o eletrodo inserido nas mesmas para acompanhamento da elevação do pH e o volume será registrado ao atingir-se o pH 7.

3.1.3. Cálculo da relação CTC/C

A relação CTC/C é dada pela razão numérica entre os valores encontrados para a capacidade de troca catiônica (CTC), em mmolc kg^{-1} , e o carbono orgânico, em porcentagem em massa, ambos referidos à amostra em base seca. A unidade para CTC/C será $\text{mmolc} \cdot 10^{-1} \text{ g de C}$. Esta relação é um parâmetro do grau de maturação e qualidade dos fertilizantes orgânicos.

3.1.4. Cálculo da relação C/N

A relação C/N é calculada pela divisão dos resultados em porcentagem em massa obtidos para o carbono orgânico e o nitrogênio, ambos referidos à amostra em base seca. Assim, o resultado obtido para N na amostra “in natura” precisa ser convertido para base seca (N_s). Aplica-se aos 179 fertilizantes orgânicos mistos, compostos e vermicompostos.

$$N_s = 100N / (100 - U_{65})$$

onde:

N_s : teor de nitrogênio em base seca.

N : teor de nitrogênio na amostra “in natura”.

U_{65} : teor de umidade a 65 °C.

A relação será, portanto, calculada pelo quociente C / N_s .

4. CÁLCIO E MAGNÉSIO - Método espectrométrico por absorção atômica

O cálcio e o magnésio são elementos essenciais para o desenvolvimento da planta e estão diretamente relacionados a correção do solo e em doses recomendáveis, somado ao avanço do melhoramento genético de plantas, estão incluídos no manejo integrado, com o monitoramento e o manejo fitossanitário, controle de plantas daninhas, irrigação, colheita, armazenamento e comercialização (BALDOTTO et al., 2015). Desta forma, a melhor maneira de determinar a fertilidade do solo e saber se o mesmo está com teores satisfatórios, é através da amostragem, assim pode-se plantar por estimativa de produção. Para isso, é necessário que os

componentes dos fertilizantes estejam em conformidade com a sua granulometria, teores presentes no produto e forma e período mais adequado para a disponibilização desses nutrientes para as plantas de acordo com o seu grau de reatividade (PREZOTTI & GUARÇONI, 2013).

4.1. Princípio e aplicação

Consiste na extração do cálcio e magnésio contido na amostra por digestão ácida e determinação de sua concentração por espectrometria de absorção atômica. Aplicável a produtos com todos os teores de cálcio e magnésio.

4.1.2. Extração - Para materiais inorgânicos, exceto fritas (FTE's)

Pesa-se uma massa (G) de 0,5 a 2,5 g da amostra, de acordo com a especificação do produto, com precisão de 0,1 mg. Transfere-se para um béquer de 150 mL e adiciona-se 10 mL de HCl concentrado para massas até 1 g de amostra. Para massas acima de 1g, aumentar proporcionalmente o volume de HCl concentrado. Cobre-se com vidro de relógio e leva-se à ebulição moderada em placa ou chapa aquecedora até próximo à secura, sem deixar queimar o resíduo. Para amostras com teores acima de 5% em massa ou matérias-primas menos solúveis, esta etapa deverá ser repetida, com nova adição de HCl concentrado, aquecendo-se novamente até próximo à secura. Em paralelo, prepara-se uma prova em branco. Após quase secura, retira-se da chapa aquecedora, deixa esfriar e acrescenta-se ao resíduo 20 mL da solução aquosa de HCl (1+5), ferve-se ligeiramente por 10 minutos, deixa esfriar e transfere-se quantitativamente para um balão volumétrico de 100 mL (Vb). Para produtos concentrados este volume final poderá ser aumentado, de modo a permitir menores diluições para a leitura no espectrômetro de absorção atômica. Neste caso, deve-se aumentar proporcionalmente o volume de HCl (1+5). Completa-se o volume com água e homogeniza. Filtra-se em papel de filtro de porosidade média ou fina, se necessário, recebendo o filtrado em um recipiente seco.

