

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
CAMPUS JATAÍ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA

**EXTRATORES DE SILÍCIO DISPONÍVEL
EM ESCÓRIAS E FERTILIZANTES**

Marcos Humberto Silva De Assis

Biólogo

JATAÍ – GOIÁS – BRASIL

Abril de 2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
CAMPUS JATAÍ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA

**EXTRATORES DE SILÍCIO DISPONÍVEL
EM ESCÓRIAS E FERTILIZANTES**

Marcos Humberto Silva De Assis

Orientador: Dr. Hamilton Seron Pereira

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Goiás – UFG, Campus Jataí, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Agronomia (Produção Vegetal)

JATAÍ – GOIÁS – BRASIL

Abril de 2011

MARCOS HUMBERTO SILVA DE ASSIS

TÍTULO: "EXTRATORES DE SILÍCIO DISPONÍVEL EM ESCÓRIAS E FERTILIZANTES"

Dissertação DEFENDIDA e APROVADA em 12 de abril de 2011, pela Banca Examinadora constituída pelos membros:



Prof. Edsonilton Saron Pereira
Presidente - CAJUFQ



Prof. Dr. Manoel Aquilino Carbone Carneiro
Membro - CAJUFQ



Prof. Dr. Carlos Henrique Hoff Bast
Membro Externo - Universidade Exata/CEBUT

Unifeg - Goiás
Brasil

DADOS CURRICULARES DO AUTOR

MARCOS HUMBERTO SILVA DE ASSIS – Filho de Nilton Divino da Silva e Neuracilva de Assis, nascido no município de Itajá, Goiás, em 15 de novembro de 1978. Em 1999 ingressou na Universidade Federal de Goiás, onde, em 2003, obteve o título de Biólogo. Atualmente trabalha na Universidade Federal de Goiás, onde ocupa o cargo de Técnico de Laboratório de Solos. Em agosto de 2009 iniciou-se o curso de Mestrado em Agronomia na UFG, concentrado seus estudos na área de solos.

“...Quando menos esperamos, a vida coloca diante de nós um desafio para testar nossa coragem e nossa vontade de mudança; neste momento, não adianta fingir que nada acontece, ou desculpar-se dizendo ainda que não estamos prontos.”

Paulo Coelho

A minha esposa Vanessa, pelo carinho, compreensão, apoio e confiança

Dedico e Ofereço

AGRADECIMENTOS

À Deus em primeiro lugar.

À Universidade Federal de Goiás.

À Fundação de Apoio a Pesquisa do Estado de Goiás (FAPEG), pela concessão da bolsa.

Aos meus pais, Nilton e Neuracilva, ao meu irmão, Juliano, a minha “mãedrastra” Zenaide, pelo apoio dado a esta nova etapa da vida.

Ao prof. Dr. Hamilton Seron Pereira, pela orientação, dedicação, paciência, conselhos e apoio para que esse trabalho fosse realizado.

Ao prof. Dr. Raimundo Gomes, pelas correções sugeridas.

Ao meu grande amigo Cleumar Tristão de Aguiar, pelo incentivo dado desde o começo dessa jornada.

Ao pesquisador Dr. Pedro da EMBRAPA Arroz e Feijão por ter disponibilizado a semente da cultura do arroz para condução do experimento.

Aos amigos, Matheus Ribeiro e sua esposa, Eveline Vilela, pela força, incentivo e conselhos dados para confecção desse trabalho.

Ao prof. Dr. Edésio Fialho dos Reis, pelo longo tempo de convívio e ensinamentos.

Ao prof. Dr. Marco Aurélio Carbone Carneiro, pela amizade, paciência, compreensão e ensinamentos.

Ao prof. Dr. Carlos Henrique Hoff Brait, pela oportunidade profissional, e participação da banca de defesa.

Aos meus colegas, Newton Cabral, Eroni Toledo, Leonardo, Thiago, Diego, Dorotéia, Paula, Valúcia, Franciane, Emiliane, Larissa e ao José Acácio, pelo tempo que passamos junto nessa etapa da vida.

Ao Rogério (Portelândia) e ao Elias Brod, pela amizade, paciência, tolerância, e ajuda dada na implantação e condução do experimento.

Aos colegas de trabalho, que sempre tiveram presente, e de uma forma ou de outra contribuíram para o sucesso desse trabalho: Érica, Carla Helrigle, Jefferson, Vânia, Otajiba, Itamar, Lucielle, Eleuzzy Mone e ao senhor Clarito, meu muito obrigado.

SUMÁRIO

	Página
RESUMO.	ix
ABSTRACT.	x
1 CONSIDERAÇÕES GERAIS.	1
1.1 INTRODUÇÃO.	1
1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.	2
1.2.1 Silício.	2
1.2.2 Silício na planta.	3
1.2.3 Si no solo.	4
1.2.4 Si em fertilizantes.	5
1.3 REFERÊNCIAS.	7
2 EXTRATORES DE SILÍCIO DISPONÍVEL EM ESCÓRIAS E FERTILIZANTES APLICADOS EM UM LATOSSOLO VERMELHO DISTROFÉRRICO CULTIVADO COM ARROZ.	10
RESUMO.	10
ABSTRACT.	11
2.1 INTRODUÇÃO	12
2.2 MATERIAL E MÉTODOS	13
2.2.1 Soluções extratoras.	15
2.2.2 Procedimentos de análises nas fontes de silício.	15
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.	16
2.3.1 Avaliação dos extratores pelo uso do banho-maria.	16
2.3.2 Avaliação dos extratores pelo no uso da autoclave.	18
2.3.3 Relação entre extratores e o Si extraído pelo arroz	18
2.3.4 Relação entre extratores e forma de indução.	21
2.3.5 Avaliação de produção e Si na parte aérea.	22
2.4 CONCLUSÃO.	24
2.5 REFERÊNCIAS.	25
3. EXTRATORES DE SILÍCIO DISPONÍVEL EM ESCÓRIAS E FERTILIZANTES APLICADOS EM UM NEOSSOLO QUARTZARÊNICO CULTIVADO COM ARROZ.	27
RESUMO.	27

ABSTRACT.	28
3.1 INTRODUÇÃO.	29
3.2 MATERIAL E MÉTODOS.	30
3.3.1 Soluções extratoras.	32
3.3.2 Procedimentos de análises das fontes de silício.	32
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.	33
3.3.1 Avaliação de produção e Si na parte aérea.	36
3.4 CONCLUSÃO.	37
3.5 REFERÊNCIA.	38
4. EXTRAÇÃO DE SILÍCIO DISPONÍVEL EM ESCÓRIAS E FERTILIZANTES APLICADOS EM UM NEOSSOLO QUARTZARÊNICO CULTIVADO COM ARROZ.	40
RESUMO.	40
ABSTRACT.	41
4.1 INTRODUÇÃO.	42
4.2 MATERIAL E MÉTODOS.	43
4.2.1 Soluções extratoras.	45
4.2.2 Procedimentos de análises.	46
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.	46
4.3.1 Avaliação de produção e Si na parte aérea.	49
4.4 CONCLUSÃO.	51
4.5 REFERÊNCIAS.	52
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.	54

EXTRATORES DE SILÍCIO DISPONÍVEL EM ESCÓRIA E FERTILIZANTES

RESUMO – O Si (Silício) é considerado como sendo um elemento benéfico para as plantas e classificado como um micronutriente. Vários são os benefícios do Si para a agricultura, principalmente para as gramíneas, até o presente momento não existem metodologias confiáveis e eficientes para quantificar o Si disponível. Foram estudadas, então, metodologias capazes de quantificar o Si disponível em escória e fertilizantes. O objetivo do trabalho foi avaliar as variações do uso do Carbonato de Sódio + Nitrato de Amônio ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$) com EDTA dissódico como extratores de Si em fertilizantes através de experimentos com a cultura de arroz em um Latossolo Vermelho distroférico e um Neossolo Quartzarênico órtico típico, montado em delineamento inteiramente casualizado em casa-de-vegetação, com as soluções extratoras em esquema fatorial, com as diferentes fontes, 5 extratores de Si e 3 repetições. As extrações com as 4 soluções foram induzidas em autoclave por 1 h a 121°C e em banho-maria por 1:30 hora a $900 (\pm 3^\circ)$, além disso, foi utilizado o extrator S1 como padrão, que consistia em uma solução que não utilizou autoclave e nem banho-maria e repouso de 5 dias. O método utilizando a autoclave foi mais eficiente que o banho-maria e a melhor solução de extração foi com Na_2CO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + EDTA disódico $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ e NH_4NO_3 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$.

Palavras chave – autoclave, banho-maria, extração de silício, metodologia de análise

AVAILABLE SILICON EXTRACTORS IN SLAG AND FERTILIZERS

ABSTRACT – Silicon is considered a beneficial element for plants and classified as a micronutrient. The use of Si brings innumerable for agriculture, particularly for grasses, up to now there are no reliable or efficient methodologies for quantifying available Si. Thus, methodologies able to quantify the available silicon in slags and fertilizers were evaluated. The aim of the work was to assess changes in the use of sodium carbonate + ammonium nitrate ($\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$) with disodium EDTA as extracting Si fertilizers through experiments with the cultivation of rice in an Oxisol and in a Haplortox Quartzipsamment soil typically displaced in a randomized design scheme in a green-house experiment in a factorial design with different sources, 5 Si extractors and 3 replicates. Extractions with four solutions were induced by autoclaving for 1 h at 121 °C in a water bath for 1:30 hours at 900 ($\pm 3^0$), also a standard Si extractor was used, consisting a solution that does not use an autoclave or water bath and rested for five days. The method using the autoclave was more efficient than the water bath and the best extracting solution was Na_2CO_3 0.1 mol L⁻¹ + disodium EDTA 0.03 mol L⁻¹ NH_4NO_3 and 0.2 mol L⁻¹.

Keywords - autoclave, water bath, silicon extraction, analysis methodology

1- CONSIDERAÇÕES GERAIS

1.1 - INTRODUÇÃO

O Silício (Si) é um dos elementos mais abundantes da crosta terrestre, ficando atrás apenas do oxigênio. Algumas espécies cultivadas (principalmente as gramíneas) podem responder à adubação com silício, dependendo da disponibilidade desse elemento no solo. Plantas bem nutridas com silício são mais resistentes a pragas e doenças e também podem se desenvolver melhor em ambientes com excesso de alumínio ou déficit hídrico. A absorção de silício pelas plantas se dá na forma de H_4SiO_4 (ácido monossilícico), via fluxo de massa. O Si se acumula no tecido das plantas, representando entre 0,1 a 10 % da matéria seca.

No Brasil, uma portaria do Ministério da Agricultura passou a considerar o Si como um micronutriente benéfico para as plantas, de acordo com o Decreto nº 4.954, de 14/01/2004, que regulamenta a Lei 6.894, alterada pela Lei 6.934 e dispõe sobre a inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos e inoculantes destinados à agricultura. O Si foi classificado como um elemento benéfico para as plantas, sendo classificado como micronutriente (BRASIL, 2004).

A partir deste decreto, somente o Brasil e o Japão possuem uma legislação específica que considera o Si como um fertilizante, mas a determinação de Si disponível em fertilizantes e corretivos não é feita nos laboratórios brasileiros, pois não existe ainda uma metodologia capaz de quantificar esse Si disponível.

