



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INDUSTRIAL

IANE MICHELLE DE SOUZA SOARES

Determinação de Boro em Fertilizantes Minerais

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**Uberlândia
2020**

IANE MICHELLE DE SOUZA SOARES

Determinação de Boro em Fertilizantes Minerais

Monografia apresentada ao Curso de Graduação em Química Industrial, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Bacharel em Química Industrial.

Orientador: Rodrigo A. A. Muñoz

Coorientador: Fábio Moisés Damasceno

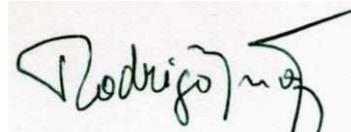
Uberlândia
2020

IANE MICHELLE DE SOUZA SOARES

Determinação de Boro em Fertilizantes Minerais

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Química Industrial.

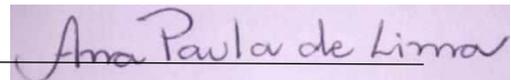
Uberlândia, 16 de dezembro de 2020.



Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Munõz
(Orientador)



Professor Dr. João Flávio da Silveira Petrucci
(Examinador)



Professora Msc. Ana Paula de Lima
(Examinador)

Dedicatória

Gostaria de dedicar este trabalho primeiramente a Deus por estar sempre comigo, ajudando a trilhar esse caminho com muita perseverança e fé.

A toda a minha família e amigos que sempre estiveram presentes direta ou indiretamente em todos os momentos de minha formação. Principalmente aos meus pais Selva e Ozires e meu irmão Igor.

A todos os meus professores da graduação, pelos ensinamentos que foram de fundamental importância para a construção da minha vida profissional.

Agradecimentos

Agradeço a Deus pela oportunidade de estar cursando uma universidade e a todas as pessoas que sempre oraram e intercederam por mim durante essa fase da minha vida.

Aos meus amados pais, Selva e Ozires Júnior por acreditarem nos meus sonhos e por não medirem esforços para me ajudar e por sempre investirem em mim. Vocês foram fundamentais nessa minha jornada.

Aos meus amados avós, Ozires e Marilda, Sebastiana e Ari Davi, que me ensinaram a ir atrás de meus sonhos e a nunca desistir deles, mesmo que as circunstâncias parecessem desfavoráveis. Vocês são um exemplo de amor e superação que levo comigo.

As amizades que construí durante esses anos de graduação e todos os meus amigos que fizeram parte dessa caminhada. Todos os sorrisos e dificuldades que passamos juntos serviram para me tornar uma pessoa melhor e mais grata por tudo.

Resumo

O presente trabalho relata a formulação de um fertilizante foliar solúvel em água e a determinação de boro em amostras de fertilizantes pelo método espectrofotométrico utilizando a azometina-H como reagente colorimétrico. Os estudos objetivaram determinar a influência da luz na reação de complexação do boro com azometina-H, o que permitiu quantificar boro por espectrofotometria. O método foi usado para comprovar a garantia dos fertilizantes analisados. Os resultados mostraram que o método apresenta uma boa precisão e exatidão com o limite de detecção e limite de quantificação de 0,035 mg/L e 0,1 mg/L, respectivamente, além de apresentar resultados satisfatórios nos fertilizantes analisados.

Palavras-chave: Fertilizante Foliar, Boro 10, azometina-H .

Abstract

The present work reports the formulation of a water-soluble leaf fertilizer and the determination of boron in fertilizer samples by the spectrophotometric method using azomethine-H as a colorimetric reagent. The studies aimed to determine the influence of light on the complexation reaction of boron with azomethine-H, which allowed to quantify boron by spectrophotometry. The method was used to prove the guarantee of the analyzed fertilizers. The results showed that the method has good precision and accuracy with the detection limit and quantification limit of 0.035 mg/L and 0.1 mg/L, respectively, in addition to presenting satisfactory results in the analyzed fertilizers.

Keyword: Leaf Fertilizer, Boron 10, azomethine-H

Listas de Figuras

Figura 1: Representação dos nutrientes nos fertilizantes	13
Figura 2: Tipos de fertilizantes minerais	14
Figura 3: Complexação do boro com D-manitol	17
Figura 4: Reação de Condensação da azometina-H	18
Figura 5: Aparato para uma titulação Potenciometrica	19
Figura 6: Reagentes utilizados para formulação do fertilizante boro 10	24
Figura 7: Preparo do fertilizante	24
Figura 8: Equipamento utilizado	26
Figura 9: Comparação entre as duas curvas de Calibração	31
Figura 10: Gráfico de Absorbância versus concentração	32

Lista de Tabelas

Tabela 1: Valores da referência de boro fornecido pelas empresas	23
Tabela 2: Relação de concentração versus transmitância	31
Tabela 3: Tratamento de dados	32
Tabela 4: Resultados da resposta analítica do equipamento para as amostras analisadas. (n=3)	33
Tabela 5: Absorbância das amostras	33
Tabela 6: Resultados das análises dos fertilizantes	34
Tabela 7: Valores de absorbância de dez medidas do branco	34

Glossário

Mapa - Ministro de Estado da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

NPK - Nitrogênio, fosforo e potássio

MEA - Monoetanolamina

EDTA – *Ethylene Diamine Tetraacetic Acid* (Ácido Etilenodiaminotetraacético)

LD – Limite de Detecção

LQ – Limite de Quantificação

FMM – Fertilizante Mineral Misto

FMC – Fertilizante Mineral Complexo

Sumário

INTRODUÇÃO	12
1.1 Problemática	12
1.2 Fertilizantes	13
1.2.1 Fertilizantes Minerais	13
1.2.2 Fertilizantes Orgânicos	14
1.2.3 Fertilizantes Organominerais	14
1.2.4 Biofertilizantes	14
1.3 Composição Química	14
1.4 Métodos para determinação de Boro em Fertilizantes	16
1.4.1 Método volumétrico do D-manitol (D-sorbitol)	16
1.4.2 Método espectrofotométrico da azometina-H	17
1.5 Técnicas Instrumentais	18
1.5.1 Titulação potenciometrica	18
1.5.2 Espectrofotometria UV-Visível	19
2.0 OBJETIVOS	21
2.1 Objetivo Geral	21
2.2 Objetivos Específicos	21
3.0 METODOLOGIA	22
3.1 Materiais e reagentes	22
3.2 Amostras de fertilizantes	23
3.3 Procedimento	23
3.3.1 Preparo de Soluções	23
3.3.2 Preparo do Fertilizante Foliar	23
3.3.3 Preparo do Fertilizante Granulado	25
3.3.4 Preparo da Curva-Padrão	25
3.3.5 Análise do Fertilizante Foliar	25
3.3.6 Análise dos Fertilizantes Sólidos	26
4.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
4.1 Formulação do Fertilizante Foliar	27
4.2 Análises dos Fertilizantes	29
5.0 CONCLUSÕES	36
6.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	37

1.0 Introdução

1.1 Problemática

Atualmente devido à alta demanda para aumentar a produtividade de suas plantações, agricultores tem buscado a implementação de produtos que forneçam nutrientes de forma eficiente e rápida para suprir as necessidades nutricionais de seus plantios e apresente uma rápida recuperação do solo. (BRASIL, 2014)

Desta forma, surge a necessidade do uso de fertilizantes e uma fiscalização dos métodos para as análises físicas e físico-químicas de fertilizantes e corretivos adotados nos controles oficiais dos principais insumos agrícolas consumidos no país. (BRASIL, 2004)

Segundo o Ministro de Estado da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), os fertilizantes são definidos como “*substâncias minerais ou orgânicas, naturais ou sintéticas, fornecedoras de um ou mais nutrientes das plantas*”. (BRASIL, 2004)