4.1.3. Determinação e cálculo de Cálcio

Toma-se uma alíquota (A) do extrato contendo até 0,5 mg de Ca e transfere-se para balão volumétrico de 25 mL. Deve-se tomar uma alíquota de modo a situar a concentração da solução final de leitura na faixa intermediária da curva de calibração.

Observação: Para produtos concentrados, poderá ser necessária uma diluição intermediária utilizando-se HCl (1+23). Por exemplo, para uma diluição intermediária de 5:100, o fator de diluição "D" será igual a 20.

Adiciona-se 5 mL da solução de óxido de lantânio, completa-se o volume com água e homogeniza. Coloca-se o aparelho nas condições exigidas para a determinação do cálcio (lâmpada de Ca, comprimento de onda de 422,7 nm ou linha secundária e chama adequada, conforme manual do equipamento). Calibra-se o aparelho com o branco e as soluções-padrão. Aspira-se água entre as leituras e aguarda a estabilização de cada leitura antes de registrar o resultado. Procede-se à leitura das soluções das amostras e da prova em branco, verificando a calibração a cada grupo de 8 a 12 leituras. Determina-se sua concentração, em mg L⁻¹, através da equação de regressão linear da curva de calibração ou informação direta do equipamento. Calcula-se a porcentagem de cálcio pela expressão:

$$Ca(\%m/m) = 2,5C y$$

onde:

C = concentração de Ca na solução final de leitura, em mg L⁻¹.

y = massa da amostra, contida na alíquota A do extrato, em mg.

Considerar diluições intermediárias se tiver ocorrido.

Cálculo de y:

$$y = 1000AG VbD$$

onde:

G = massa inicial da amostra, em g.

A = volume da alíquota tomada para a solução de leitura, em mL.

Vb = volume do balão utilizado na etapa de extração, em mL.

D = fator de diluição intermediária do extrato inicial, se tiver ocorrido.

Nota: Alternativamente as leituras previstas para o equipamento de absorção atômica poderão ser feitas utilizando-se de um espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP/OES), respeitadas as condições de operação do equipamento e a adequação das concentrações das soluções de leitura (padrões e amostras) aos limites de detecção e quantificação específicos para cálcio.

4.1.4. Determinação e cálculo de Magnésio

A determinação para o magnésio é igual a do cálcio. Calcula-se a porcentagem de magnésio pela expressão:

$$Mg(\%m/m) = 2,5 C y$$

onde:

C = concentração de Mg na solução final de leitura, em mg L⁻¹.

y = massa da amostra, contida na alíquota A do extrato, em mg.

Considerar diluições intermediárias se tiver ocorrido.

Cálculo de y:

$$y = 1000AG VbD,$$

onde:

G = massa inicial da amostra, em g.

A = volume da alíquota tomada para a solução de leitura, em mL. 56

Vb = volume do balão utilizado na etapa de extração, em mL.

D = fator de diluição intermediária do extrato inicial, se tiver ocorrido.

Nota: Alternativamente as leituras previstas para o equipamento de absorção atômica poderão ser feitas utilizando-se de um espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP/OES), respeitadas as condições de operação do equipamento e a adequação das concentrações das soluções de leitura (padrões e amostras) aos limites de detecção e quantificação específicos para o magnésio.

5. MICRONUTRIENTES – B, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Zn

Micronutrientes são nutrientes minerais (KIRKBY & RÖMHELD, 2007), muitas vezes essenciais para o pleno desenvolvimento das plantas como por exemplo: ferro, manganês, zinco, cobre, boro, molibdênio, cloro e níquel. Na ausência desses elementos, a planta não consegue completar seu ciclo de vida (FERREIRA, 2012). A adubação é recomendada quando os níveis desses nutrientes estão muito baixos e principalmente quando não há disponibilidade, para que se possa elevar a teores considerados adequados e assim as culturas possam expressar seu potencial de rendimento (ALEXANDRE et al. 2012). Os micronutrientes são encontrados em quantidades pequenas no solo e são exigidas quantidades igualmente pequenas pelas plantas, mas que fazem total diferença (MOTTA, 2007).

