

## DESENVOLVIMENTO DE PRODUTOS PARA APLICAÇÃO FOLIAR DE MICRONUTRIENTES EM PLANTAS

Keila C. Marques da Silva<sup>1\*</sup>, Ana M. da Costa Ferreira<sup>1\*</sup>

*1 – Instituto de Química, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, SP*  
[keila.silva@icl-group.com.br](mailto:keila.silva@icl-group.com.br)

**Resumo:** Plantas necessitam de diferentes nutrientes para seu crescimento adequado, incluindo compostos de nitrogênio, fósforo e vários íons metálicos. Diferentes aminoácidos podem ser diretamente absorvidos e constituem a principal forma de transporte de compostos baseados em nitrogênio em plantas. Visando desenvolver produtos adequados para a captação de metais essenciais para um eficiente crescimento de plantas, foram preparados *in situ* compostos de cobre(II), manganês(II), zinco(II), cobalto(II) e níquel(II) com os complexantes ácido aspártico ou ácido glutâmico, que em seguida foram secos em *spray dryer* para obtenção dos respectivos complexos na forma sólida. Esses materiais foram então caracterizados através de solubilidade, pH, densidade, pH de decomposição, compatibilidade com agrotóxicos e compostos afins e corrosão, além de análises CNH e espectroscopia FTIR, obtendo-se resultados bastante satisfatórios para sua adequada aplicação foliar em cultura de soja.

**Palavras-chave:** metais de transição, ácido aspártico, ácido glutâmico, estabilidade térmica, aplicação foliar.

### *Development of products for foliar application of nutrients in plants*

#### **Abstract:**

Different nutrients are crucial for the appropriate growth of plants, comprising nitrogen, phosphorus, and diverse metal ions. Aminoacids can be directly absorbed and represent the main mode of nitrogen transport in plants. In this work, complexes of the metal ions copper(II), manganese(II), zinc(II), cobalt(II) and nickel(II) were prepared *in situ* by coordination of aspartic acid or glutamic acid to each metal ion. The final coordination compounds were then dried in a spray dryer to obtain the corresponding compounds in solid form. Their characterizations through solubility, pH, density, decomposition pH, compatibility with pesticides and similar compounds, and corrosion were carried out. Additional CNH analyses and FTIR spectroscopy, provided satisfactory results for each of the determinations. The developed compounds have high stability under thermal stress when subjected to accelerated aging. Results indicated that they are suitable for foliar applications in soybean culture.

**Keywords:** transition metal complexes, aspartic acid, glutamic acid, thermal stability, foliar application.

#### **Introdução**

A deficiência em nutrientes pode ser um fator importante na queda de produtividade de uma cultura. Assim, fornecer um suprimento adequado de todos os nutrientes cruciais para a planta no seu período de crescimento constitui a meta principal deste trabalho. A chamada micronutrição foliar consiste em aspergir micronutrientes diretamente nas folhas da planta.<sup>1</sup> Constitui um método eficiente para fornecer os nutrientes necessários que apresentam problemas na sua fixação no solo.

Íons metálicos como ferro, zinco, manganês e cobre são micronutrientes essenciais para o bom crescimento de plantas, sendo inseridos no sítio ativo de proteínas envolvidas em seu metabolismo e desenvolvimento, onde desempenham papel estrutural e/ou catalítico. Por outro lado, nitrogênio é um macroelemento imprescindível para a planta, garantindo seu crescimento e desenvolvimento. Sua absorção principal ocorre pela captação de ânions nitrato ou cátions amônio pelas raízes, enquanto compostos orgânicos de N como aminoácidos são assimilados tanto nas raízes como nas folhas.<sup>2</sup> Aminoácidos são transportados e alocados adequadamente nas plantas através de proteínas transportadoras.<sup>3</sup> Mais recentemente, fertilizantes têm sido propostos baseados em aminoquelatos, capazes de coordenar íons metálicos, formando compostos muito estáveis termodinamicamente e de serem transportados a sítios onde são necessários.<sup>4</sup> Muitos dos estudos focalizam separadamente o transporte do N inorgânico do orgânico, mas há evidências de que a combinação deles pode trazer

progressos significativos à produtividade da colheita.<sup>5</sup> A necessidade de se fornecer íons de metais de transição, como cobre, manganês ou zinco, às plantas decorre de sua nutrição e do papel fundamental que cada um dos macros e micronutrientes tem no metabolismo foliar, seja como substrato (composto orgânico) ou em sistemas enzimáticos.<sup>3,6</sup>

O objetivo desse trabalho é desenvolver complexos de aminoácidos com os metais cobre, manganês, zinco, cobalto e níquel para aplicação foliar e elucidar os prováveis mecanismos de absorção pela planta.