São usados na agricultura para complementar à disponibilidade natural de nutrientes do solo com a finalidade de satisfazer a demanda das culturas que apresentam um alto potencial de produtividade e de levar a produções economicamente viáveis; compensar a perda de nutrientes decorrentes da remoção das culturas, por lixiviação ou perdas gasosas; melhorar as condições não favoráveis, manter boas condições do solo para produção das culturas ou contribuir para recuperar solos. (Loureiro, Melamed, & Figueiredo Neto, 2009)

De acordo com LOUREIRO (2009), “*a indústria de fertilizantes tem desempenhado por mais de 150 anos, um papel fundamental no desenvolvimento da agricultura e no atendimento das necessidades nutricionais de uma população continuamente crescente. Em geral, são responsáveis por cerca de um terço da produção agrícola, sendo que em alguns países chegam a ser responsáveis por até cinquenta por cento das respectivas produções nacionais.*”

Os fertilizantes contribuem para alimentar o planeta, tanto que as práticas de fertilização são hoje responsáveis por cerca de 50% dos ganhos de produtividade obtidos nas culturas. Para um desenvolvimento mais vigoroso e saudável, as plantas necessitam de diversos elementos químicos que são absorvidos de acordo com a demanda exigida em cada etapa do desenvolvimento vegetal. (MULTITECNICA, 2018).

1.2 Fertilizantes

A agricultura tem a sua disposição uma ampla variedade de fertilizantes, com suas especificidades e características próprias, sendo divididos em fertilizantes minerais, orgânicos, organominerais e biofertilizantes. (BRASIL, 2007)

Atualmente a fabricação de fertilizantes minerais destinados a aplicações foliares tem tido uma grande demanda pelo setor agrícola devido a sua técnica de aplicação de nutrientes em culturas vegetais, que se baseia na absorção passiva e ativa desses nutrientes pela planta. (Pereira & Mello, 2002)

1.2.1 Fertilizantes Minerais

Os fertilizantes minerais são constituídos por sais inorgânicos de diferentes solubilidades. Apresentam uma fórmula que expressa em porcentagem a quantidade de nutrientes primários, nitrogênio, fosforo e potássio (NPK) em sua formulação que é apresentado por números em linha horizontal separados por um traço. Sendo o primeiro número correspondente a porcentagem de nitrogênio, o segundo corresponde a porcentagem de fosforo e o último correspondente a porcentagem de potássio. (MULTITECNICA, 2018)

Figura 1: Representação dos Nutrientes nos fertilizantes

Fertilizantes Mineral Complexo	00.23.00 17%P2O5 Sol.H2O; 17,0%Ca; 11,0%S
Fertilizantes Mineral Complexo	19.04.19
Fertilizantes Mineral Simples	27.00.00 4,0%Ca; 2,0%Mg
Fertilizantes Mineral Simples	11.52.00 44%P2O5 Sol.H2O

Fonte: Autora

São subdivididos em três classes de acordo com a sua composição, o fertilizante simples formado por um composto químico, sem qualquer mistura de outros fertilizantes, como a rocha fosfatada. A outra classe, trata-se do fertilizante misto que é a mistura de dois ou mais elementos simples, que pode conter dois dos três nutrientes primários (NPK). E por ultimo o fertilizante complexo, que é formado a partir de fertilizantes que misturam dois ou mais compostos químicos, ou são misturas produzidas por matéria-prima que resultam em compostos químicos. (MULTITECNICA, 2018)

Os fertilizantes minerais se apresentam na forma de pó, farelado ou granulado. Estes fertilizantes são aplicados diretamente no solo quando se trata de um fertilizante sólido ou nos próprios tecidos da planta quando são fertilizantes fluídos, caracterizados por terem rápida absorção pela planta. (MULTITECNICA, 2018)

Figura 2: Tipos de fertilizantes minerais

Fonte: Autora

1.2.2 Fertilizantes Orgânicos

Os fertilizantes orgânicos tem como característica principal o uso de resíduos animais ou vegetais na sua produção. Trata-se de esterco de galinha, esterco de curral ou resíduos industriais, entre outros. Não apresentam uma absorção rápida pelas plantas, sendo necessário passar por um processo de mineralização, diferente dos fertilizantes minerais que tem uma absorção mais rápida. São aplicados diretamente no solo e são excelentes para a recuperação da terra, permitindo também a reprodução de bactérias benéficas para a agricultura. São utilizados basicamente para suprir deficiências do solo e para melhorar o desenvolvimento das plantações. (MULTITECNICA, 2018)

1.2.3 Fertilizantes Organominerais

Os fertilizantes organominerais são constituídos pela mistura de fertilizantes minerais com fertilizantes orgânicos, normalmente são enriquecidos com alguns minerais para facilitar que os nutrientes possam ser absorvidos de forma rápida na sua forma inorgânica. Essa combinação orgânico-minerais busca o melhoramento do solo e de suas propriedades físicas, mas também possibilita o fornecimento de matéria-prima bruta favorecendo o crescimento da planta de forma mais saudável e rápida. (MULTITECNICA, 2018)

1.2.4 Biofertilizantes

Os biofertilizantes são produzidos a partir da fermentação anaeróbica de compostos como esterco e vegetais. Têm sido usados amplamente na agricultura como adubo orgânico foliar, além de serem importantes defensivos naturais. Possuem uma consistência líquida e são pulverizados diretamente nos tecidos da planta, principalmente nas folhas. Sua composição contem minerais com uma boa absorção direta pelo vegetal, possibilitando um desenvolvimento mais sadio das plantas, como nas leguminosas, auxiliando na captação de nitrogênio. (MULTITECNICA, 2018)

1.3 Composição Química

A composição química dos fertilizantes é bastante variada, podendo estar presente um ou mais elementos, normalmente chamados de nutrientes. De acordo com sua quantidade ou proporção esses nutrientes podem ser divididos em macronutrientes primários que são o nitrogênio, o fósforo e o potássio, comumente chamados de NPK, macronutrientes secundários (cálcio, magnésio e enxofre) e micronutrientes (boro, cloro, cobre ferro, manganês, molibdênio, zinco, sódio, silício e cobalto). (Nunes, 2016)

Cada um desses elementos apresenta um grau de absorção diferente, podendo variar conforme a necessidade da planta e dependendo da quantidade que o solo pode oferecer. Sendo assim, quando o solo não possui a quantidade suficiente destes nutrientes, faz-se o uso de determinado tipo de fertilizante que poderá complementar esta deficiência. (MULTITECNICA, 2018)

Segundo MALAVOLTA (2008) “*macro e micronutrientes exercem as mesmas funções em todas as plantas superiores. Por esse motivo, sua falta ou excesso provoca a mesma manifestação visível – o sintoma. Inicialmente há uma lesão ou alteração no nível molecular. Não se forma um composto, uma reação não se processa. Em seguida, há alterações celulares no tecido e aparece o sintoma visível*”. A deficiência de qualquer desses nutrientes pode comprometer o desenvolvimento das plantas.