Com a necessidade de obtenção de maiores conhecimentos científicos a respeito da fertilização com silício e seus benefícios, é necessário o desenvolvimento de métodos mais eficientes na análise de Si em fertilizante, capazes de atender uma demanda nacional, seguindo uma padronização que facilitará tanto a pesquisa científica básica e aplicada, quanto à comunidade em geral.

Para se conhecer o valor agrônômico de um fertilizante como fonte de Si para as plantas há necessidade de se desenvolver metodologias de extração

capazes de determinar o Si assimilável pelas mesmas, isto é, capazes de estimar a quantidade de Si aproveitável pelas plantas. A escolha de um método deve se basear principalmente na sua capacidade de estimar a quantidade de Si assimilável pelas plantas.

Assim, o objetivo do trabalho foi avaliar extratores químicos para quantificar o silício disponível em escórias e fertilizantes com o uso da autoclave e o banho-maria buscando acelerar o processo para obtenção do resultado de análise.

1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.2.1 Silício

O silício é um dos elementos mais abundantes da crosta terrestre e presente em consideráveis quantidades na maioria dos solos. Os solos do Cerrado, em sua maioria, são pobres em Si solúveis nos horizontes superiores (Raij & Camargo, 1973). Nessas condições, provavelmente pode-se esperar resposta para aplicação de Si em forma de fertilizantes, principalmente em plantas acumuladoras de Si, como é o caso da maioria das gramíneas.

Uma grande variedade de materiais vem sendo utilizada como fonte de Si para as plantas: escória de siderurgia, subprodutos da produção de fósforo, Wolastonita, metassilicato de cálcio, metassilicato de sódio, cimento, termofosfato, silicato de magnésio e silicato de cálcio.

A Wolastonita é o silicato de cálcio considerado padrão internacional, e dessa forma, muito empregado em experimentação (Nonaka & Takahashi, 1990). As altas temperaturas utilizadas nos processos siderúrgicos liberam o Si de estados cristalinos presentes nos minerais para uma forma solúvel (Coelho, 1998).

As principais características de uma fonte de Si para fins de uso na agricultura são: alto conteúdo de Si solúvel, propriedades físicas adequadas, facilidade para a aplicação mecanizada, pronta disponibilidade para as plantas, baixo custo, relações e quantidades de cálcio (Ca) e magnésio (Mg) equilibradas e

ausência de metais pesados. Muitas escórias de siderurgia possuem tais características, e algumas delas são fontes promissoras de Si disponível (Korndörfer et al., 2003).

A decomposição de resíduos vegetais, dissociação do ácido silícico polimérico, liberação de Si dos óxidos e hidróxidos de Fe e Al, dissolução de minerais cristalinos e não cristalinos, a adição de fertilizantes silicatados e água de irrigação são as principais fontes de ácido silícico presentes na solução do solo.

As escórias siderúrgicas são as fontes mais abundantes e baratas de silicatos, encontradas no mercado brasileiro. São originárias do processamento em altas temperaturas, geralmente acima de 1400° C, da reação do calcário (calcítico, magnesiano ou dolomítico) com a sílica (SiO_2) presente no minério de ferro (Lima Filho, 1999).

1.2.2 Silício na planta

As concentrações de Si na massa seca podem variar de 1 a 100 g kg^{-1} . Além disso, a forma como o Si é absorvido e depositado difere entre as espécies, as quais podem ser classificadas em 3 grupos: as acumuladoras de Si, que possuem teor acima de 10,0 g kg^{-1} de Si na matéria seca; as não acumuladoras, com teor foliar menor que 5,0 g kg^{-1} na matéria seca, e as intermediárias, que têm teores entre 5 e 10,0 g kg^{-1} (Takahashi et al., 1990).

A parte aérea de toda a planta coletada na época da colheita é a mais indicada para análise química, porque normalmente a produção de matéria seca da parte aérea está relacionada com o rendimento de grãos.

A análise da planta para Si pode ser feita por vários métodos, sendo um deles a calcinação em mufla do tecido da planta em alta temperatura (Kilmer, 1965). O ácido fluorídrico também pode ser usado para solubilizar o Si na matéria seca, e a determinação do Si pode ser feita pelo processo colorimétrico ou no espectrômetro de absorção atômica (Novozamsky & Houba, 1984; Vorm, 1987). Estes métodos são trabalhosos e/ou requerem o uso de reagentes perigosos.

Elliott & Snyder (1991) desenvolveram um método para analisar especificamente Si em tecido de arroz, o qual consiste na digestão do material da planta em autoclave. Por este método, o tecido da planta é digerido com NaOH e H₂O₂ numa autoclave e a determinação é feita colorimetricamente, permitindo o processamento de grande número de amostras de plantas num curto período de tempo.

1.2.3 Si no solo

Vários métodos têm sido usados para determinar a quantidade de Si no solo disponível para as plantas. A quantidade de Si solúvel de um solo varia dependendo da solução extratora usada. Em geral, os melhores extratores são ácidos, mas a eficiência do método pode ser bastante aumentada mediante ao acréscimo de agentes quelatizantes. Neste caso, a adsorção de Si diminui devido à menor concentração de Al e Fe na solução. Outros fatores relacionados aos procedimentos de equilíbrio, tais como: relação solo: solução, temperatura, pH da solução extratora também são importantes (Pereira et al., 2003).

Em alguns casos também a água é utilizada como solução extratora para determinar o Si prontamente disponível, entretanto, esta metodologia não é recomendada devido à maior dispersão causada pela baixa força iônica da solução (Lindsay, 1979).

Vários extratores têm um bom correlacionamento com a absorção pelas plantas e, portanto, são capazes de prever ou estimar a curva de resposta para uma dada concentração de Si no solo bem como indicar a necessidade de fertilizante necessária para se atingir máximas produtividades (Korndörfer et al., 2001; Ma & Takahashi, 2002)

1.2.4 Si em fertilizantes

Um dos principais obstáculos para o uso de fertilizantes contendo Si é a inexistência de algum método químico capaz de quantificar esse Si disponível. Vários extratores químicos já foram testados para determinar o Si solúvel em materiais silicatados e na maioria dos casos, os resultados não apresentam boa correlação com a capacidade das plantas em absorver e aproveitar o Si proveniente dos mesmos. Além disso, fatores como o tamanho de partícula, características químicas do material e pH podem influenciar marcadamente a reatividade e solubilidade do Si (Ma & Takahashi, 2002).

É provável que não exista um extrator universal capaz de cobrir todas as fontes de Si disponíveis e todas as condições e tipos de solo (Gascho, 2001), mas existe a demanda por parte dos consumidores e da indústria de fertilizantes em se desenvolver métodos rápidos para análise de Si, que também possam ser usados no controle de qualidade e na seleção de fontes de Si. Estes métodos ajudariam muito na escolha de materiais para uso na agricultura.

Vários extratores já foram testados com esse objetivo. Mas os resultados foram os mais variados. Extrações com $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_4\text{OAc}$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ estão entre os mais citados na literatura, sendo utilizados como métodos padrões no Japão. Esses métodos não têm muita credibilidade, porque não apresentam uma boa correlação com a absorção pela planta.

Extração em água também já foi testada, mas o aumento do pH e Ca na solução, resultantes da extração, inibem a dissolução do material remanescente. Este método, no entanto, foi modificado pela inclusão de resina catiônica com o objetivo de melhorar o tamponamento do pH e adsorver o cálcio (Ca) da solução (Kato & Owa, 1990).

Snyder (2001) desenvolveu uma “coluna de lixiviação” que mantém o pH da solução, reduz a concentração de Ca próximo à fonte de Si e diminui a concentração de Si solúvel visando minimizar a polimerização, porém esse método não quantifica o Si disponível, apenas mostra qual fonte consegue disponibilizar uma maior quantidade de Si para as plantas.

Pereira et al. (2003) propuseram um método de extração que visa determinar o Si potencialmente disponível para as plantas usando um extrator alcalino de Carbonato de Sódio + Nitrato de Amônio ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$), sendo esse método utilizado pelos laboratórios no Brasil.

1.3 REFERÊNCIAS

BRASIL DECRETO Nº 2954. Aprova o regulamento da lei nº 6894 de 16 de janeiro de 1980, que dispõe sobre a inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes ou biofertilizantes destinados à agricultura, e dá outras providências. **Normas Jurídicas (Texto Integral)** – DEC 004954, 14 jan., Brasília (DF), 27 p. 2004.

COELHO, P.E. Da escória ao vidro. **Revista Limpeza Pública**, v.49, p.36-45, 1998.

ELLIOTT, C.L.; & SNYDER, G.H. Autoclave-induced digestion for the colorimetric determination of silicon in rice straw. **Journal Agric. Food. Chem.**, 39:1118-1119, 1991

GASCHO, G. J. Silicon Sources for Agriculture. In "Silicon in Agriculture", (Eds. DATNOFF, L.E., SNYDER, G.H e KORNDÖRFER, G.H.), **Elsevier Science B.V.** Amsterdam, The Netherlands. 2001.

KATO, N.; OWA, N. Dissolution mechanism of silicate slag fertilizers in paddy soils. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF SOIL SCIENCE, 14, 1990, Kyoto, Japan. Transactions. Kyoto: **Japa-nese Society of Soil Science**, v.4, 1990. p.609-610.

KILMER, V.J. Silicon. In: BLACK, C.A., EVANS, D.D.; WHITE, J.L.; ENSMINGER, L.E.; CLARK, F.E. (eds.). *Methods of soil analysis: Chemical and microbiological properties*. **Madison: American Society of Agronomy**, 1965. P.959-962.

KORNDÖRFER, G.H.; SNYDER, G.H.; UCHOA, G.; DATNOFF, L.E. Calibration of soil and plant silicon analysis for rice production. **Journal of Plant nutrition**. Athens, v.24, n. 7, p. 1071-1084, 2001.

KORNDÖRFER, G.H.; PEREIRA, H.S.; CAMARGO, M.S. **Silicatos de cálcio e magnésio na agricultura**. Uberlândia: GPSi-ICIAG-UFU, 2003. 53p. (Boletim técnico, 1).

LIMA FILHO, O. F. et al. **Silício na agricultura**. Informações Agronômicas, n. 87, p. 1-7, 1999. Encarte técnico.

LINDSAY, W.L (1979). **Chemical Equilibrium in Soil**. John Wiley & Sons, New York, NY.

MA, J. F. AND TAKAHASHI, E. (2002). **Soil, Fertilizer, and Plant Silicon Research in Japan**, Elsevier Science B. V, Amsterdam, The Netherlands.

NONAKA, K. & TAKAHASHI, K. **A method of assessing the need of silicate fertilizers in paddy soils**. In: XIV INTERN. CONGR. SOIL SCI., 14, Kioto, 1990. *Proceedings*. Kioto, 1990. 513-514.

NOVOZAMSKY, R. Van ECK; HOUBA, V.J.G. A rapid determination of silicon in plant material. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.15, p.205-211, 1984.

PEREIRA, H. S.; KORNDÖRFER, G. H.; MOURA W. F.; CORRÊA, G.F. Extratores de silício disponível em escórias e fertilizantes. **R. Bras. Ci. Solo**, v.27, n.2, p.265-274, 2003.