5.1. Princípio e aplicação

Consiste na extração dos micronutrientes contidos na amostra por digestão ácida e determinação de sua concentração por espectrometria de absorção atômica. Aplica-se aos fertilizantes minerais com micronutrientes para aplicação direta no solo.

5.1.2. Extração

O método de extração utilizado para os micronutrientes é o mesmo realizado para extração de cálcio e magnésio (para os fertilizantes minerais de aplicação via solo) no item 4.1.2. Após a extração, faz-se as diluições de acordo com as garantias estabelecidas e leva-se para leitura por espectrometria de absorção atômica, coloca-se o aparelho nas condições exigidas para a determinação de cada elemento (lâmpada, comprimento de onda ou linha secundária e chama adequada, conforme manual do equipamento), calibra-se o aparelho com o branco e as soluções-padrão. Aspira-se água entre as leituras e aguarda a estabilização de cada leitura antes de registrar o resultado. Procede-se à leitura das soluções das amostras e da prova em branco, verificando a calibração a cada grupo de 8 a 12 leituras. Determina-se sua concentração, em mg L⁻¹, através da equação de regressão linear da curva de calibração ou informação direta do equipamento.

6. Contaminantes - Cd, Cr, Pb, Ni

Os fertilizantes minerais, tem sua matéria-prima proveniente de produtos oriundos de petroquímica e da mineração. Dentre os fertilizantes procedentes destes processos, os mais importante e conseqüentemente mais consumidos são o nitrogênio (N), o fósforo (P) e o potássio (K) (BNDES, 200006). Alguns estudos indicam que alguns metais pesados, como alguns chamados elementos-traço, como magnésio (Mg), ferro (Fe), zinco (Zn), manganês (Mn), cobre (Cu), tem essencialidade em ecossistemas e processos fisiológicos, como fotossíntese, cadeia respiratória e fixação de nitrogênio, que são primordiais para que a planta venha a se desenvolver e produzir. No entanto, outros elementos (metais pesados) como arsênio (As), cádmio (Cd), cromo (Cr) e chumbo (Pb) e mercúrio (Hg), apresentam alta toxicidade, tendo níveis de tolerância admitidos nesses produtos (MARENGONI et al., 2013).

6.1. Princípio e aplicação

Consiste na extração dos contaminantes (metais pesados) contidos na amostra por digestão ácida e determinação de sua concentração por espectrometria de absorção atômica. Aplica-se aos fertilizantes minerais e corretivos para aplicação direta no solo.

6.1.2. Extração

Após amostra previamente preparada, pesa-se massa (G) de 0,5 a 2,5 g da amostra, de acordo com a especificação do produto, com precisão de 0,1 mg. Transfere-se para um béquer de 150 mL e adiciona-se 3 mL de HNO₃ e 10 mL de HCl concentrado para massas até 1 g (se a massa for maior, aumenta-se a quantidade de reagentes proporcionalmente), em seguida coloca-se em digestão branda em chapa aquecedora, até obter uma alíquota de 2 a 3 mL, retira-se da chapa

e coloca-se para esfriar. Após o resfriamento, adiciona-se 20 mL de água e 5 mL de HCl (1+5) e leva-se novamente a chapa aquecedora para fervura por 10 minutos. Passado o tempo necessário, tira-se o béquer da chapa e coloca-se novamente para esfriar até temperatura ambiente. Quando frio, o extrato deve ser transferido quantitativamente para balão volumétrico de 100 mL (Vb), acoplado com funil e papel filtro de porosidade média, após filtração, completa-se o balão com água. Em seguida, leva-se para o espectrômetro de absorção atômica, calibra-se o aparelho com o branco e as soluções-padrão. Aspira-se água entre as leituras e aguarda a estabilização de cada leitura antes de registrar o resultado. Proceda-se à leitura das soluções das amostras e da prova em branco, verificando a calibração a cada grupo de 8 a 12 leituras. Determina-se sua concentração, em mg L⁻¹, através da equação de regressão linear da curva de calibração ou informação direta do equipamento.