O boro é um micronutriente de extrema importância para a nutrição das culturas, está presente em diversos minerais, na forma de boratos ou borossilicatos, e em maior concentração em granitos do que em basaltos. Sua forma iônica que possui uma melhor capacidade de absorção pelas plantas é na forma de ácido bórico (H_3BO_3). Nas plantas o boro é responsável por desenvolver raízes, metabolizar carboidratos, transportar açúcares, fazer a síntese de ácidos nucleicos (DNA e RNA), de fito-hormônios, formar paredes celulares e divisão celular. (MICROQUÍMICA, 2014)

Além disso, o boro atua na diferenciação celular, no metabolismo e no transporte de carboidratos. Contribue também para a síntese de compostos da parede celular, do processo reprodutivo, do crescimento e o direcionamento quimiotrópico do tubo polínico e da produção de frutos e sementes. (COETZER et al., 1990)

Nos solos a disponibilidade do boro é adequada entre pH 6 e 7, diminuindo em valores abaixo ou acima dessa faixa, tal como acontece com os elementos

nitrogênio e enxofre. Grande parte do boro total do solo está associada à matéria orgânica, sendo liberada após mineralização¹, para solução do solo, e a partir daí uma parte pode novamente ser absorvida pelas raízes das plantas, outra perdida por lixiviação. (MICROQUÍMICA, 2014)

A Legislação atual sobre os teores regulados nos diferentes tipos de fertilizantes está disposta na Instrução Normativa N° 39, de agosto de 2018. Para fertilizantes mistos ou complexos com aplicação via solo, o teor mínimo de boro é de 0,2%, enquanto que em fertilizantes minerais mistos ou complexos seu teor mínimo é de 0,01%. (BRASIL, 2018)

Considerando produtos com micronutrientes para aplicação no solo, diretamente ou para aspersão foliar, as garantias mínimas de boro não poderão ser inferiores a 0,03% para produto sólido e 0,01% para produto fluido. Para produtos com aplicação direta no solo e teor solúvel em água, de fertirrigação que contenham exclusivamente micronutrientes ou micronutrientes e macronutrientes secundários para aplicação no solo o teor total mínimo é de 1% de boro. (BRASIL, 2007)

Para os nutrientes declarados ou garantidos dos fertilizantes para aplicação via solo, fertirrigação, foliar, hidroponia e semente, o teor de boro é de 1,5 multiplicado pelo teor declarado quando este é comercializado em misturas. Enquanto que para o produto comercializado separadamente a tolerância é de $\frac{1}{4}$ do valor declarado. (BRASIL, 2007)

1.4 Métodos para determinação de Boro em Fertilizantes

Considerando métodos oficiais do MAPA para o controle de qualidade dos insumos agrícolas que tem por objetivo conciliar os métodos analíticos para confirmação dos teores de nutrientes nos fertilizantes, dispõe de dois métodos para a determinação de boro. (BRASIL, 2014)

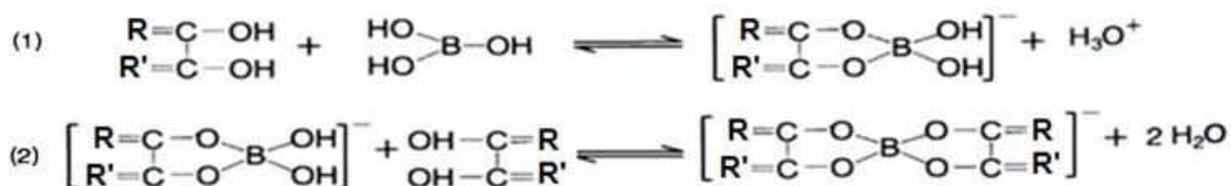
1.4.1 Método volumétrico do D-manitol (D-sorbitol)

O método volumétrico do D-manitol para a determinação de boro é realizado pela titulação potenciométrica do complexo formado com uma solução de hidróxido de sódio padronizada, baseia-se na complexação do boro com D-manitol. A amostra é submetida a uma solubilização a quente em meio ácido para que seja eliminado

¹ Mineralização – Processo de transformação do material orgânico em inorgânico.

CO₂, em seguida o pH é ajustado para 6,30 com NaOH. Depois disso o D-manitol é adicionado à solução até completa dissolução, resultando em um pH mais baixo. (BRASIL, 2014) Em seguida a solução é titulada com NaOH até o pH retornar para 6,30. O produto formado é mostrado na figura 3.

Figura 3 : Complexação do boro com D-manitol



Fonte: <https://www.laborsoloacademy.com.br/plantas/atencao-aos-micronutrientes-o-boro/>

O método é indicado para produtos que tenham um teor de boro de 0,5% em massa ou acima. MELLON e MORRIS (1924) estudaram a ação de diversos poliálcoois e açúcares na complexação do ácido bórico e concluíram que o manitol é o mais eficiente dos poliálcoois e o açúcar invertido o mais eficiente entre os açúcares.

Entretanto, esta determinação volumétrica do boro em fertilizantes possui um sério interferente que é o ânion fosfato. A eliminação desse ânion na determinação do boro solúvel em água é feita pela precipitação com Ba⁺², já na determinação do boro solúvel em ácido, a precipitação é feita com Pb²⁺ sendo necessário um ajuste de pH. Trata-se de um método que possui precisão e exatidão satisfatório, mas demanda de um tempo de análise mais longo além de um grande gasto de reagente para cada amostra. (BRASIL, 2014)

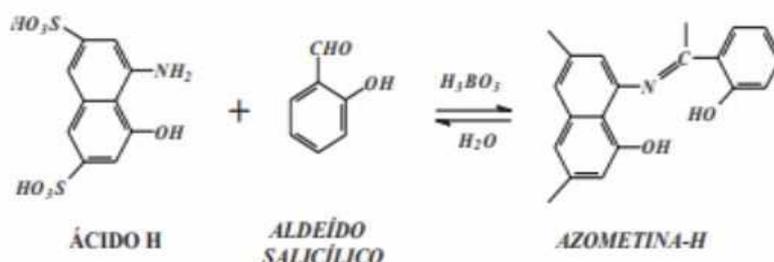
1.4.2 Método espectrofotométrico da azometina-H

A determinação de boro pelo método espectrofotométrico da azometina-H inicialmente foi proposta por CAPELLE (1961), sendo aplicado para análises de águas naturais, de solos e de plantas. O fato pelo qual a utilização da azometina-H vem sendo amplamente aplicada deve-se ao meio reacional aquoso, tornando-o mais simples e mais sensível, à medida que é comparado com outros métodos colorimétricos, além disso não possui interferência da maioria dos íons presentes em concentrações normalmente encontradas em extratos de solos e plantas. (WOLF, 1971)

Em solução aquosa a azometina-H se dissocia no ácido 4-amino-5-hidroxi-2,7-naftalenodissulfônico e aldeído salicílico. A determinação baseia-se na formação de um quelato do borato com a azometina-H, que em condições controladas é

possível a determinação do boro por espectrofotometria Uv-visível em λ_{\max} igual a 420 nm. A figura 4 mostra a reação de condensação da azometina-H.

Figura 4: Reação de Condensação da azometina-H



Fonte: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/48355/4/Boletim05.pdf>

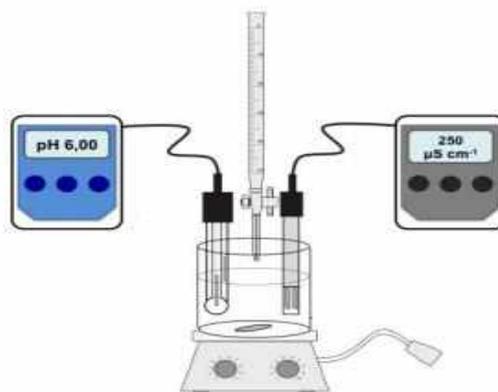
Nesta reação de equilíbrio, o ácido bórico exerce a função de um catalisador, acelerando a reação de condensação, isto é, na presença de ácido bórico o equilíbrio é deslocado para a direita, aumentando a concentração de azometina-H, que apresenta uma coloração amarelada. Sua intensidade aumenta proporcionalmente com o aumento da concentração de boro presente na amostra, sendo assim, a solução fica com um amarelo mais intenso. Segundo Sah & Brown (1997), a absorvância no comprimento de onda de 420 nm é linear na faixa de concentração de 0,5 a 10 mg L⁻¹ de boro.