RAIJ, B. VAN; CAMARGO, O.A. Sílica solúvel em solos. **Bragantia**, v.32, p.223-236, 1973.

SNYDER, G. H. Methods for silicon analysis in plants, soils and fertilizers. IN.:DATNOFF, L. E.; SNYDER, G. H.; KORNDÖRFER, G. H. (eds.) **Silicon in Agriculture**. Amsterdam, Elsevier Science B.V. p.185-191. 2001.

TAKAHASHI E, MA JF, MIYAKE Y (1990) The possibility of silicon as an essential element for higher plants. **Comments on Agricultural and food Chemistry** n 2, p.99 – 122.

VORM, P.D.J. Van der. Dry ashing of plant material and dissolution of the ash in HF for the colorimetric determination of silicon. Commun. **Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.18, p.1181-1189, 1987.

2 - EXTRATORES DE SILÍCIO DISPONÍVEL EM ESCÓRIAS E FERTILIZANTES APLICADOS EM UM LATOSSOLO VERMELHO DISTROFÉRICO CULTIVADO COM ARROZ

RESUMO – Um método para a extração de silício (Si) em fertilizantes foi desenvolvido para quantificar a potencialidade de Si para as plantas. O objetivo do trabalho foi avaliar as variações do uso do Carbonato de Sódio + Nitrato de Amônio ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$) com EDTA dissódico como extratores de Si em fertilizantes. Um experimento, com delineamento inteiramente casualizado na cultura de arroz em casa-de-vegetação, foi instalado em um Latossolo Vermelho distroférico. No experimento foram aplicadas 14 fontes de Si e uma testemunha de maneira que cada tratamento possuísse doses de 200 kg ha^{-1} . Outro trabalho em laboratório em um esquema fatorial $14 \times 4 \times 2$ (14 fontes de Si, 4 soluções extratores e duas formas de indução) para avaliar os extratores foi realizado com 3 repetições. As extrações com as 4 soluções foram induzidas em autoclave por 1 h a 121° C e em banho-maria por 1:30 hora a $90^\circ (\pm 3^\circ)$, além disso, foi utilizado o extrator S1 como padrão, que consistia em uma solução que não utilizou autoclave e nem banho-maria, mas em repouso por 5 dias. As fontes mais eficientes, com uso de autoclave, na liberação de silício para o arroz foram: Wolastonita e sílica gel, seguida pela Albrigh Wilson; e as menos eficientes foram Pitanguí I AF e CSN AF. Para as fontes em que se utilizou o banho-maria, a Sílica gel foi a mais eficiente, seguida pela Wolastonita; as escórias de Pitanguí I AF, Açominas AF, CSN AF, foram as que menos liberaram Si. A autoclavagem se mostrou eficiente em aumentar a extração em detrimento do tempo de repouso de 5 dias. O uso de EDTA com autoclave forneceu maior capacidade de extração de Si das fontes.

Palavras chave: Escória, Extração de Silício e Silicato

2 - EXTRACTORS AVAILABLE IN SILICON SLAG AND FERTILIZERS APPLIED HAPLORTOX CULTIVATED RICE

ABSTRACT - An method for the extraction of silicon (Si) in fertilizers was developed to quantify the capability of Si uptake by plants. The objective was to evaluate variations in the use of Sodium Carbonate + Ammonium Nitrate ($\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$) with disodium EDTA as extracting Si fertilizers through. A completely randomized experiment with rice crop in the greenhouse was installed on Oxisol. Applied in the experiment 14 sources (doses of 200 kg ha^{-1} of Si) and a witness treatment. Another work in the laboratory in a factorial $4 \times 14 \times 2$ (14 sources Si, 4 solutions extractors and two forms of induction) to assess the extractors was conducted with three replications. The extractions with the four solutions were induced by autoclaving for 1 h at 121°C in water bath at 900 for 1:30 hours (± 3) also was used as standard extractor S1, which consisted of a solution that did not use autoclave or water bath, but to rest for 5 days. The most efficient source, using an autoclave, in the release of silicon for rice were: wolastonite and silica gel, followed by Albright Wilson, and were less efficient Pitangui CSN AF and I AF. For sources which used the water bath, the silica gel was the most efficient, followed by wolastonite, slag Pitangui I AF, AF Açominas, CSN, AF, were the least available Si. Autoclaving proved effective in increasing extraction at the expense of resting time of 5 days. The use of EDTA autoclave provided with greater ability to extract himself from the sources.

Keywords: Slag, Extraction of Silicon and Silicates

2.1 INTRODUÇÃO

O Silício (Si) é um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre, entretanto, a sua disponibilidade é muito pequena para as plantas, principalmente em solos minerais que sofreram intenso processo de dessilicatização.

Depois de vários trabalhos mostrando a importância do Si como fertilizante, uma portaria do Ministério da Agricultura de 2004 passou a considerar o Si como elemento benéfico para as plantas, além de classificá-lo como um micronutriente. Desde então vários produtos já estão sendo comercializados como fonte de Si, (Silifertil, Agrosilício, MB-4, Siligran, Termofosfato, Fosmag, dentre outros).

Para conhecer a eficiência de um fertilizante à base de Si para as plantas é necessário o desenvolvimento de métodos químicos capazes de determinar o Si assimilável pelas plantas, isto é, capaz de estimar a quantidade de Si aproveitável pelas mesmas. A escolha de um método deve estar baseada principalmente na sua capacidade de estimar a quantidade de Si assimilável pelas plantas (Pereira et al., 2004).

A escolha do extrator para avaliar a disponibilidade de Si nas fontes deve levar em conta o comportamento dessas fontes. Há algumas em que são elevados os teores de Si total e, no entanto, este não está disponível para as plantas e, fontes com baixo teor de Si total disponível, de modo que a melhor maneira de avaliar a sua eficiência é através de uma percentagem de Si extraído pela solução extratora (Pereira et al., 2003).

Devido à falta de um método adequado para quantificar o Si em escórias e fertilizantes e à falta de metodologias confiáveis, a determinação do Si disponível não é feita pelos laboratórios no Brasil. No Japão, a extração química com ácido clorídrico (HCl) $0,5\text{mol L}^{-1}$ tem sido tradicionalmente usada na avaliação do Si disponível nas escórias. Todavia, este método de extração freqüentemente falha na estimativa da quantidade de Si (Takahashi, 1981; Kato & Owa, 1997).

Outros métodos de extração foram sugeridos: a extração com resina trocadora de cátion (Kato & Owa, 1997), Si solúvel passando em coluna de lixiviação (Snyder, 2001) e Carbonato de Sódio e Nitrato de Amônio ($\text{Na}_2\text{CO}_3 +$

NH_4NO_3) (Pereira et al., 2003). Porém, além de serem trabalhosos, não quantificam adequadamente o Si disponível nas escórias e fertilizantes.

Portanto, o objetivo deste estudo foi avaliar extratores químicos capazes de quantificar o silício disponível em escórias e fertilizantes e a utilização da autoclave e do banho-maria para acelerar o processo de extração.

2.2 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido em casa-de-vegetação da Universidade Federal de Goiás, Campus Jataí, com a cultura do arroz (*Oryza sativa* L.), em vasos com capacidade de 10 kg em delineamento experimental inteiramente casualizado (DIC) com 14 fontes de Si e uma testemunha com 4 repetições. Foram pesados 5 kg de solo seco com amostras de subsuperfície (solo de barranco) de um solo classificado como Latossolo Vermelho distroférico, cujas características são: pH (água) 5,8; P (mg dm^{-3}) 0,40 (extraído por H_2SO_4 $0,025 \text{ mol}_c \text{ dm}^{-3}$ + HCl $0,05 \text{ mol}_c \text{ dm}^{-3}$); Al ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$) 0,6; Ca ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$) 0,15; Mg ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$) 0,49; K (mg dm^{-3}) 62,5 ; H+Al ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$) 3,71; matéria orgânica (g kg^{-1}) 16,12; areia (g kg^{-1}) 89; silte (g kg^{-1}) 65 e argila (g kg^{-1}) 846.

Os tratamentos foram compostos por várias fontes de Si, a descrição de cada fonte encontra-se na Tabela 1. A quantidade de cada fonte foi realizada visando fornecer 200 kg ha^{-1} de Si conforme apresentado também na Tabela 1. Em função das diferentes concentrações de Ca e Mg de cada fonte, padronizou-se a quantidade de 10,7 g de Ca e 2,0 g de Mg, sendo que em determinadas fontes foram necessários a adição destes nutrientes. Após a aplicação e mistura das fontes de Si, o solo foi umedecido até aproximadamente 70% da capacidade de campo. O período de incubação foi de 40 dias e o plantio da cultura de arroz (variedade BRS Sertanejo - EMBRAPA) realizado no mês de novembro de 2010.

Para suprir as necessidades nutricionais da cultura do arroz foram aplicados 100 mL de uma solução nutritiva com $1,43 \text{ g dm}^{-3}$ uréia, 1 g dm^{-3} de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $0,15 \text{ cm}^3 \text{ dm}^{-3}$ de H_3PO_4 , $1,56 \text{ g dm}^{-3}$ de KCl e $4 \text{ cm}^3 \text{ dm}^{-3}$ de uma solução de micronutrientes ($2,86 \text{ g dm}^{-3}$ de H_3BO_3 , $1,67 \text{ g dm}^{-3}$ de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $0,40 \text{ g dm}^{-3}$ de

ZnSO₄.7H₂O, 0,10 g dm⁻³ de CuSO₄.5H₂O e 0,04 g dm⁻³ de NH₄MoO₄.2H₂O) e 4 cm³ dm⁻³ de uma solução de ferro e EDTA, foram aplicadas semanalmente em cada vaso a partir da terceira semana de germinação, essa aplicação se deu até a época de colheita da cultura do arroz.

Tabela 1. Características químicas das fontes de Si, e quantidades aplicadas nos tratamentos

Fonte de Si	Si total na Fonte	Fornecido		Dose por vaso ⁽¹⁾		
		Ca	Mg	Silicato	CaCO ₃	MgCO ₃
	--g/kg-	-----kg/ha -----	-----	-----	mg/vaso -----	-----
1 Testemunha	-	0,0	0,0	0,0	10700,5	2001,6
2 Wolastonita	234,6	258,4	1,0	2131,4	9085,4	1993,1
3 Silifertil AF	179,1	240,4	50,4	2792,3	9197,8	1560,6
4 CSN AF	155,8	390,0	40,3	3209,9	8262,9	1648,8
5 Açominas AF	134,0	298,5	56,4	3731,3	8834,8	1507,9
6 Usiminas AF	160,0	198,2	33,5	3125,0	9461,7	1708,9
7 Pitangui I AF	165,0	200,9	9,2	3030,3	9445,1	1921,4
8 Silifertil LD	57,3	1021,0	152,3	8727,8	4319,2	668,7
9 CSN LD	50,9	791,1	179,4	9821,5	5756,1	431,6
10 Acesita LD	47,1	1712,1	147,4	10620,8	0,0	711,5
11 Açominas LD	52,2	756,0	65,5	9577,5	5975,7	1428,4
12 Sílica Gel	369,1	0,0	0,0	1354,6	10700,5	2001,6
13 A e Wilson	215,2	288,8	3,8	2323,6	8895,4	1968,3
14 Recmix	108,4	483,8	104,4	4614,7	7676,5	1087,7
15 MB-4	199,9	50,1	64,7	2500,8	10387,5	1435,2

⁽¹⁾ Dose de CaCO₃ e MgCO₃ para balancear os teores de Ca e Mg aplicado nos tratamentos

Decorridos 15 dias da germinação, foi feito o desbaste deixando 5 plantas por vaso. Aos 80 dias após a emergência foi realizada a coleta da parte aérea a partir do condicionamento em sacos de papel e secagem em estufa de circulação de ar forçada (65°) até atingir peso constante. A determinação da matéria seca da parte aérea (MSPA) foi feita a partir da pesagem das amostras. Depois de pesadas, as folhas foram moídas em moinho do tipo Willey e analisadas quanto ao teor de silício segundo metodologia descrita por (Elliott e Snyder, 1991).