CONCLUSÃO

A realização do Estágio Supervisionado Obrigatório - ESO, no Laboratório Federal de Defesa Agropecuária - LFDA-PE no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA, foi um sonho realizado juntamente com o aprendizado incalculável sobre o dia-a-dia de laboratórios de fiscalização como este. Me permitiu ampliar a visão profissional no que se diz respeito aos vários campos de atuação do Engenheiro Agrônomo.

A vivência no laboratório de fertilizantes, me proporcionou colocar em prática aprendizados anteriores a graduação e aperfeiçoar os obtidos durante o curso de Agronomia, me concedeu aprender mais sobre os diversos tipos de fertilizantes, sua importância no meio agrícola e a necessidade de fiscalização e confirmação dos teores exigidos pelas garantias estabelecidas por lei.

Vivemos em um mundo onde circula uma quantidade imensa de informações equivocadas, principalmente no que se diz respeito à produção e utilização de insumos agrícolas e poder executar as análises que são feitas para garantir que o produtor rural receba realmente aquilo de que necessita quando da compra desses produtos, me fez aprender e agregar de forma ímpar aos conhecimentos adquiridos nesses anos de trajetória agrônoma.

BIBLIOGRAFIA

MAPA - Ministério da Agricultura e Pecuária, 2021. Disponível: <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/laboratorios/credenciamento-e-laboratorios-credenciados/laboratorios-credenciados>>. Acesso em: 16 nov. 2021.

FERTILIZAR, 2021: Fertilizar Asociación Civil. (10 de Junho de 2021). *FERTILIZAR*. Disponível: < <https://fertilizar.org.ar/>>. Acesso em: 16 nov. 2021.

BRASIL. Decreto N° 4.954, de 14 de janeiro de 2004. Dispõe sobre a inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, ou biofertilizantes, remineralizadores e substratos para plantas destinados à agricultura. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2004/decreto/d4954.htm#:~:text=DECRETO%20N%C2%BA%204.954%2C%20DE%2014,agricultura%2C%20e%20d%C3%A1%20outras%20provid%C3%AAs>. Acesso em: 20 nov. 2021.

LOUREIRO, M.; FIGUEIREDO NETO, 2009. Tecnologias de Aplicação de Glauconita como fonte de potássio na agricultura: o caso brasileiro e a experiência indiana. Disponível: <<https://www.cetem.gov.br/antigo/images/congressos/2009/CAC01560009.pdf>> Acesso em: 06 dez. 2021.

NOVAIS, R. F.; SMYTH, T. J.; NUNES, F. N. Fósforo. Fertilidade do solo. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007.

GRANT, C.A; FLATEN, D.N; TOMASIEWICZ, D.J; SHEPPARD S.C.A importância do fósforo no desenvolvimento inicial da planta. Instituto da Potassa e do Fosfato. Informações Agronômica, nº 95. 2001.

SANTOS, A. C. P. R. et al. UTILIZAÇÃO DO FÓSFORO NO DESENVOLVIMENTO DE CULTIVAR DE SOJA ADAPTADA PARA REGIÕES DE SOLOS TROPICAIS. Disponível em: <<https://cointer-pdvagro.com.br/wp-content/uploads/2018/02/UTILIZAÇãODO-FÓSFORO-NO-DESENVOLVIMENTO-DE-CULTIVAR-DE-SOJA-ADAPTADAPARA-REGIÕES-DE-SOLOS-TROPICAIS-087995-5.pdf>>. Acesso em: 07 dez. 2021.

SCHARLEMANN, J. P.; TANNER, E. V.; HIEDERER, R.; KAPOS, V. Global soil carbon: understanding and managing the largest terrestrial carbon pool. Carbon Management, v. 5, n. 1, p. 81–91, 2014. DOI: <https://doi.org/10.4155/cmt.13.77>.