1.5 Técnicas Instrumentais

1.5.1 Titulação potenciométrica

As análises por métodos potenciométricos se baseiam na medida da diferença de potencial de cela galvânicas. A cela galvânica é constituída por dois eletrodos, um eletrodo de referência que deve manter o seu potencial constante durante a medição e um eletrodo indicador que deve ser sensível a espécie iônica na qual se quer analisar. (SKOOG, , *et al.*, 2006.)

No caso de uma titulação potenciométrica, o valor medido do potencial de um eletrodo indicador é feito em função do volume do titulante. A resposta fornecida por uma titulação potenciométrica é baseada no volume de titulante que provoca uma rápida variação no potencial próximo do ponto de equivalência. Geralmente é utilizada quando há dificuldade em visualizar o ponto final da titulação ou quando a variação de cor não é facilmente perceptível. (SKOOG, , *et al.*, 2006.)

Figura 5: Aparato para uma titulação Potenciometrica

Fonte: <http://static.sites.sbq.org.br/rvq.sbq.org.br/pdf/v10n3a06.pdf>

1.5.2 Espectrofotometria UV-Visível

A espectrofotometria visível e ultravioleta é um dos métodos analíticos mais usados nas determinações analíticas, é aplicada para determinações de compostos orgânicos e inorgânicos. Os métodos espectroscópicos de análise são baseados na medida da quantidade de radiação que é produzida ou absorvida pelas moléculas ou por espécies atômicas de interesse. (SKOOG, , *et al.*, 2006.)

A absorção da região visível e ultravioleta depende do número e do arranjo dos elétrons nas moléculas ou íons absorventes. Substâncias que absorvem radiação são chamadas de grupos cromóforos, que são grupos funcionais com absorção característica na região do ultravioleta ou do visível. (SKOOG, , *et al.*, 2006.)

A lei de Beer- Lambert determina a quantidade de luz absorvida pela amostra, relacionando a intensidade da luz incidida na solução (I_0), e a intensidade da luz que sai da solução (I), demonstrando como a concentração das moléculas absorventes e a extensão do caminho óptico influencia na absorção. (SKOOG, , *et al.*, 2006.)

A seleção de radiações monocromáticas dos espectrofotômetros permite a realização de muitas determinações quantitativas de acordo com a Lei de Beer. Os espectrofotômetros, em geral, contêm cinco componentes principais: fontes de radiação, monocromador, compartimento para conter as soluções, sistema detector e um dispositivo para o processamento de dados. (MENDHAM, DENNEY, *et al.*, 2002)

Tendo em vista que, a aplicação de fertilizantes foliares tem se desenvolvido rapidamente nos últimos anos, não só no exterior como também no Brasil, em virtude, dentre outros fatores, da necessidade de se buscar altas produtividades das culturas. Neste contexto, produtos cada vez mais eficientes e econômicos têm sido desenvolvidos para satisfazer as exigências nutricionais das plantas. Atualmente muitos fertilizantes foliares estão disponíveis no mercado, como fornecedor de um ou mais elementos essenciais, sendo que dentre eles os sais e os quelatos são os mais comumente utilizados pelos agricultores. (Pereira & Mello, 2002)

Este trabalho visa à produção de um fertilizante foliar mineral a partir do ácido bórico e da determinação de boro pelo método espectrofotométrico com uso de azometina-H.

2.0 Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Formular um fertilizante a partir do ácido bórico e analisar as especificações do produto.

2.2 Objetivos Específicos

- Aplicar conhecimentos adquiridos durante a graduação;
- Avaliar o método espectrofotométrico da azometina-H para determinar boro em fertilizante;
- Determinar limite de detecção e limite de quantificação do método bem como avaliar sua precisão e exatidão em análise de fertilizantes;
- Aprender sobre técnicas e formulações de fertilizantes e suas aplicações.

3.0 Metodologia

3.1 Materiais e reagentes

- Ácido bórico, p.a (Neon-Suzano-SP)
- Quarteador de amostras 16x25mm
- Moinho SL-35
- Monoetanolamina (MEA, p.a Neon-Suzano-SP)
- Ácido L-Ascórbico p.a. (Neon-Suzano-SP)
- Azometina-H Sal Monossódico Hidratado (Neon-Suzano-SP)
- EDTA Sal Dissódico Dihidratado, p.a (Neon-Suzano-SP)
- Acetato de Amônio, p.a/ACS (Neon-Suzano-SP)
- Acido Acético glacial, p.a/ACS (Synth – Diadema-SP)
- HCl, p.a/ACS (Neon-Suzano-SP)
- Água destilada
- Solução Tampão acetato de amônio/ácido acético
- Espectrofotômetro FEMTO 600 S
- Balança analítica Shimadzu série AUX
- Agitador magnético microcontrolado TE-080 - Tecnal
- Funil de vidro
- Pipeta Pasteur
- 1 becker de 50 mL
- 2 becker de 500 mL
- 2 becker de 100 mL
- 6 balões volumétricos de 100 mL
- 2 balão volumétrico de 250 mL
- 2 balão volumétrico de 200 ml
- Bastão de vidro

3.2 Amostras de fertilizantes

As amostras de fertilizantes analisadas foram fornecidas por empresas de fertilizantes para análises de controle de qualidade. Os valores de boro presentes nas amostras encontram-se na tabela 1.

Tabela 1: Valores da referência de boro fornecido pelas empresas.

Amostra	Concentração de B (média ± sd)
Fertilizante Foliar (A1)	10,00 ± 0,08
Ulexita (A2)	10,00 ± 0,06
FMM 10-00-40 (A3)	0,50 ± 0,02
FMM 12-40-00 (A4)	1,00± 0,08

Fonte: Autora

3.3 Procedimento

3.3.1 Preparo de Soluções

- *Solução de ácido ascórbico-L (vitamina c) a 1%:* foi dissolvido 1g de ácido ascórbico-L em 100 mL de água destilada.

- *Solução tampão:* foi dissolvido 500 g de $\text{NH}_4\text{OOCCH}_3$ e 30g de EDTA-2-Na em 800 mL de água destilada. Adicionou lentamente 250 mL de ácido acético glacial completou para 2 litros e homogeneizou.

- *Solução de azometina-H 0,45%:* foi dissolvido 0,45g de azometina-H em 100 mL da solução de ácido ascórbico-L 1%.

- *Solução padrão de 50 ppm (mg L^{-1}) de Boro:* A partir de uma solução padrão de 1000 ppm de boro, foi retirada uma alíquota de 5 mL para um balão de 100 mL e completou o volume com solução aquosa de HCl a 1% (m/v), homogeneizou.

3.3.2 Preparo do Fertilizante Foliar

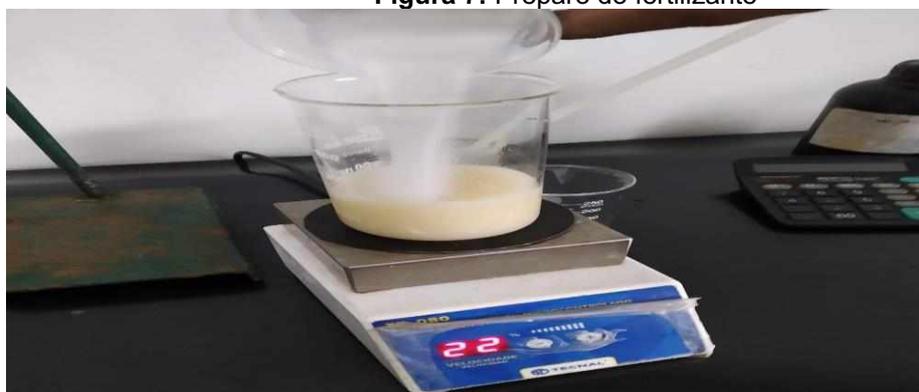
Primeiramente foi pesado as quantidades de ácido bórico, monoetanolamina e água destilada necessária para produzir o fertilizante. A figura 6 abaixo mostra os reagentes devidamente pesados, para a formulação do fertilizante.