Um segundo experimento constou de um fatorial 14x4x2 + 1 utilizando as mesmas 14 fontes contendo Si (Tabela 1) e 4 soluções extratoras, sendo que a solução 1 (S1) foi utilizada também como metodologia padrão para fins de

comparação. Para indução no processo das soluções extratora, foi utilizado o banho-maria e a autoclave.

2.2.1 Soluções extratoras

O silício foi avaliado nas fontes fazendo-se a extração pelos seguintes extratores:

SOLUÇÃO 1 (S1) - A) Carbonato de sódio (Na_2CO_3) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e B) Nitrato de amônio (NH_4NO_3) $0,2 \text{ mol L}^{-1}$;

SOLUÇÃO 2 (S2) - A) Carbonato de sódio (Na_2CO_3) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + EDTA disódico $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ e B) Nitrato de amônio (NH_4NO_3) $0,2 \text{ mol L}^{-1}$;

SOLUÇÃO 3 (S3) - A) Carbonato de sódio (Na_2CO_3) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + EDTA disódico $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ e B) Nitrato de amônio (NH_4NO_3) $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ + Oxalato de sódio ($\text{C}_2\text{Na}_2\text{O}_4$) $0,06 \text{ mol L}^{-1}$;

SOLUÇÃO 4 (S4) - A) Carbonato de sódio (Na_2CO_3) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + EDTA disódico $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ e B) Nitrato de amônio (NH_4NO_3) $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ + Acetato de amônio ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

A Solução 1 (S1) foi feita utilizando a metodologia padrão (Pereira et al., 2003) onde a solução extratora fica em contato com a amostra por 5 dias, e a mesma solução de extração, S1 foi induzida em banho-maria e autoclave, perfazendo um total de 5 soluções extratoras.

2.2.2 Procedimentos de análises das fontes de silício

Foram pesados $0,1 \text{ g}$ de cada fonte em frasco de 250 mL de polipropileno autoclavável e foram acrescentados 50 mL da solução "A" (Na_2CO_3 ou Na_2CO_3 + EDTA). Agitaram-se os frascos em agitador de tubos tipo "vortex" para homogeneizar as amostras e então 50 mL da solução "B" foram acrescentados com posterior agitação manual. Os frascos foram levados à autoclave por 1 hora a 121° C . Após a autoclavagem, o volume das amostras foi completado para 100 mL em balões volumétricos, e deixados em repouso por 16 horas (Korndörfer et al., 2004)

O mesmo procedimento de extração química foi feito para as amostras levadas ao banho-maria (1:30 horas, temperatura de $90^{\circ}\text{C}(\pm 3^{\circ}\text{C})$). Após o processo, completou-se o volume em balões volumétricos de 100 mL e o material permaneceu em repouso por 16 horas. Em ambos os casos, uma alíquota de 10 mL dos extratos foi diluída em balão volumétrico de 100 mL e uma alíquota de 20 mL foi retirada para a determinação do Si através da formação do complexo beta-molibdosilícico, adicionando-se 2 mL da solução sulfo-molíbica (75 g de molibdato de amônio + 100 mL de ácido sulfúrico por litro). Após 10 minutos foram acrescentados 2 mL de ácido tartárico 200 g dm^{-3} e passados 5 minutos o complexo foi reduzido a partir de reação com 10 mL de ácido ascórbico 3 g dm^{-3} , formando um complexo de coloração azul. Após uma hora de repouso, para o desenvolvimento da cor, foi feita a leitura do Si em espectrofotômetro no comprimento de onda de 660 nm (Kilmer, 1965). O Si, extraído da parte aérea da cultura do arroz, foi correlacionado com a porcentagem de Si extraída das fontes pelos diferentes soluções extratoras.

Os resultados foram submetidos à análise de variância e quando significativo $P \leq 0,05$ foi realizado teste de médias utilizando Tukey a 5% de significância. Os resultados do teor foliar de Si e de extração de Si pela cultura do arroz foram correlacionados com o percentual de Si recuperado pelos extratores em relação ao teor de Si total de cada fonte (Si obtido pelas soluções extratoras/Si total da fonte)*100), aplicou-se as correlações de Pearson a 1% e a 5% de significância.

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1 Avaliação dos extratores pelo uso do banho-maria

A solução S1, com o uso do banho-maria, apresentou menor eficiência para avaliar a disponibilidade de Si nas fontes (Tabela 2). Essa diferença foi maior na solução de S1 em repouso, mostrando que o tempo de contato da solução extratora e a temperatura da água do banho-maria não proporcionaram aumento

na extração. A solução S2 foi a que proporcionou maior extração de Si, diferindo das demais soluções (Tabela 2).

A sílica Gel foi a fonte que obteve, em média e em todas as soluções de extração, o maior teor de Si, seguida pela Wolastonita (Tabela 2). No entanto, o mesmo não ocorreu para a fonte Acesita LD que, nas análises de Si total, não apresentou grande potencial de fornecimento de Si para o arroz (Tabela 1). As análises de Si foliar revelaram que a mesma tem grande potencial de fornecer Si para as plantas (Tabela 4). Embora a quantidade de Si total na Acesita LD seja baixa, isso pode ser explicado pela alta solubilidade do Si nessa fonte, podendo liberar uma grande quantidade desse micronutriente para a cultura (Tabela 4).

Tabela 2. Resultados dos teores de silício extraído das fontes utilizadas nos tratamentos pelos extratores em Banho-maria

Tratamentos	Repouso		Banho-maria			Média
	S1	S1	S2	S3	S4	
	----- g Kg ⁻¹ -----					
Wolastonita	46,8b B	37,8b C	66,6a A	63,3a A	63,8a A	55.7b
Silifertil AF	0,9de A	1,2e A	4,6e A	4,0de A	5,4de A	3.2g
CSN AF	0,7de A	0,6e A	1,1ef A	0,6e A	1,1e A	0.8i
Açominas AF	0,3de A	0,3e A	1,3ef A	1,2e A	1,3e A	0.9i
Usiminas AF	1,8de A	1,8e A	3,7e A	2,7de A	3,9de A	2.8gh
Pitangui I AF	0,0e A	0,3e A	0,2ef A	0,3e A	0,2e A	0.2i
Silifertil LD	6,4d B	6,4de B	12,6cd A	8,1d AB	13,3c A	9.4e
CSN LD	5,6de A	2,9e A	8,0de A	5,9de A	8,2cd A	6.1f
Acesita LD	3,3de B	3,5e B	12,8cd A	6,8de AB	13,0c A	7.9ef
Açominas LD	2,3de B	3,8e AB	9,4de A	6,4de AB	9,3cd A	6.2f
Sílica Gel	78,8a A	69,3a B	70,4a B	66,5a B	59,4a C	69.2a
A. Wilson	47,2b A	27,4c C	36,5b B	35,7b B	30,9b BC	35.7c
Recmix	17,5c AB	12,8d B	19,7c A	22,3c A	12,4c B	16.9d
MB-4	2,7de A	1,0e A	2,6e A	1,8e A	3,4de A	2.3gh
Média	15.4 B	12.1 C	17.8 A	16.1 B	16.1 B	

Médias seguidas pela mesma letra na, maiúscula na coluna e minúscula na linha, não diferem entre si ao nível de significância de 5% pelo teste de Tukey

Há fontes que possuem elevados teores de Si total, mas não os disponibiliza para as plantas, do mesmo modo que há fontes com baixos teores de Si total, mas com maior disponibilidade para as plantas, de modo que a melhor maneira de avaliar a sua eficiência é através de uma percentagem de Si extraído pela solução, já que a dose se baseou no conteúdo total de Si para cada fonte (Pereira et al., 2003).

2.3.2 Avaliação dos extratores pelo uso da autoclave

A solução S1 foi menos eficiente para avaliar a disponibilidade de Si nas fontes, e esta diferença foi maior na solução S1 sem o uso da autoclave. Por outro lado, a solução S2 foi a mais eficaz, também diferindo das demais.

A Sílica Gel e a Wolastonita foram as fontes que obtiveram o maior teor de Si de média. A escória Albrigh Wilson foi a segunda fonte, em média, com maior teor de Si obtida por extratores, e diferiu das demais fontes. As fontes com menor teor de Si foram Pitangui I AF, Açominas AF, CSN AF (Tabela 3).

Tabela 3. Resultados dos teores de silício extraído das fontes utilizadas nos tratamentos pelos extratores em Autoclave

Tratamentos	Repouso		Autoclave			Média
	S1	S1	S2	S3	S4	
	----- g Kg ⁻¹ -----					
Wolastonita	46,8b C	88,7aB	108,0a A	93,0a B	87,7a B	84.9a
Silifertil AF	0,9d B	3,1dB	20,4d A	18,4deA	14,3def B	11.4ef
CSN AF	0,7d A	3,0dA	5,8e A	8,5deA	7,2ef A	5.0gh
Açominas AF	0,3d A	1,0dA	5,0e A	5,2ef A	3,9ef A	3.1h
Usiminas AF	1,8d A	4,8dA	14,7deA	15,2deA	12,7def A	9.8fg
Pitangui I AF	0,0d A	1,1dA	2,3e A	2,7f A	2,5f BA	1.7h
Silifertil LD	6,4cdB	7,4dB	27,2d A	22,3d A	23,1d A	17.3d
CSN LD	5,6cdB	10,8dAB	23,5d A	19,2deAB	18,8de AB	15.6de
Acesita LD	3,3d B	4,2dB	27,4d A	20,3d A	20,9de A	15.2de
Açominas LD	2,3d C	3,7dBC	19,3d A	17,0deAB	18,0de A	12.1ef
Sílica Gel	78,8a B	87,9aAB	88,6b AB	89,6a AB	98,8a A	88.8a
Albrigh Wilson	47,2b C	58,9bB	99,3abA	65,0b B	58,5b BC	65.8b
Recmix	17,5c C	29,7cBC	49,5c A	40,3c AB	37,6c AB	34.9c
MB-4	2,7d C	2,8dBC	19,1d A	16,2deABC	16,9de AB	11.5ef
Média	15.3 D	21.9 C	36.4 A	30.9 B	30.0 B	

Letras minúsculas indicam diferenças entre os tratamentos na coluna de um mesmo extrator ao nível de significância de 5% pelo teste de Tukey

Letras maiúscula indicam diferenças entre os extratores na linha de uma mesma fonte de silício ao nível de significância de 5% pelo teste de Tukey

2.3.3 Relação entre extratores e o Si extraído pelo arroz

Os valores encontrados nas correlações entre o Si na massa seca e o Si recuperado pelas soluções extratoras S2 e S4 foram 0,90 e 0,93, respectivamente (Figura 1), e podem ser considerados bons, pois quanto a proximidade de 1 indica que o método pode ser confiável na capacidade de extração de Si solúvel.