## Experimental

### *Síntese dos compostos de coordenação*

Os correspondentes complexos com os aminoácidos *L*- ácido aspártico e *L*-ácido glutâmico dos íons metálicos já citados foram obtidos em solução aquosa, a partir de misturas estequiométricas (M:L 1:2) com controle de temperatura e pH, conforme descrito anteriormente.<sup>7</sup> As espécies obtidas são neutras [ML<sub>2</sub>].

### *Avaliação de compatibilidade físico-química com agrotóxicos, corrosão, pH de decomposição, determinação de pH, densidade e solubilidade*

A avaliação de compatibilidade físico-química com agrotóxicos foi realizada conforme ABNT NBR 13875.<sup>8</sup> Já determinações de corrosão, pH de decomposição, pH, densidade e solubilidade foram realizadas conforme manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes e corretivos e metodologia desenvolvida e de domínio da empresa, nos laboratórios da ICL Ind. SA.<sup>9,10</sup>

### *Determinação de CHN, MIP-OES e FTIR*

As análises elementares de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) foram obtidas utilizando Analisador Elementar de CHN da Central Analítica do Instituto de Química da USP. Os teores de metais nos compostos secos foram determinados via MIP-OES conforme metodologia utilizada nos laboratórios ICL Ind. AS. Já espectros vibracionais na região do Infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro FTIR Spectrum Two–Perkin Elmer, utilizando janela espectral de 400–4000 cm<sup>-1</sup>.

### *Aplicação foliar*

A aplicação foliar foi realizada conforme metodologia desenvolvida na fazenda experimental da ICL, com Cu, Mn, Zn e Mg (sendo Cu e Mg via solo e Mn e Zn via hidroponia) pois não são obtidas respostas para aplicações foliares de Co e Ni, pois as quantidades de Co e Ni presentes no solo já são suficientes parcial ou totalmente para suprir as quantidades exigidas pela cultura.<sup>11, 12</sup> Após aplicação foi determinado o índice de SPAD (Soil Plant Analysis Development – Análise de desenvolvimento de planta de solo)<sup>13</sup> ao longo dos dias e análise de teor de metal contido antes e após aplicação foliar.

## Resultados e Discussão

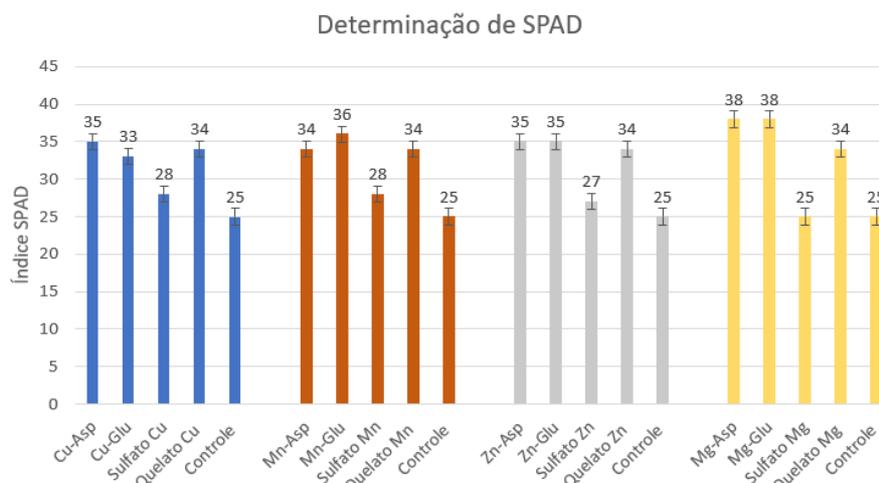
Durante o processo de síntese dos complexos, observou-se ao final das reações aspecto límpido e isento de insolúveis nas soluções, demonstrando que todo o metal na forma de carbonato/óxido, que possui baixa solubilidade, foi convertido ao complexo esperado, na forma neutra [ML<sub>2</sub>].

A avaliação de compatibilidade físico-química com agrotóxicos foi realizada conforme descrito na parte experimental. Os resultados satisfatórios para todos os complexos podem ser vistos na Tabela 1, bem como a solubilidade determinada após secagem dos compostos via spray dryer.