Figura 6: Reagentes utilizados para formulação do fertilizante boro 10

Fonte: Autora

Em seguida misturou-se em um Becker de 500 mL, o reagente de monoetanolamina com a água destilada e colocou no agitador magnético até obter uma mistura homogênea.

Em seguida o ácido bórico foi adicionado aos poucos com o Becker ainda no agitador magnético, solubilizando à medida que o reagente era adicionado, até que todo o ácido bórico foi adicionado, como é mostrado na figura abaixo.

Figura 7: Preparo do fertilizante

Fonte: Autora

Depois de ter solubilizado todo ácido bórico, a solução resultante foi transferida para um frasco de plástico e devidamente identificado.

3.3.3 *Preparo do Fertilizante Granulado*

Quanto aos fertilizantes minerais sólidos, a amostra tem que ser quarteada, para obtenção de uma amostra de aproximadamente 250 g. Esta parte da amostra é moída e peneirada, em uma peneira com malha de 35 mm, depois desse processo a amostra está pronta para análise.

3.3.4 *Preparo da Curva-Padrão*

Primeiramente foi feita a preparação das curvas de calibração para a análise do boro. As soluções foram preparadas a partir de uma solução-padrão estoque de 50 ppm de boro. Com uma pipeta automática foram pipetados para balões volumétricos de 100 mL, 0,0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 mL da solução estoque para o preparo das soluções de trabalho e completou o volume com água destilada. Essas soluções continham respectivamente de 0,0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; e 2,5 ppm de boro.

Foram transferidos para recipientes plásticos de 50 mL devidamente identificados, 2 mL das soluções padrões de trabalho, adicionou 2 mL da solução tampão e homogeneizou. Em seguida foi adicionado 2 mL da solução de azometina-H 0,45% e foi colocado no escuro. Depois de meia hora foram realizadas as leituras.

3.3.5 *Análise do Fertilizante Foliar*

A primeira etapa para a determinação dos constituintes presentes no fertilizante foliar é a etapa de solubilização, pois trata-se de um fertilizante fluído, onde os macronutrientes e micronutrientes são solúveis em água. No momento da tomada da alíquota para a pesagem, a amostra deve ser bem agitada até a completa homogeneização. Foi pesado 0,5 g do fertilizante em um becker de 50 mL na balança analítica previamente tarada com o auxílio de uma pipeta Pasteur, que em seguida foi transferido para um balão de 250 mL com o auxílio de uma pisseta, e completou até o menisco com água destilada, homogeneizou-se bem a solução. Em seguida retirou-se 1 mL desta solução e transferiu-se para um balão de 200 mL, completando o balão até o menisco com água destilada.

A partir desta solução foi preparada a amostra para se fazer a leitura. O branco foi preparado pipetando 2 mL de água destilada para um recipiente plástico de 50 mL devidamente identificado, adicionou em seguida 2 mL da solução tampão e por fim 2 mL da solução azometina-H 0,45%. A amostra foi preparada pipetando-

se 2 mL da solução do balão de 200 mL para um recipiente plástico de 50 mL, em seguida foi adicionado 2 mL da solução tampão e foi adicionado 2 mL da solução azometina-H 0,45%. Deixou a amostra reagir por 40 minutos no escuro para poder realizar a leitura no espectrofotômetro FEMTO 600 S, no comprimento de onda de 420 nm. Repetiu-se o procedimento de preparo de amostra e deixou a amostra reagir por 40 minutos na presença de luminosidade, para avaliar a influência da luz no complexo formado.

Figura 8: Equipamento utilizado



Fonte: Autora

3.3.6 *Análise dos Fertilizantes Sólidos*

Pesou-se 1,0 g das amostras A2, A3 e A4 para beakers de 250 mL, adicionou 50 mL de água destilada e 3 mL de ácido clorídrico, p.a. Os beakers foram levados a chapa de aquecimento a 240° C, aqueceu até o início da ebulição e foram retirados da chapa, deixou-os esfriar.

Em seguida as amostras A3 e A4 foram transferidos para balões de 100 mL e completou com água destilada até o menisco, enquanto que a amostra A2 foi transferida para um balão volumétrico de 200 mL e seguiu o mesmo procedimento. Homogeneizou e deixou em repouso por 5 minutos. As amostras foram filtradas com papel de filtro de porosidade média em copo de plástico de 50 mL devidamente identificados.

De acordo com as quantidades de boro presentes em cada amostra foi feita uma nova diluição. Para amostra A2 foi retirado uma alíquota de 0,5 mL do filtrado para um balão de 250 mL e completou o volume com água destilada. Já para as amostras A3 e A4 foram retirados 1,0 mL para balão de 50 mL e 100 mL, respectivamente. A partir dessas diluições foram preparadas as amostras para realizar as leituras seguindo o mesmo procedimento para a análise de fertilizante foliar. As análises das amostras foram realizadas em triplicata e a resposta analítica do equipamento foi dada em transmitância, que se trata da fração da luz incidente com um comprimento de onda específico, que atravessa uma amostra de matéria.

4.0 Resultados e Discussões

4.1 Formulação do Fertilizante Foliar

Os fertilizantes minerais destinados a aplicação foliar têm seus nutrientes na forma totalmente solúvel e possui uma alta concentração do micronutriente. O boro como micronutriente desempenha importante papel no metabolismo de carboidratos e no transporte de açúcares nos vegetais, sendo fundamental no desenvolvimento vegetativo reprodutivo das plantas.

O cálculo para a preparação do fertilizante é a partir da densidade. Considerando que a densidade do fertilizante foliar boro-10% é de $1,35 \text{ g/cm}^3$, calcula-se a quantidade de produto em gramas pela equação 1 mostrada abaixo.

$$\rho = \frac{m}{v} \quad \text{Equação 1}$$

O fertilizante foi preparado para um volume de 200 mL, logo, $\rho = 1,35 \text{ g/cm}^3$; $v = 200 \text{ mL}$. Rearranjando a equação 1, tem-se a equação 2.

$$m = \rho \cdot v \quad \text{Equação 2}$$

Pela equação 2 é possível calcular a quantidade de produto que vai ser preparado.

$$m = 1,35 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \cdot 200 \text{ mL}$$
$$m = 270 \text{ g}$$

Considerando que a massa molar do H_3BO_3 é de 61,8330 g/mol, a massa atômica do hidrogênio é de 1,00794 g/mol, a massa atômica do boro é 10,811 g/mol e do oxigênio 15,9994 g/mol, calcula-se a massa percentual do boro, de acordo com a equação 3.

$$\text{massa percentual} = \frac{\text{massa do elemento}}{\text{massa do composto}} \times 100\% \quad \text{Equação 3}$$

$$\text{massa percentual} = \frac{10,811 \text{ g/mol}}{61,8330 \text{ g/mol}} \times 100\% = 17,48\%$$

Com isso tem-se que a porcentagem em massa do boro é aproximadamente 17%. Sendo assim, calculou-se a quantidade de ácido bórico necessário para a produção do fertilizante a partir da porcentagem de massa do boro, rearranjando a equação 4.

$$GF = \frac{m1 \cdot \text{massa percentual}}{m} \quad \text{Equação 4}$$

Sendo,

Massa percentual = porcentagem de massa do boro, dado em %.

m1= Quantidade do ácido bórico, dado em gramas.

m = quantidade de produto, em gramas.