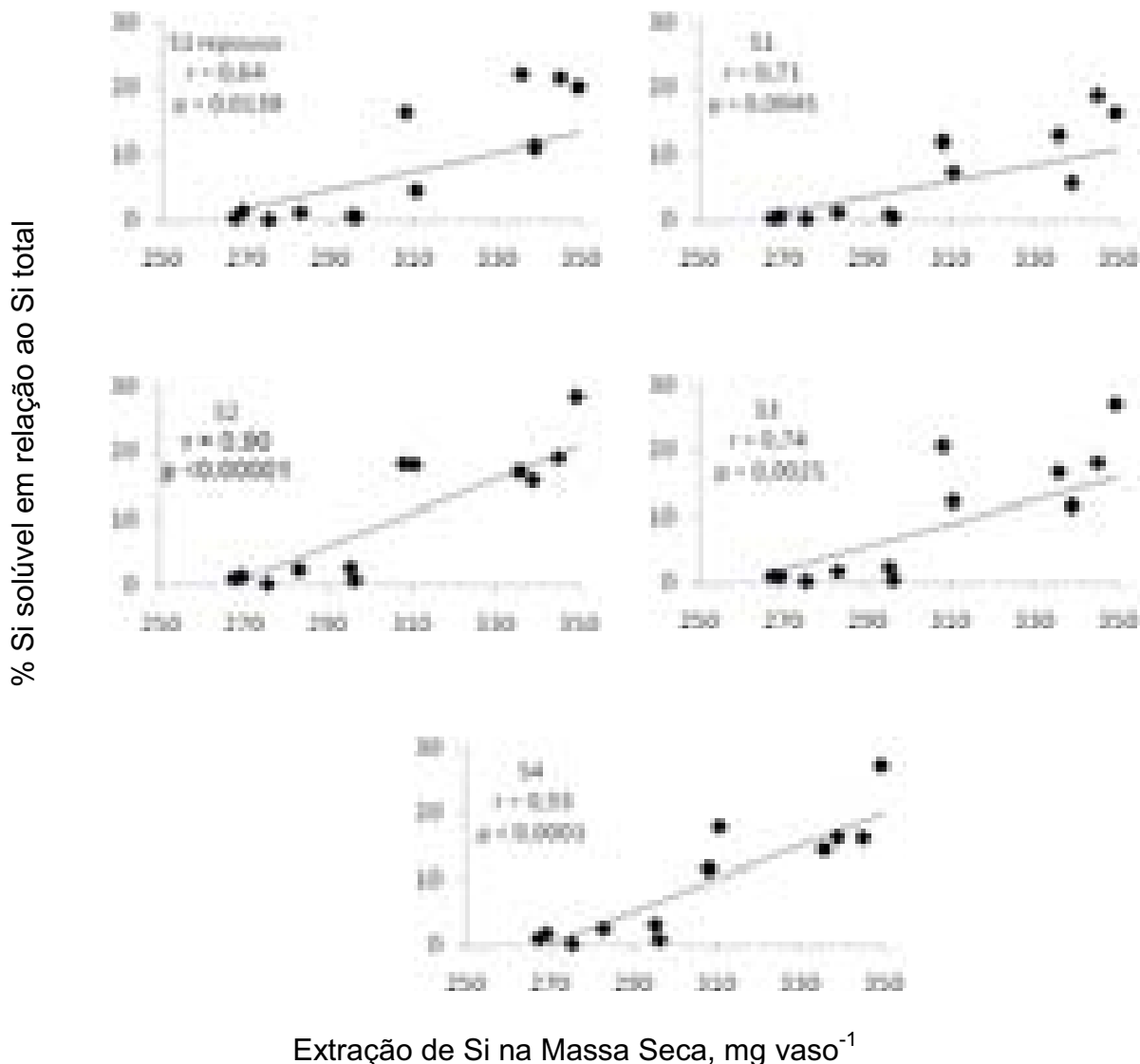


Figura 1. Correlações de Pearson entre a extração de silício acumulado pela matéria seca do arroz e o Si recuperado pelas soluções extratoras induzidas no Banho-maria.

As correlações obtidas, utilizando o banho-maria, mostram que a melhor solução extratora foi a S2, mesmo não tendo a maior correlação, mas os pontos na correlação utilizando a S2 obtiveram uma melhor dispersão dos que os pontos onde se utilizou a S4. A S2 conseguiu extrair uma maior quantidade de Si solúvel das escórias e fertilizantes, mostrando que apenas a adição do EDTA e a temperatura conseguiram uma maior extração de Si (Tabela 2).

As soluções S1 e S3 tiveram um valor de correlação muito próximo, sendo que a correlação foi menor que na S2 e S4 (Figura 2), ficando como soluções intermediárias.

Na Figura 2 podem se observadas as correlações entre a extração de silício na matéria seca do arroz e o Si recuperado pelas soluções extratoras induzidas na autoclave. As correlações obtidas utilizando uma solução com autoclavagem mostraram que 1h desse processo substitui com sucesso o tempo de repouso de cinco dias para a solução de extração (Tabela 3).

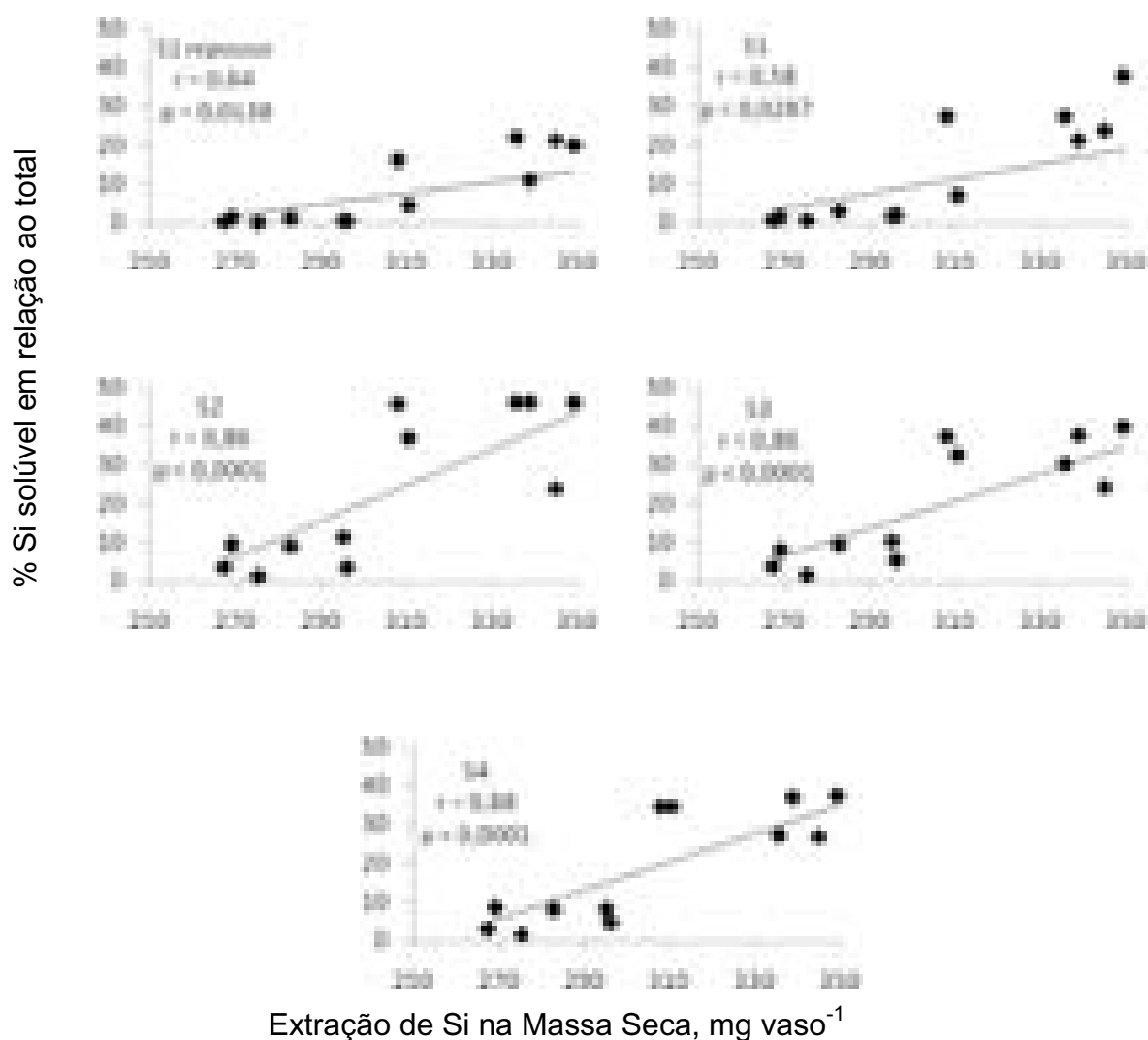


Figura 2. Correlações de Pearson entre a extração de silício acumulado pela matéria seca do arroz e o Si recuperado pelas soluções extratoras induzidas na Autoclave.

A extração da solução S1, com e sem utilização da autoclave, foi menor que as correlações das soluções em que foi adicionado EDTA (Figura 2). As soluções que apresentaram EDTA adicionado apresentaram correlações satisfatórias entre absorção de Si pelo arroz com a percentagem de Si obtidas pela extração de

soluções. A melhor solubilização ocorreu com a solução S2, demonstrando que a técnica é mais fácil de ser aplicada e apresenta bons resultados na sua capacidade de extrair o Si disponível.

A metodologia de Si disponível, em escórias e fertilizantes não apresenta como métodos confiáveis até o presente momento, porém, Buck et al. (2011), trabalhando com seis métodos de extração e seis fontes de Si sólidas, obteve uma correlação de ($r = 0,96$) com o extrator de Carbonato de sódio (Na_2CO_3) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e Nitrato de amônio (NH_4NO_3) $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ s mantido em repouso por 5 dias, resultado satisfatório com essa mesma metodologia foi encontrada por Pereira (2003).

Kato & Owa (1997), testando um método de extração com resina em 20 amostras de escória diferentes, obtiveram uma correlação significativa entre a absorção de Si pelas plantas de arroz e o Si das escórias a 1% ($r = 0,68$), sendo assim, o método considerado satisfatório.

Barbosa Filho et al. (1996), usando apenas seis fontes de Si, obteve alta correlação ($r = 0,94$) com a coluna de lixiviação. O método da resina, com ($r = 0,89$), também apresentou resultados satisfatórios. A coluna de lixiviação identifica principalmente os materiais com Si disponíveis, mas não quantifica o Si nas fontes. O $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$ têm sido utilizado como uma alternativa, mas a metodologia proposta por Pereira et al. (2003) apresenta uma baixa extração de Si e, além disso, um elevado tempo de espera para a obtenção de resultados.