MENDONÇA, E. S.; MATOS, E. S. Matéria orgânica do solo: métodos de análises. 2. ed. Viçosa, MG: UFV-Gefert, 2017. 221p.

LAL, R.; NEGASSA, W.; LORENZ, K. Carbon sequestration in soil. *Current Opinion in Environmental Sustainability*, v. 15, p. 79-86, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cosust.2015.09.002>.

MATHEW, I.; SHIMELIS, H.; MUTEMA, M.; MINASNY, B.; CHAPLOT, V. Crops for increasing soil organic carbon stocks: a global meta analysis. *Geoderma*, v. 367, e114230, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114230>.

SÁ, J. C. M.; SÉGUY, L.; TIVET, F.; LAL, R.; BOUZINAC, S.; BORSZOWSKI, P. R.; BRIEDIS, C.; SANTOS, J. B.; HARTMAN, D. C.; BERTOLONI, C. G.; ROSA, J.; FRIEDRICH, T. Carbon depletion by plowing and its restoration by no-till cropping systems in Oxisols of subtropical and tropical agro-ecoregions in Brazil. *Land Degradation & Development*, v. 26, n. 6, p. 531-543, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1002/ldr.2218>.

SILVA, J. E.; LEMAINSKI, J.; RESK, D. V. S. Perdas de matéria orgânica e suas relações com a capacidade de troca catiônica em solos da região de Cerrados do Oeste Baiano. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 18, n. 3, p. 541-547, 1994.

CORBEELS, M.; MARCHÃO, R. L.; SIQUEIRA NETO, M.; FERREIRA, E. G.; MADARI, B. E.; SCOPEL, E.; BRITO, O. R. Evidence of limited carbon sequestration in soils under no-tillage systems in the Cerrado of Brazil. *Scientific Reports*, v. 6, 21450, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1038/srep21450>.

BALDOTTO, M. A.; VIEIRA, E.M.; SOUZA.; BALDOTTO, L.B. Estoque e frações de carbono orgânico e fertilidade de solo sob floresta, agricultura e pecuária. *Revista Ceres*, Viçosa, v. 62, n. 3, p. 301-309, 2015.

PREZOTTI, L.C.; GUARÇONI, A. Guia de interpretação de análise de solo e foliar. Vitória: INCAPER, 2013. 104 p.

KIRKBY, E. A.; RÖMHELD, V. Micronutrientes na fisiologia de plantas: funções, absorção e mobilidade. *Informações agronômicas*, v. 118, n. 2, p. 1- 24, 2007.

FERREIRA, M. M. M. Sintomas de deficiência de macro e micronutrientes de plantas de milho híbrido BRS 1010. *Revista Agro Ambiente On-line*, v. 6, n. 1, p. 74-83, 2012.

ALEXANDRE, J. R.; OLIVEIRA, M. L.; SANTOS, T. D.; CANTON, G. C.; CONCEIÇÃO, J. D.; EUTRÓPIO, F. J.; RAMOS, A. C. Zinco e ferro: de micronutrientes a contaminantes do solo. *Natureza on line*, v. 10, n. 1, p. 23- 28, 2012.

MOTTA, A. C. V.; SERRAT, B. M.; REISSMANN, C. B.; DIONISIO, J. A. Micronutrientes na rocha, no solo e na planta. Curitiba: UFPR, 2007.

BNDES Setorial (2006), Rio de Janeiro, n. 24, pp. 97-138, set.

MARENGONI, N. G.; KLOSOWSKI, E. S.; OLIVEIRA, K. P.; CHAMBO, A. P. S., Gonçalves Junior, A. C. (2013), "Bioacumulação de Metais Pesados e Nutrientes no Mexilhão Dourado do Reservatório da Usina Hidrelétrica de Itaipu Binacional", Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Recebido em 18/02/12.