GF = garantia do fertilizante, dado em %.

Rearranjando a equação 4, isolando o termo m1, tem-se a equação 5, mostrada abaixo.

$$m1 = \frac{GF \cdot m}{\text{massa percentual}} \quad \text{Equação 5}$$

Levando em consideração que a percentual de massa do boro é de 17%, a quantidade de produto que vai ser preparado é de 270 g e que o fertilizante a ser produzido apresenta 10% de boro, é possível calcular a quantidade de ácido bórico.

$$m1 = \frac{10\% \cdot 270g}{17\%}$$
$$m1 = 158,8 = 159 \text{ g}$$

Sendo assim, pesou-se 159 g de ácido bórico (H_3BO_3). Para o solvente monoetanolamina (MEA), o cálculo foi feito a partir da quantidade de produto (m) e da garantia do solvente que é de 20,5%, como é mostrado abaixo pela equação 6.

$$m2 = m \cdot GP \quad \text{Equação 6}$$
$$m2 = 270 \cdot 0,205$$
$$m2 = 55,35 \text{ g} = 55 \text{ g}$$

Com as quantidades de ácido bórico (H_3BO_3) e do solvente monoetanolamina (MEA) calculados para o preparo do fertilizante, definiu-se a quantidade de água para a formulação do produto, de acordo com a equação 7 abaixo.

$$m3 = m - (m1_{H_3BO_3} + m2_{MEA}) \quad \text{Equação 7}$$
$$m3 = 270 - (159 - 55)$$
$$m3 = 56 \text{ g}$$

A partir desses cálculos foi possível pesar as quantidades ácido bórico (H_3BO_3), monoetanolamina (MEA), e de água destilada para a produção do fertilizante.

Em seguida misturou-se o conteúdo do becker contendo o solvente monoetanolamina com o conteúdo do becker contendo água destilada que foram misturados com o auxílio de um agitador magnético até se obter uma mistura homogênea. Com isso, foi adicionado o ácido bórico aos poucos na solução em constante agitação, até que todo ácido bórico fosse adicionado, manteve-se a agitação até a completa solubilização do ácido bórico que resultou-se no fertilizante foliar Boro 10.

4.2 Análises dos Fertilizantes

Para as análises dos fertilizantes sólidos primeiramente as amostras devem ser quarteadas, pois chegam ao laboratório em grandes quantidades e normalmente granulados, em seguida as amostras são trituradas em um moinho SL-35. Essa etapa é essencial para o controle de qualidade, pois tem como função diminuir o tamanho das amostras, conseqüentemente, aumentando a superfície de contato, pois quanto maior a superfície de contato, maior o número de colisões efetivas, o que resulta em um aumento na velocidade de reação facilitando o uso da amostra no procedimento de análise.

Depois disso, pesou-se 1,0 g das amostras dos fertilizantes para beckers de 250 mL, adicionou 50 mL de água destilada e 3 mL de ácido clorídrico, p.a. Os beckers foram levados a chapa de aquecimento a 240° C, aqueceu até o início da ebulição e foram retirados da chapa, deixou-os esfriar.

Os fertilizantes que apresentam boro em sua composição são preparados a partir do ácido bórico que é um ácido fraco e não se dissocia muito. A reação de dissociação está representada abaixo pela equação 8.



Esta reação é dependente do pH, quando está com o pH acima de 9,24 o ânion $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ é predominante, já em pH abaixo de 9,24 predominam as espécies não iônicas.

Quando o ácido clorídrico é adicionado fornece H^+ para o sistema deixando todo boro presente nas amostras na forma solúvel devido a temperatura da chapa de aquecimento.

Depois disso esperou as amostras esfriarem até atingir a temperatura ambiente. Em seguida as amostras foram transferidas para os balões volumétricos e filtrou-se com papel de filtro com porosidade média.

A partir do filtrado foram feitas as diluições necessárias, considerando suas garantias.

A solução cromogênea foi preparada pela solubilização da azometina-H em uma solução de ácido ascórbico, pois ácido ascórbico, faz com que a solução de azometina seja mais estável ao ar. Esta solução deve ser preparada no mesmo dia que for utilizada, pois o ácido ascórbico na presença de oxigênio e de um catalisador se oxida tornando-se o ácido dehidroascórbico. Esse ácido possui pH abaixo de 4.

Com isso, haveria uma interferência na determinação de boro, pois a intensidade da cor do complexo com o boro sofre grande influência do pH. Por isso adiciona-se a solução tampão acetato/ácido acético para que o pH fique em torno de 5,4.

Além disso a reação de complexação do boro é de cinética lenta sendo necessário deixar as amostras e as soluções padrões de trabalho cerca de 30 minutos reagindo. A solução de azometina-H apresenta uma coloração amarelada e sua intensidade aumenta proporcionalmente com o aumento da concentração de boro presente na amostra, sendo assim, a solução fica com um amarelo mais intenso.

Inicialmente foram preparadas duas curvas de calibração diferentes. Em uma das curvas adicionou 1,5 mL de HCl concentrado em todas as soluções padrões de trabalho, enquanto que na outra, completou o volume apenas com água destilada.

Os resultados obtidos estão dispostos na tabela abaixo.

Tabela 2: Relação de concentração versus transmitância.

Concentração X (ppm)	Transmitância	
	Sem add de HCl	Com add. de HCl
0,0	100	100
0,5	86,6	79,7
1,0	74,7	63,7
1,5	64,1	51,5
2,0	54,4	40,6
2,5	47,4	33,0

Fonte: Autora

Beer em 1852 observou a relação existente entre a transmissão e a concentração do meio onde passa o feixe de luz. Uma certa solução absorve a luz e proporcionalmente à concentração molecular do soluto que nela encontra, isto é, *“A intensidade de um feixe de luz monocromático decresce exponencialmente à medida que a concentração da substância absorvente aumenta aritmeticamente”*.

A espectrometria de absorção molecular é baseada na medida de transmitância (T) ou absorbância (A), conforme relaciona a lei de Beer abaixo.

$$A = -\log T = \log \frac{t_0}{t} = \epsilon bc \quad \text{Equação 9.}$$

Considerando t_0 como intensidade incidente sobre a amostra, t sendo a intensidade transmitida pela amostra, ϵ a absortividade molar, b como caminho óptico da amostra e c como concentração da substância absorvente.

Logo, considerando que $A = \log \frac{t_0}{t}$, rearranjando esta equação tem-se a equação 10, mostrada abaixo.

$$A = \log \frac{t_0}{t}$$

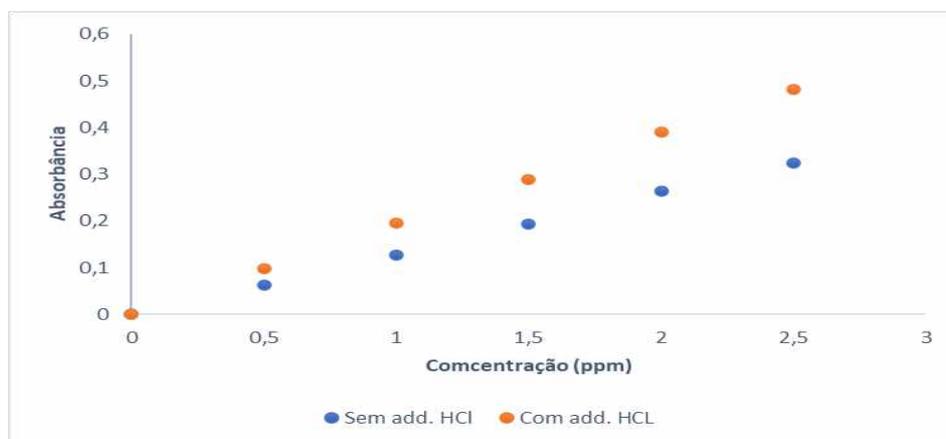
$$A = \log t_0 - \log t, \text{ sendo } t_0 = 100$$

$$A = \log 100 - \log t \quad \text{Equação 10}$$

De acordo com a equação 10 foi calculada a absorbância das curvas padrões.