2.3.4 Relação entre extratores e forma de indução

As soluções extratoras que foram induzidas na autoclave foram superiores ao banho-maria na capacidade de extração de Si disponível (Figura 3). O uso das soluções utilizando a autoclave como indutor conseguiu uma maior extração de Si solúvel (Figura 3), a solução 1 em repouso (S1R), foi utilizada como metodologia padrão, e comparada com as demais soluções. A solução 1 (S1) induzida em banho-maria, foi a solução com a menor extração, extraíndo 21% a menos que a metodologia padrão (S1R) conforme apresentado na Figura 3.

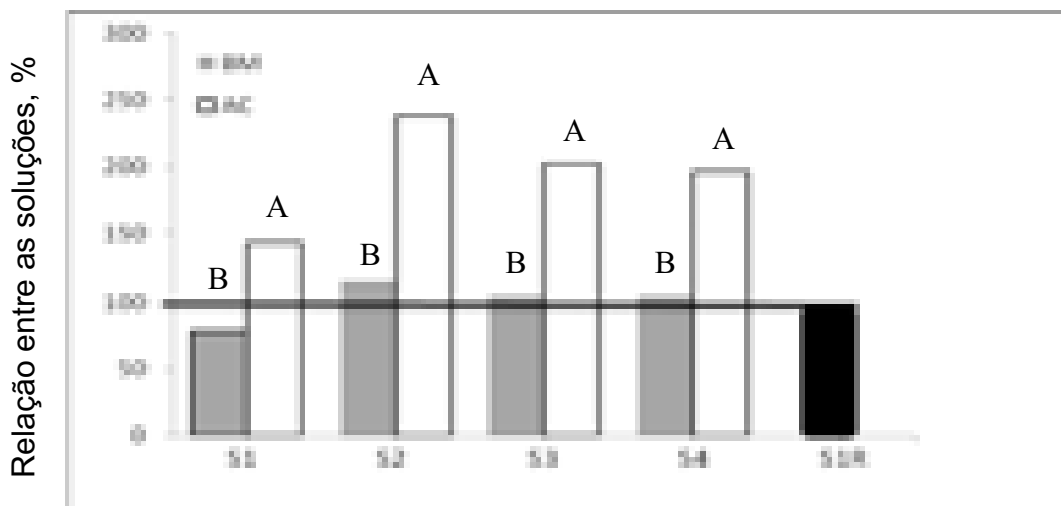


Figura 3 – Relação entre a S1R e as demais soluções nos dois tipos de indução.
Barra representa S1R (100%)

A solução 2 (S2) induzida pela autoclave, foi a melhor solução extratora, extraíndo 138% a mais, comparando com a solução padrão, o mesmo não ocorreu com uso do banho-maria como indutor, conseguindo extrair apenas 16,5% em relação a solução padrão (Figura 3).

As soluções induzidas na autoclave S3 extraiu 102% e S4 96% a mais de Si solúvel em relação a solução padrão S1R (Figura 3), as mesmas soluções induzidas na autoclave, extraíram 5% de Si solúvel a mais, comparando com a metodologia padrão (Figura 3).

2.3.5 Avaliação de produção e Si na parte aérea

Na avaliação da produção da parte aérea pode-se observar que houve uma diferença significativa na produção da matéria seca do arroz e no teor de Si da matéria seca, sendo que o tratamento utilizando Acesita LD obteve maior teor de matéria seca e a testemunha obteve o menor teor de matéria seca, e os demais não diferiram entre si (Tabela 4). A Fonte com maior concentração de Si acumulada na parte aérea foi a Acesita LD. O teor de Si acumulado na parte aérea reflete o valor da produção de matéria seca, ou seja, o tratamento que teve um maior peso seco foi que obteve a maior concentração de Si acumulado na parte

aérea. O tratamento 1 obteve a menor quantidade de Si acumulado na parte aérea, não diferindo dos tratamentos 3, 4, 5, 6, 7, 11, 14 e 15.

Tabela 4. Produção de matéria seca, teor de Si e Si acumulado na parte aérea do arroz

Tratamentos		Produção de matéria seca	Teor de Si na matéria seca	Si acumulado na matéria seca
		--- g/vaso ---	--- g/kg ---	----mg/vaso ---
1	Testemunha	13,2 b	16,0 e	210,9 c
2	Wolastonita	15,2 ab	23,0 ab	349,3 ab
3	Silifertil AF	15,2 ab	19,2 ae	295,5 bc
4	CSN AF	16,7 ab	17,8 de	296,3 ac
5	Açominas AF	15,0 ab	17,8 de	267,6 cb
6	Usiminas AF	14,9 ab	19,0 ae	283,1 bc
7	Pitangui I AF	14,8 ab	18,7 be	275,6 bc
8	Silifertil LD	16,8 ab	21,6 ad	363,9 ab
9	CSN LD	16,0 ab	21,2 ad	339,0 ab
10	Acesita LD	18,4 a	21,2 ac	391,1 a
11	Açominas LD	16,1 ab	19,6 ae	310,6 ac
12	Sílica Gel	14,9 ab	23,1 a	345,0 ab
13	Albrigh Wilson	15,6 ab	22,2 ad	335,8 ab
14	Recmix	13,5 ab	22,9 ac	308,2 ac
15	MB-4	14,6 ab	18,5 ce	269,4 bc

⁽¹⁾ Médias seguidas pela mesma letra, na coluna, não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

2.4 CONCLUSÃO

A autoclave se mostrou mais eficiente que o banho-maria na capacidade de extrair Si solúvel.

A solução S2 foi a melhor solução com a indução da autoclave, tendo uma maior capacidade de extrair Si solúvel.

A adição de EDTA na solução extratora aumentou a extração de Si e foi mais eficiente para diferenciar as fontes na sua disponibilidade em Si.

2.5 REFERÊNCIAS

BARBOSA FILHO, M.P.; SNYDER G.H.; ELLIOT, C.L. & DATNOFF, L.E. Assessing Si sources for plant-available Si. In: **RICE TECHNICAL WORKING GROUP MEETING**, 26, San Antonio, 1996. Proceedings, 1996. p.25-28.

BUCKK, G.B, KORNDÖRFER, G. H. AND DATNOFF, L. E. extractors for estimating plant available silicon from potential silicon fertilizer sources, **Journal of Plant Nutrition**, v.34, n.2, p.272-282, 2011.

ELLIOTT, C.L.; & SNYDER, G.H. Autoclave-induced digestion for the colorimetric determination of silicon in rice straw. **Journal Agric. Food. Chem.**, 39:1118-1119, 1991

PEREIRA, H. S.; KORNDORFER, G. H.; VIDAL, A. A.; CAMARGO, M. S. Silicon sources for rice crop. **Scientia Agricola**, v.61, n.5, p.522-528, 2004.

PEREIRA, H. S.; KORNDÖRFER, G. H.; MOURA, W. F.; CORRÊA, G. F. Extratores de silício disponível em escórias e fertilizantes. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, p. 265-274, 2003

KATO, N. & N. OWA. Dissolution of slag fertilizers in a paddy soil and Si uptake by rice plants. **Soil Science Plant Nutrition**, v. 43, p. 329-341, 1997.

KILMER, V. J. Silicon. "**Methods of soil Analysis**" Part 2, Chemical and Microbiological Properties. Agron. Ser. N^o 9. Madison: American Society Agronomy, p. 959-962, 1965.

KORNDÖRFER, G.H.; PEREIRA, H.S.; NOLA, A. **Análise de silício: solo, planta e fertilizante**. Uberlândia: GPSi-ICIAG-UFU, 2004. 34p. (Boletim técnico, 2).

SNYDER, G. H. Methods for silicon analysis in plants, soils, and fertilizers In: DATNOFF, L. E.; KORNDÖRFER, G.H. & SNYDER, G. H.(coord.), ed. **Silicon in Agriculture**. Amsterdam, Elsevier Science B.V., 2001. p.185-196.

TAKAHASHI, K. Effect of slags on growth and silicon uptake by rice plants and the available silicates in paddy soils. **Bullen of the Shikoku Agric. Exp. Stn. Japan**, v. 38, p.75-114,1981.

3. EXTRATORES DE SILÍCIO DISPONÍVEL EM ESCÓRIAS E FERTILIZANTES APLICADOS EM UM NEOSSOLO QUARTZARÊNICO CULTIVADO COM ARROZ

RESUMO - Um método para a extração de silício (Si) nos fertilizantes foi desenvolvido para quantificar a potencialidade destes fertilizantes em fornecer Si para as plantas. Este trabalho teve o objetivo avaliar variações do uso de Carbonato de Sódio + Nitrato de Amônio ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$) como extratores de Si em fertilizantes, para isso um experimento com a cultura do arroz em um Neossolo Quartzarênico em casa-de-vegetação foi instalado. O delineamento experimental foi em esquema fatorial (18×5) inteiramente casualizado com 18 fontes de Si aplicadas na dose de 250 kg ha^{-1} e uma testemunha, cinco extrações de Si nos fertilizantes e quatro repetições. Para este estudo foram utilizadas quatro soluções extratoras: Solução 1- Na_2CO_3 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) + NH_4NO_3 ($0,2 \text{ mol dm}^{-3}$); Solução 2 - Na_2CO_3 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) + EDTA dissódico ($0,03 \text{ mol dm}^{-3}$) + NH_4NO_3 ($0,2 \text{ mol dm}^{-3}$); Solução 3 - Na_2CO_3 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) + EDTA disódico ($0,03 \text{ mol dm}^{-3}$) + NH_4NO_3 ($0,2 \text{ mol dm}^{-3}$) + $\text{C}_2\text{Na}_2\text{O}_4$ ($0,06 \text{ mol dm}^{-3}$) e; Solução 4 - Na_2CO_3 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) + EDTA disódico ($0,03 \text{ mol dm}^{-3}$) + NH_4NO_3 ($0,2 \text{ mol dm}^{-3}$) + $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$). As extrações com as 4 soluções foram induzidas em autoclave por 1 h a 121° C , a solução 1 também foi usada em uma extração sem aplicação da autoclave mas com repouso de 5 dias, totalizando assim 5 extrações. As fontes mais eficientes na liberação de silício para o arroz foram a Wolastonita [$\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_3)$] seguida pela escória de fósforo e de aço inox, enquanto o xisto, as escórias de alto-forno (AF) foram as que menos liberaram Si. A autoclavagem se mostrou eficiente em aumentar a extração substituindo o tempo de repouso de 5 dias da amostra na solução. As maiores extrações e melhores correlações entre o Si solubilizado e o Si extraído pela cultura do arroz foram obtidas nas soluções com uso de EDTA, mas a solução 2 se mostrou com maior capacidade de extração do Si das fontes.