Compostos	Compatibilidade	Corrosão	pH de quebra meio ácido	pH de quebra meio básico	pH	Densidade	Solubilidade
[Cu(Asp) <sub>2</sub> ]	Compatível	Não há	0,2	11,3	7,5	0,850 g/cm <sup>3</sup>	1200 g/L
[Mn(Asp) <sub>2</sub> ]	Compatível	Não há	0,2	12,0	8,0	0,750 g/cm <sup>3</sup>	800 g/L
[Zn(Asp) <sub>2</sub> ]	Compatível	Não há	0,2	11,8	7,5	0,940 g/cm <sup>3</sup>	600 g/L
[Ni(Asp) <sub>2</sub> ]	Compatível	Não há	0,2	12,0	7,5	0,850 g/cm <sup>3</sup>	900 g/L
[Co(Asp) <sub>2</sub> ]	Compatível	Não há	0,2	11,4	8,0	0,850 g/cm <sup>3</sup>	1000 g/L
[Cu(Glu) <sub>2</sub> ]	Compatível	Não há	0,2	11,9	7,5	0,950 g/cm <sup>3</sup>	1150 g/L
[Mn(Glu) <sub>2</sub> ]	Compatível	Não há	0,3	12,2	8,0	0,740 g/cm <sup>3</sup>	820 g/L
[Zn(Glu) <sub>2</sub> ]	Compatível	Não há	0,2	11,86	7,5	0,950 g/cm <sup>3</sup>	680 g/L
[Ni(Glu) <sub>2</sub> ]	Compatível	Não há	0,1	11,60	7,5	0,850 g/cm <sup>3</sup>	1000 g/L
[Co(Glu) <sub>2</sub> ]	Compatível	Não há	0,2	11,1	8,0	0,810 g/cm <sup>3</sup>	1100 g/L

**Tabela 1** – Resultados de compatibilidade físico-química, corrosão, pH de decomposição e solubilidade obtidos. Metais na forma divalente; ASP = ânion aspartato<sup>-</sup>; GLU = ânion glutamato<sup>-</sup>.

Ao caracterizar CHN nos compostos, obteve-se variação abaixo de  $\pm 5\%$  do esperado, que, combinada com determinações dos teores dos metais via MIP-OES e espectros de FTIR onde fica evidenciado que a ausência das bandas que são atribuídas aos grupos  $\text{NH}_3^+$  e  $\text{COO}^-$  no espectro do complexo é indicativo da coordenação dos grupos amina e carboxílico ao metal. Outro indicativo da complexação do metal com esses grupos é o surgimento de bandas atribuídas aos grupos  $\text{NH}_2$  e carboxila ( $\text{C}=\text{O}$ ), pois estes inexistem no aminoácido livre devido sua forma zwitteriônica. A presença de banda referente às vibrações da  $\text{C}=\text{O}$  é devido à reconstrução da dupla. Assim sugere-se que os aminoácidos Asp e Glu estejam coordenados bidentalmente aos íons metálicos pelo átomo de nitrogênio do grupo amina e o átomo de oxigênio do grupo carboxílico, ou seja, na forma de composto quelato neutro,  $[\text{ML}_2]$ .<sup>14</sup>



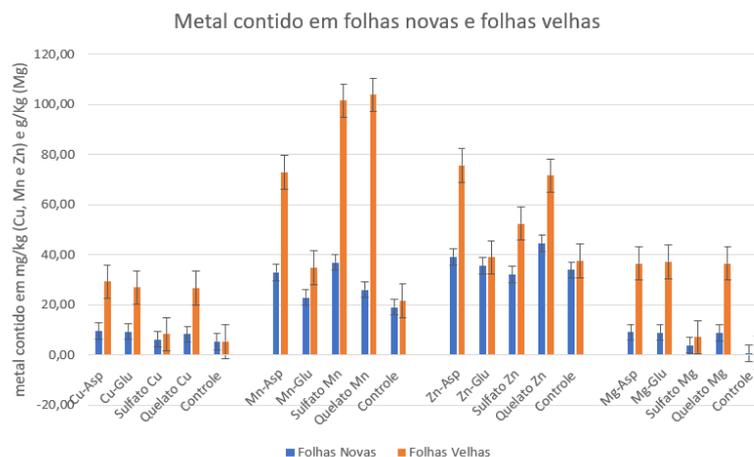
**Gráfico 1** – Determinação de SPAD em plantas nutridas com os sais e complexos de Cu, Mn, Zn e Mg,  $[\text{ML}_2]$ , comparados a sais sulfato. Etilenodiaminatetraacetato (edta) foi usado como quelante padrão. Controle = sem aplicação.

A determinação de SPAD foi realizada ao longo de dez dias, com monitoramento periódico. Os resultados, apresentados no Gráfico 1 e Figura 1, mostram que as plantas nutridas com os compostos desenvolvidos a base de ácido aspártico e ácido glutâmico com os metais apresentam maior desenvolvimento do que o controle e outras fontes convencionais (como os sais de sulfato).