De acordo com as curvas de calibração obtidas foi plotado o gráfico de absorbância versus concentração, para verificar qual curva teria o maior ângulo de inclinação, para avaliar qual delas era mais sensível.

Figura 9: Comparação entre as duas curvas de Calibração



Fonte: Autora

A curva de calibração sem adição de HCl teve um coeficiente angular de 0,1309, enquanto que a curva com adição de HCl o resultado foi de 0,1931, portanto como o coeficiente angular da segunda curva é maior, logo ela é mais sensível.

Como a curva de calibração adicionando HCl se mostrou mais sensível, optou-se por ela para prosseguir com as análises. Os dados obtidos considerando esta curva de calibração em meio de HCl está mostrado abaixo pela tabela 3.

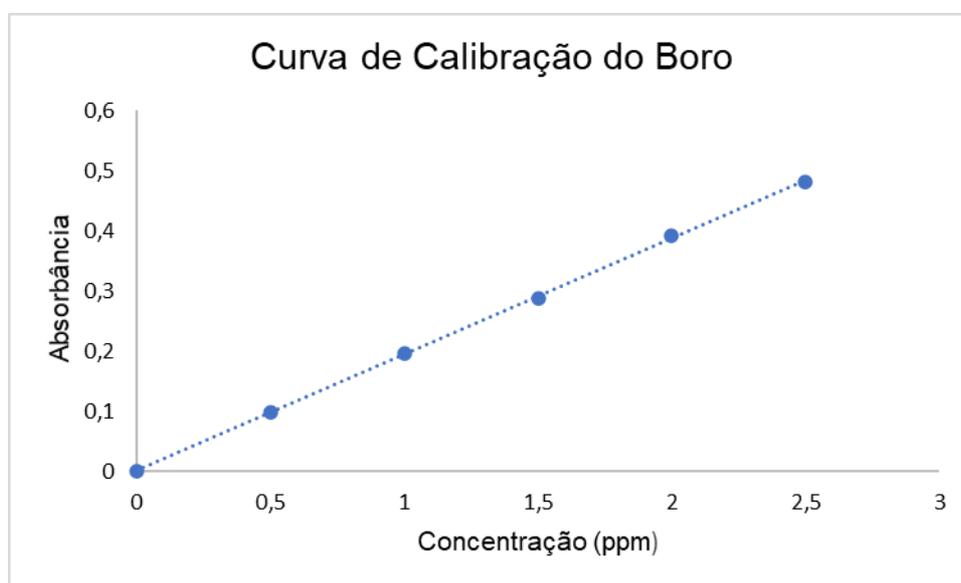
Tabela 3: Tratamento de dados.

Concentração X (ppm)	Transmitância T	Log t	Absorbância A
0,0	100	2,0	0,0
0,5	79,7	1,9014	0,09854
1,0	63,7	1,8041	0,1958
1,5	51,5	1,7118	0,2882
2,0	40,6	1,6085	0,3915
2,5	33,0	1,5185	0,4815

Fonte: Autora.

De acordo com esses dados foi possível a construção do gráfico abaixo.

Figura 10: Gráfico de Absorbância versus concentração.



Fonte: Autora

A partir do gráfico obteve-se a equação da reta mostrada a seguir com $R^2=0,9998$. Com isso foi possível calcular a concentração de boro de amostras com concentrações de boro desconhecidas.

$$y = 0,1931x + 0,0012 \quad \text{Equação 11}$$

Os resultados das amostras analisadas foram dispostos na tabela 3 mostrada abaixo. As amostras que foram deixadas na claridade não apresentaram resultados diferentes das que foram deixadas no escuro, mostrando que a luminosidade não influencia na complexação do boro, porém o tempo de reação em que umas amostras passaram de 40 minutos tiveram um decréscimo no valor da absorbância. Isso se deve ao processo de oxidação do

ácido ascórbico que altera o pH da solução resultando em uma menor concentração de boro.

Tabela 4: Resultados da resposta analítica do equipamento para as amostras analisadas (n=3).

Amostra	Transmitância			Média
	Medida 1	Medida 2	Medida 3	
A1	62,3	62,4	62,7	62,5 ± 0,2
A2	61,8	62,1	61,9	61,9 ± 0,1
A3	63,5	62,6	63,4	63,2 ± 0,4
A4	63,1	63,0	62,9	63,00 ± 0,08

Fonte: Autora

De acordo com as médias obtidas, foram realizados os cálculos de absorbância de cada amostra de acordo com a equação 9, onde os resultados obtidos são mostrados abaixo pela tabela 5.

Tabela 5: Absorbância das amostras

Amostra	Transmitância		Absorbância
	t (média)	Log t	A
A1	62,5	1,7958	0,2041
A2	61,9	1,7917	0,2083
A3	63,2	1,8007	0,1993
A4	63,00	1,7993	0,2006

Fonte: Autora

De acordo com a tabela 4 e a equação 11, foi calculado a concentração (x) de boro nas amostras analisadas, tendo como resultado para $x_{A1} = 1,051 \pm 0,006$ ppm; $x_{A2} = 1,072 \pm 0,004$ ppm; $x_{A3} = 1,025 \pm 0,01$ ppm e $x_{A4} = 1,032 \pm 0,003$ ppm.

Com foram feitas diluições para as análises dos fertilizantes. O resultado obtido foi multiplicado pela diluição, como na equação 12.

$$\text{Diluição} = \frac{\text{Vol.do balão (1ª diluição)}}{\text{Peso da amostra}} \times \frac{\text{Vol.do balão (2ª diluição)}}{\text{Aliquota}} \quad \text{Equação 12}$$

Para amostra A1 o calculo da diluição foi feito de acordo com a equação 12, usando transformações de unidades adequados para que o resultado final seja expresso em porcentagem.

$$D = \frac{250 \text{ mL}}{0,5 \text{ g}} \times \frac{200 \text{ mL}}{1 \text{ mL}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \times 100\%$$

$$D = 10 \frac{\text{L}\%}{\text{mg}}$$

Os cálculos foram repetidos para todas as amostras e os resultados estão disposto na tabela 6.

Tabela 6: Resultados das análises dos fertilizantes

Amostra	Concentração(mg/L)	Diluição ($\frac{L\%}{mg}$)	Concentração (%)
Fertilizante Foliar (A1)	1,051	10	10,52 ± 0,06
Ulexita (A2)	1,071	10	10,72 ± 0,04
FMM 10-00-40 (A3)	1,026	0,5	0,51 ± 0,01
FMC 12-40-00 (A4)	1,032	1,0	1,032 ± 0,003

Fonte: Autora

O limite de detecção (LD) define-se por ser o valor que deve ser três vezes maior que o desvio padrão de dez medidas do branco da amostra, sendo assim, pode-se afirmar que o analito está presente na amostra em quantidade detectável pelo método utilizado se o sinal obtido for maior que o limite de detecção.

Os valores de absorvância das dez medidas do branco estão representados abaixo na tabela 7.