Palavras chave: Extratores, escória, Silício

3. EVALUATION OF SILICON EXTRACTORS AVAILABLE IN FERTILIZER APPLIED IN A GROWN WITH RICE UP A QUARTZIPSAMMENT SOIL

ABSTRACT - An extraction method of silicon in slag and fertilizers was developed to quantify the potentially available Si for the plants. The method is based on the breakup of the Si content materials in an alkaline extractor of Na_2CO_3 + NH_4NO_3 . This study aimed at evaluating variations in the use of Na_2CO_3 + NH_4NO_3 as extractors of Si fertilizers. In order to do so, an experiment with the rice culture in a Quartzipsamment soil and in a greenhouse was installed. The experimental design was completely randomized in factorial scheme (18 x 5) with 18 Si sources applied at a rate of 250 kg ha^{-1} and a control, five extractions of Si fertilizers and four replications. For this study, it was used four extractant solutions: Solution 1: Na_2CO_3 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) + NH_4NO_3 ($0,2 \text{ mol dm}^{-3}$); Solution 2 - Na_2CO_3 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) + disodium EDTA ($0,03 \text{ mol dm}^{-3}$) + NH_4NO_3 ($0,2 \text{ mol dm}^{-3}$); Solution 3 - Na_2CO_3 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) + disodium EDTA ($0,03 \text{ mol dm}^{-3}$) + NH_4NO_3 ($0,2 \text{ mol dm}^{-3}$) + $\text{C}_2\text{Na}_2\text{O}_4$ ($0,06 \text{ mol dm}^{-3}$) and; Solution 4 - Na_2CO_3 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) + disodium EDTA ($0,03 \text{ mol dm}^{-3}$) + NH_4NO_3 ($0,2 \text{ mol dm}^{-3}$) + $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$). The extractions with 4 solutions were induced by autoclave for 1 h at 121° C . The solution 1 was also used in an extraction without application of autoclave but with rest of 5 days, thus totaling 5 extractions. The most efficient source for Si release to rice was Wollastonite [$\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_3)$] followed by phosphorous slag and stainless steel slag, while the schist, blast furnace slag and silicate clay were the lowest on Si release. The autoclave was efficient in increasing the extraction replacing the 5 days rest in the sample in solution. The highest extraction and better correlation between soluble Si and Si uptake by the rice crop was obtained in solutions with EDTA, but solution 2 showed greater extraction capacity of the Si sources.

3.1 INTRODUÇÃO

Para que as culturas se desenvolvam e resultem em alta produtividade é necessário que o solo forneça quantidade suficiente de nutrientes. Por exemplo, as gramíneas respondem à adubação de silício (Si). Assim, alternativas vêm sendo buscadas para suprir a ausência desses elementos no solo. No caso da adubação silicatada, várias escórias têm sido sugeridas para suprir as plantas e solos com deficiência de silício (Si), principalmente para as culturas de arroz. Alguns produtos fornecedores de Si já vêm sendo comercializados no Brasil, entre eles termofosfato, fosmag, silifertil, entre outros.

Mas para que haja uma quantificação e utilização correta de Si nas escórias e fertilizantes é preciso que hajam boas metodologias para a análise de Si, de modo que profissionais possam controlar a qualidade de seus produtos e fornecer índices seguros para os consumidores.

Algumas metodologias já foram propostas para estimar a quantidade de Si disponível, entre elas, extração com Ácido Clorídrico (HCl) $0,5\text{mol.L}^{-1}$, resina trocadora de cátion, Carbonato de Sódio (Na_2CO_3) e Nitrato de Amônio (NH_4NO_3), Si solúvel passando em coluna de lixiviação, entre outras (Takahashi, 1981; Niaes, 1987; Kato & Owa, 1997; Snyder, 2001; Pereira et al., 2003). Porém, esses métodos de extração geralmente são falhos para quantificar o Si disponível nas escórias, além de serem trabalhosos, não sendo, portanto, adequados.

O método desenvolvido por Pereira et al. (2003) apresenta alguns problemas, já que o equilíbrio da reação na temperatura ambiente pode demorar dias e mesmo em equilíbrio a solubilização de grande quantidade de Si, dificulta a reação. Uma alternativa para catalisar essa reação é o aumento na temperatura, inclusive, muitos processos de solubilização do Si utilizam altas temperaturas (Voguel, 1981). Uma segunda opção ainda é utilizar agentes complexantes, como o Ca e Mg, de modo a deslocar o equilíbrio da reação para formar o silicato mais solúvel.

O objetivo do trabalho foi:

- ❖ Avaliar extratores químicos capaz de quantificar o silício disponível em escórias e fertilizantes em um Neossolo Quartzarênico.
- ❖ Reduzir o tempo de análise;

3.2 MATERIAL E MÉTODOS

Um experimento foi realizado em casa-de-vegetação na Unidade Jatobá do Campus Jataí da Universidade Federal de Goiás, entre os meses de dezembro e abril de 2005. Foram utilizados vasos com 5 kg de Neossolo Quartzarênico órtico típico, cujas características são: pH (água) 5,6; P (mg dm^{-3}) 26,5 (extraído por H_2SO_4 $0,025 \text{ mol}_c \text{ dm}^{-3}$ + HCl $0,05 \text{ mol}_c \text{ dm}^{-3}$); Si (mg dm^{-3}) 0,8 (extraído por CaCl_2); Al ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$) 0,2; Ca ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$) 0,7; Mg ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$) 0,4; K ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$) 0,04; H+Al ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$) 0,9; matéria orgânica (g kg^{-1}) 0,9; areia (g kg^{-1}) 945,7; silte (g kg^{-1}) 10,6; e argila (g kg^{-1}) 43,7. A escolha deste solo se deve ao seu baixo teor de Si solúvel em cloreto de cálcio (Kilmer, 1965).

O delineamento experimental foi o inteiramente casualizado (DIC) com 4 repetição. Todo o material utilizado foi caracterizado quanto ao Poder de Neutralização (PN), teor de Si-total, Ca e Mg e a dose de Si aplicada no tratamento foi de 250 kg ha^{-1} (Tabela 1)

Em cada tratamento foram adicionadas diferentes quantidades de CaCO_3 e MgCO_3 , na tentativa de equilibrar os valores de Ca, Mg e pH de todos os tratamentos (Tabela 1). O solo foi incubado por aproximadamente 40 dias e umedecido com aproximadamente 70% de sua capacidade de campo. O plantio do arroz (*Oryza sativa* L) foi realizado após esse período. A fim de suprir as necessidades nutricionais da planta, semanalmente foram aplicados 100 mL de solução nutritiva contendo N $0,67 \text{ g dm}^{-3}$; P $0,5 \text{ g dm}^{-3}$; S $0,24 \text{ g dm}^{-3}$; K $0,45 \text{ g dm}^{-3}$; B $0,50 \text{ g dm}^{-3}$; Mn $0,54 \text{ g dm}^{-3}$; Zn $0,09 \text{ g dm}^{-3}$; Cu $0,02 \text{ g dm}^{-3}$; Mo $0,02 \text{ g dm}^{-3}$ e Fe $4,0 \text{ g dm}^{-3}$.

Tabela 1. Características químicas das fontes de Si, e quantidades aplicadas nos tratamentos

Fonte de Si	Fornecido pelo silicato			PN calculado %CaCO ₃ ⁽²⁾	Dose por vaso ⁽¹⁾		
	Si -g kg ⁻¹	Ca -----kg ha ⁻¹	Mg -----		Silicato	CaCO ₃	MgCO ₃
1 Testemunha	-	-	-	-	13,37	2,50	
2 Wolastonita	234,6	323,0	1,2	76,4	2,66	11,36	2,49
3 Silifertil AF	179,1	300,5	63,0	72,6	3,49	11,49	1,95
4 CSN AF	155,8	487,5	50,4	89,1	4,01	10,32	2,06
5 Açominas AF	134,0	373,1	70,5	65,7	4,66	11,04	1,88
6 Usiminas AF	160,0	247,8	41,8	50,8	3,91	11,83	2,14
7 Pitangui AF	165,0	251,1	11,5	44,7	3,79	11,80	2,40
8 Acesita I AF	200,0	194,6	8,0	41,7	3,13	12,16	2,43
9 Acesita II AF	200,0	194,6	8,0	41,7	3,13	12,16	2,43
10 Silifertil LD	57,3	1276,3	190,4	91,3	10,91	5,39	0,84
11 CSN LD	50,9	201,4	45,7	69,3	12,28	7,19	0,54
12 Açominas LD	52,2	945,0	81,9	56,5	11,97	7,47	1,79
13 Acesita LD I	50,0	186,4	45,6	65,6	12,50	7,55	0,51
14 Acesita LD II	64,0	929,1	285,9	89,9	9,77	7,57	0,00
15 Acesita AOD	47,1	403,0	34,7	115,3	13,28	0,0	0,89
16 Esc. de fósforo	215,2	361,0	4,8	79,6	2,90	11,11	2,46
17 Esc. aço inox	108,4	604,8	130,5	89,1	5,77	9,59	1,36
18 Microton pó	263,0	5,7	10,3	6,0	2,38	13,34	2,41
19 Xisto	247,3	14,7	9,7	7,6	2,53	13,28	2,42

⁽¹⁾ Dose de CaCO₃ e MgCO₃ para balancear os teores de Ca e Mg aplicado nos tratamentos.

⁽²⁾ %E.CaCO₃ = percentual equivalente em CaCO₃ de 100g do produto.

Os vasos foram inundados com uma lâmina de água de aproximadamente 1 cm a partir da terceira folha. Após ser inundado, foi realizado o desbaste, restando apenas 5 plantas por vaso. Noventa dias após a emergência, a colheita da parte aérea foi realizada, ficando as mesmas condicionadas em sacos de papel e secas em estufa de circulação de ar forçada (65°) até atingir peso constante. Em seguida, foram pesadas a fim de determinar a matéria seca da parte aérea (MSPA). Depois de pesadas, as folhas foram moídas em moinho do tipo Willey e analisadas quanto ao teor de silício (Elliot & Snyder,1991). A comparação de médias obtidas analisadas através do teste de Tukey 5%, quando a ANOVA foi significativa.

Outro experimento foi conduzindo no laboratório em esquema fatorial (18x5), sendo 18 fontes de Silício e 5 soluções extratora, a solução 1 foi avaliada em repouso e outras 4 induzidas em autoclave a fim de acelerar o processo de extração.

3.3.1 Soluções extratoras

O silício foi avaliado nas fontes fazendo-se a extração pelos seguintes extratores:

SOLUÇÃO 1 (S1) - A) Carbonato de sódio (Na_2CO_3) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e B) Nitrato de amônio (NH_4NO_3) $0,2 \text{ mol L}^{-1}$;

SOLUÇÃO 2 (S2) - A) Carbonato de sódio (Na_2CO_3) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + EDTA disódico $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ e B) Nitrato de amônio (NH_4NO_3) $0,2 \text{ mol L}^{-1}$;

SOLUÇÃO 3 (S3) - A) Carbonato de sódio (Na_2CO_3) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + EDTA disódico $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ e B) Nitrato de amônio (NH_4NO_3) $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ + Oxalato de sódio ($\text{C}_2\text{Na}_2\text{O}_4$) $0,06 \text{ mol L}^{-1}$;

SOLUÇÃO 4 (S4) - A) Carbonato de sódio (Na_2CO_3) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + EDTA disódico $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ e B) Nitrato de amônio (NH_4NO_3) $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ + Acetato de amônio ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Para fins de comparação a Solução 1 (S1) foi feita como metodologia padrão descrita por Pereira (2003), sendo que a solução extratora fica por 5 dias em contato com fonte de Si, como procedimento de extração.