**Figura 1** – Determinação de SPAD ao longo do tempo – desenvolvimento no tamanho das folhas com aplicação dos complexos de cada metal com aminoácidos,  $[ML_2]$ , em comparação com respectivos sais sulfato ou usando edta como quelante padrão. Controle = sem aplicação.

Após 10 dias das aplicações foliares, foi realizada a segmentação e caracterização das folhas para obter os resultados de teor dos metais nas folhas velhas (folhas que receberam aplicação) e folhas novas (folhas que cresceram após e não receberam aplicação). Em todas as aplicações, os resultados encontrados foram superiores ao controle e fonte convencional sulfatada, dados apresentados no Gráfico 2. Com os teores dos metais nas folhas novas superiores ao controle (não recebeu nenhum tipo de nutrição dos metais) pode-se inferir que os compostos translocaram, como era de previsto considerando o mecanismo de absorção de N em plantas.



**Gráfico 2** – Determinação de teor contido em folhas novas e folhas velhas, após 10 dias de aplicação foliar, utilizando sais sulfato, complexos  $[ML_2]$  com os aminoácidos ou quelante padrão edta.

### Conclusões

Os compostos de coordenação utilizados, na forma de aspartato ou glutamato, apresentaram boa estabilidade química, compatibilidade com defensivos agrícolas e boa resposta às caracterizações diversas. Sua aplicação foliar mostrou resultados promissores, num monitoramento pelo período de 10 dias, quanto à produtividade e reconhecimento dos ligantes pela planta, provavelmente por se tratar de compostos endógenos, isto é, ligantes orgânicos que estão presentes nas suas vias metabólicas. Todos os íons mostraram-se suficientes para suprir a necessidade nutricional e a translocação observada nos testes de folhas velhas para folhas novas demonstra que a aplicação foi bastante eficiente.

### Agradecimentos

Agradecemos à empresa ICL América do Sul e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP, Proc. 2013/07937-8, CEPID Redoxoma) pelo apoio ao Laboratório de Bioinorgânica, Catálise e Farmacologia (IQ/USP).

### Referências:

1. Z. Zahed et al., *Foliar Micro-nutrition of Vegetable Crops, a Critical Review*, Curr. J. App. Sci. Technol. **2021**, 40, 1-12
2. T. Näsholm, K. Kielland, U. Ganeteg, *Uptake of organic nitrogen by plants*. New Phytol. **2009**, 182, 31–48.
3. Yang, G. et al., *Amino Acid Transporters in Plant Cells: A Brief Review*, Plants, **2020**, 9, 967; doi:10.3390/plants9080967
4. M.K. Souri, *Aminochelate fertilizers: the new approach to the old problem, a review*. Open Agriculture, **2016**, 1, 118-123.
5. M. Tegeder, C. Masclaux-Daubresse *Source and sink mechanisms of nitrogen transport and use*, New Phytologist **2018**, 217, 35–53. doi: 10.1111/nph.14876,
6. Lucena, J. J. *El empleo de complejantes y quelatos en la fertilización de micronutrientes*. Revista Ceres **2009**, 20, 527
7. K.C.M. Silva, A. M. C. Ferreira, *Desenvolvimento de compostos de coordenação para aplicação foliar*, 2º Anais do Programa de Mestrado Profissional do IQ da USP, Ed. Blucher, **2020**, p. 88-92.
8. ABNT NBR 13875, Agrotóxicos e afins – Avaliação de compatibilidade físico-química. Brasil. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, **2014**.
9. Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes corretivos - *Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*, Brasil **2014**
10. V. F. D. E. A. Souza, *Embrapa Informação Tecnológica*. Brasília, DF, **2011**.
11. G.J. Sfredo, *Indicação da aplicação de doses de micronutrientes no solo, para a cultura de soja*. Tecnologias de produção de soja região central do Brasil - Londrina, 226p.
12. F.H.Oliveira, R.F. Novais, V.H. Alvarez, R.B. Cantarutti, *Desenvolvimento de um sistema para recomendação de adubação para a cultura da bananeira*. Revista Brasileira de Ciência do Solo, **2005**, 29 (1), 131-142.
13. P.T. Gil et al.; *Horticultura Brasileira* **2002**, 20, 611-615.

14. J. M. Murphy, B. A. Powell, J. L. Brumaghim, *Stability constants of bio-relevant, redox-active metals with amino acids: The challenges of weakly binding ligands*. *Coord. Chem. Rev.* **2020**, 412, 213253.