Tabela 7: Valores de absorvância de dez medidas do branco

Medida	Absorvância
01	0,006564
02	0,007888
03	0,009217
04	0,01055
05	0,007004
06	0,006123
07	0,008331
08	0,01412
09	0,01099
10	0,00877

Autora

O resultado do cálculo do desvio padrão das dez medidas do branco foi de 0,002292. Logo o limite de detecção é de 0,0068. Para obter o valor em concentração, divide-se o resultado pelo coeficiente angular da curva de calibração, resultando em um valor de 0,035 mg/L. Já o limite de quantificação foi definido com sendo 3,3 x LD, que é definido como sendo a menor concentração que pode se mensurada. Calculando LQ obtém-se 0,1 mg/L.

O fertilizante foliar Boro 10 trata-se de um produto onde o micronutriente é comercializado de forma separada sendo aplicado nas culturas quando há uma deficiência desse elemento, principalmente nos períodos de floração e pegamento, pois nessas fases necessita de uma maior demanda por boro. E por ser complexado com monoetanolamina possibilita uma melhor absorção de boro.

Por ser um fertilizante fluido, quando sua garantia não está de acordo com o valor esperado faz uma análise de densidade, para averiguar se há um erro na preparação do fertilizante ou se ocorreu algum erro durante a determinação de boro.

A análise de densidade foi feita com um balão volumétrico de 50 mL devidamente seco. O balão foi colocado na balança que foi tarada, em seguida adicionou o fertilizante foliar até o menisco e anotou o valor da massa obtida, que foi de 67,4677 g. A densidade foi calculada dividindo o valor da massa obtida por 50 mL. O valor obtido foi de aproximadamente 1,35 g/mL.

As amostras A3 e A4 tratam-se de fertilizantes se tratam de misturas, possuindo em sua composição quantidades menores de boro na sua composição. Para o FMM 10-00-40 o valor declarado de boro é de 0,5%, enquanto que no FMC 12-40-00, o valor de boro declarado é de 1,0%. Quando as análises de boro dos fertilizantes minerais, normalmente na forma granulada, não apresentam o valor esperado, faz-se uma nova quarteação e a amostra é triturada novamente para verificar se não houve perda de boro durante o quarteamento e realiza uma nova análise.

5.0 Conclusões

O método espectrofotométrico utilizando a azometina-H como reagente cromóforo, apresenta uma boa sensibilidade na determinação de boro, além de não apresentar interferência da maioria dos íons utilizados na composição dos fertilizantes. Também foi possível concluir que a luminosidade não influencia na reação de complexação do boro, mas como se trata de uma reação de cinética lenta é necessário deixar reagindo por cerca de 40 minutos para obter resultados satisfatórios. Os resultados mostraram que o método apresenta uma boa precisão e exatidão com LD e LQ, 0,035 mg/L e 0,1 mg/L, respectivamente. O esperado com a preparação do fertilizante e as análises realizadas foram satisfatórios pois as quantidades do micronutriente boro presente nas amostras estavam de acordo com suas especificações, além disso, a formulação do fertilizante boro 10 foi bem sucedida evidenciada pela valor de sua densidade.

Referências Bibliográficas

- ALMEIDA, J. C. V. D. **Laborsolo Academy**, 2015. Disponível em: <<https://www.laborsoloacademy.com.br/plantas/atencao-aos-micronutrientes-o-boro/>>. Acesso em: 2020 agosto 30.
- BRASIL. Decreto N° 4.954, de 14 de janeiro de 2004. **Estabelece normas sobre registro, padronização, classificação, inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, biofertilizantes, remineralizadores e substratos para plantas destinado à agricultura**, 2004. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2004/decreto/d4954.htm?fbclid=IwAR0QGXn_uuN_P-8mF6TDunks9WHx3clHC3VhJqR5DS6eO4tAKkjLb1beyNw#:~:text=Aprova%20o%20Regulamento%20da%20Lei,agricultura%2C%20e%20d%C3%A1%20outras%20provid%C3%AAs>. Acesso em: 29 ago. 2020.
- BRASIL. Instrução Normativa MAPA N° 46 DE 22/11/2016. **Estabelece as regras sobre definições, exigências, especificações, garantias, registro de produto, autorizações, embalagem, rotulagem, documentos fiscais, propaganda e tolerâncias dos fertilizantes minerais destinados à agricultura, na forma desta Instrução**, 14 janeiro 2007. Disponível em: <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=332894>>. Acesso em: 15 agosto 2020.
- BRASIL. **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organominerais e corretivos**. Secretaria de Defesa Agropecuária. Coordenação-Geral de Apoio Laboratorial; Murilo Carlos Muniz Veras (Org.). Brasília: MAPA/SDA/CGAL, p. 220 P. 2014.
- BRASIL. Instrução Normativa N°39, de 8 de agosto de 2018. **Estabelece regras sobre definições, exigências, especificações, garantias, registro de produto, autorizações, embalagem, rotulagem, documentos fiscais, propaganda e tolerâncias dos fertilizantes minerais destinados à agricultura**, 14 Agosto 2018. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/legislacao/in-39-2018-fert-minerais-versao-publicada-dou-10-8-2018.pdf>>. Acesso em: 15 outubro 2019.
- CAPELLE, R.. Microdosage colorimetrique du bore en milieu aqueux, au moyen de reactifs a groupement azoique ou imine derives des acides H et K. **Analytica Chimica Acta**, Holanda, v.24, 1961. p.555-572.
- FERTILIZANTES agroindústria & sustentabilidade. Rio de Janeiro: F.E LAPIDO-LOUREIRO; R.MELAMED E J.FIGUEIREDO NETO, 2008.
- LOUREIRO, F. E. L.; MELAMED, R. G.; FIGUEIREDO NETO, J. D. **Fertilizantes agroindústria & sustentabilidade**. Rio de Janeiro. 2009.
- MALAVOLTA, E. **Elementos de Nutrição Mineral de Planta**. [S.l.]: Editora Agronômica Ceres, 1980.
- MALAVOLTA, E. **Manual de química agrícola: adubos e adubação**. São Paulo/SP: Editora Agronômica Ceres, v. 3° edição, 1981.

MALAVOLTA, E. O futuro da nutrição de plantas tendo em vista aspectos agronômicos, econômicos e ambientais. **Informações Agronômicas** n° 121, Março 2008. 24.

MELLON, M. G.; MORRIS, V. N.. An electrometric study of the titration of boric acid, 1924. *Ind. and Eng. Chem.* 16(2):123-126.

MENDHAM, J. et al. **Vogel, Análise Química Quantitativa**. 6° Edição. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

MICROQUÍMICA. Nutrição das Plantas. **Microquímica Indústrias Químicas Ltda**, 2014. Disponível em: <<https://www.microquimica.com/site/nutricaoplantas/3/boro>>. Acesso em: 9 Novembro 2019.

MULTITECNICA. Fertilizantes: Conheça os Tipos mais Comuns. **MultiTecnica Fertilizantes: Conheça os Tipos mais Comuns**, 06 Dezembro 2018. Disponível em: <<http://blog.multitecnica.com.br/fertilizantes-conheca-os-tipos-mais-comuns>>. Acesso em: 16 Outubro 2019.

NUNES, J. L. D. S. Fertilizantes - Conceitos. **Agrolink**, 12 Setembro 2016. Disponível em: <https://www.agrolink.com.br/fertilizantes/fertilizantes---conceitos_361461.html>. Acesso em: 15 Outubro 2019.

PEREIRA, H. S.; MELLO, S. C. **Aplicações de fertilizantes foliares na nutrição e na produção do pimentão e do tomateiro**. Brasília. 2002.

SKOOG et al. **Fundamentos de Química Analítica, Tradução da 8ª Edição norte-americana**. São Paulo-SP: Editora Thomson, 2006.

WOLF, B. The determination of boron in soil extracts, plant materials, composts, manures, water and nutrient solutions. **Soil Science and Plant Analysis**, v. 2, 1971. 363.