3.3.2 Procedimentos de análises das fontes de silício

Foram pesados 0,1 g de cada fonte em frasco de 250 mL de polipropileno autoclavável e foram acrescentados 50 mL da solução "A" (Na_2CO_3 ou Na_2CO_3 + EDTA). Agitaram-se os frascos em agitador de tubos tipo "vortex" para homogeneizar as amostras e então 50 mL da solução "B" foram acrescentados com posterior agitação manual. Os frascos foram levados a autoclave por 1 hora a 121°C e a S1 foi feita também com repouso de 5 dias, sem o uso da autoclave, como sendo metodologia padrão desenvolvida por Pereira (2003). Após a autoclavagem, o volume das amostras foi completado para 100 mL em balões volumétricos, e deixados em repouso por 16 horas (Korndörfer et al., 2004)

Após o processo de extração, completou-se o volume em balões volumétricos para 100 mL e o material permaneceu em repouso por 16 horas. Uma alíquota de 10 mL dos extratos foi diluída em balão volumétrico de 100 mL e uma

alíquota de 20 mL foi retirada para a determinação do Si através da formação do complexo beta-molibdosilícico, adicionando-se 2 mL da solução sulfo-molíbdica (75 g de molibdato de amônio + 100 mL de ácido sulfúrico por litro). Após 10 minutos foram acrescentados 2 mL de ácido tartárico 200 g dm^{-3} e passados 5 minutos o complexo foi reduzido a partir de reação com 10 mL de ácido ascórbico 3 g dm^{-3} , formando um complexo de coloração azul.

Após uma hora de repouso, para o desenvolvimento da cor, foi feita a leitura do Si em espectrofotômetro no comprimento de onda de 660 nm (Kilmer, 1965). O Si extraído pelo arroz do solo em função das fontes de Si foi comparado com a porcentagem de Si extraída das fontes pelos diferentes soluções extratoras.

O delineamento experimental na casa-de-vegetação foi inteiramente casualizado (DIC) com 4 repetições, analisados estatisticamente pela análise de variância e as médias obtidas foram comparadas pelo teste de Tukey a 5%. E o experimento em laboratório foi em esquema fatorial 18×5 , sendo 18 fontes de silício e 5 soluções extratora e 3 repetições.

Os resultados foram analisados estatisticamente pela análise de variância em esquema fatorial e média obtidas foram comparadas pelo teste de Tukey a 5%. As correlações foram feitas utilizando o percentual de Si extraído via extrator, e o percentual de Si na parte aérea (mg vaso^{-1}) pela correlação de Pearson a 1% e a 5%.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os teores de silício obtidos nas fontes pelos diversos extratores podem ser observados na Tabela 2, percebendo-se, assim, uma significativa variação do teor de silício em função dos diferentes extratores sendo o melhor extrator foi o que utilizou a solução S2.

Observa-se uma considerável variação entre os vários extratores utilizados, percebe-se que existem fontes com alto teor de silício total, mas não disponível (tabela 1). Assim como há fontes com baixo teor de silício, mas disponível. Tais diferenças devem ser contempladas para a escolha do extrator (tabela 2). Há ainda

o comportamento de cada fonte, por exemplo, a velocidade de liberação do silício no solo, com fontes solúveis e liberação rápida ou mais lenta (Pereira et al., 2004)

Tabela 2. Resultados dos teores de silício extraído das fontes utilizadas nos tratamentos pelos diversos extratores.

Tratamentos	Repouso		Autoclavado				Média
	S1	S1	S2	S3	S4		
	----- g.kg ⁻¹ -----						
1. Wolastonita	46,8a ⁽¹⁾ C	88,7a B	108,0a A	93,1a B	87,7a B	84,9 a	
2. Silifertil AF	0,9d C	3,1ef BC	20,5de A	18,4eg A	14,3de AB	11,5 gh	
3. CSN AF	0,7d A	3,0ef A	5,7f A	8,5gh A	7,2ef A	5,0 jk	
4. Açominas AF	0,3d A	1,0f A	5,0f A	5,2h A	3,9ef A	3,1 jk	
5. Usiminas AF	1,8d B	4,8df AB	14,7ef A	15,2fg A	12,7df AB	9,8 hi	
6. Pitangui AF	0,0d A	1,1f A	2,3f A	2,7h A	2,5f A	1,7 jk	
7. Acesita I AF	0,1d A	1,3f A	3,1f A	2,2h A	1,1f A	1,5 k	
8. Acesita II AF	0,6d A	1,9f A	4,5f A	5,0h A	3,6ef A	3,1 jk	
9. Silifertil LD	6,3b B	7,4df B	27,3cd A	22,3ef A	23,1d A	17,3f	
10. CSN LD	5,6b C	10,8df BC	23,5ce A	19,1eg AB	18,8de AB	15,6 fg	
11. Açominas LD	2,3cd B	3,7df B	19,3de A	17,0eg A	18,0de A	12,1 gh	
12. Acesita LD I	16,1b BC	14,6de C	33,0c A	26,9de AB	29,2cd A	24,0 e	
13. Acesita LD II	13,8bc B	15,1d B	45,4b A	33,7cd A	35,3c A	28,6 d	
14. Acesita AOD	3,3cd B	4,2df B	27,5cd A	20,3ef A	20,9d A	15,2 fg	
15. Escória de P	47,2a C	58,9b BC	99,3a A	65,0b B	58,5b BC	65,8 b	
16. Esc. aço inox	17,5b C	29,7c BC	49,5b A	40,3c AB	37,4c B	34,9 c	
17. Microton pó	0,3d A	1,1f A	10,6ef A	9,0gh A	8,8ef A	6,0 ij	
18. Xisto	0,1d A	1,1f A	2,6f A	2,6h A	2,1f A	1,7 jk	
Média	9.1 D	14.0 C	27.9 A	22.6 B	21.4 B		

Letras minúsculas indicam diferenças entre os tratamentos na coluna de um mesmo extrator ao nível de significância de 5%

Letras maiúscula indicam diferenças entre os extratores na linha de uma mesma fonte de silício ao nível de significância de 5% .

As correlações entre a extração de Si pelas plantas de arroz com a percentagem de Si extraído das fontes em relação ao Si total obtido pelos diferentes extratores (Figura 1). As correlações obtidas pela S1 com e sem autoclavagem mostrou-se muito próximos, indicando que 1 h de autoclavagem substituiu com sucesso o tempo de descanso de 5 dias para solução de extração e o autoclave acelerou a solubilização Si e aumentou a extração (Tabela 2), mas a solução 1, com ou sem autoclave apresentou menor correlações em comparação com as soluções onde foram adicionados EDTA.

Todas as soluções de EDTA, apresentaram correlações satisfatórias e muito próximas entre absorção de Si pelo arroz com a percentagem de Si obtidas pelas soluções extratoras, mas a maior solubilização ocorreu com a solução 2 (Tabela 2), que demonstra ser a mais fácil e a melhor aplicação na determinação de Si nos fertilizantes.

% Si solúvel em relação ao total Si

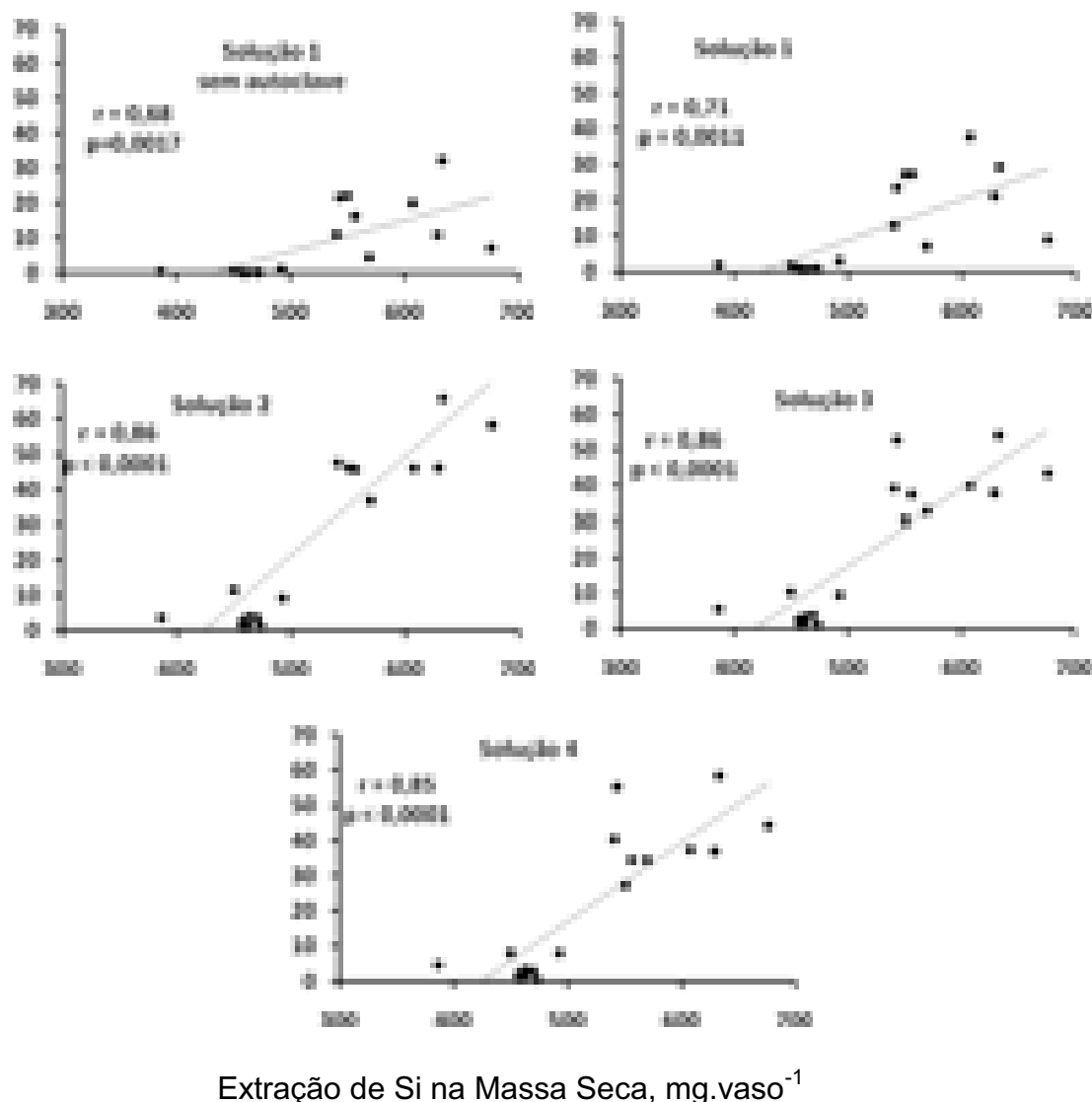


Figura 1. Correlação entre o Si acumulado na massa seca da parte aérea e a porcentagem de Si solúvel em relação ao Si total das fontes testadas.

Um obstáculo na avaliação de fertilizantes, bem como na capacidade de fornecer Si para as plantas, é a determinação de um método confiável. Testando o método de extração com resina em 20 amostras diferentes de escória, Kato & Owa (1997) obteve uma correlação significativa a 1% ($R = 0,68$) entre a absorção de Si pelas plantas de arroz eo Si das escórias, e considerado o método como muito satisfatória.

Barbosa Filho et al. (1996) obteve a maior correlação ($R = 0,94$) com a coluna de lixiviação seguido pelo método da resina, com $R = 0,89$. A coluna de lixiviação identifica principalmente os materiais com Si disponível, mas não quantifica o Si nas fontes. O nitrato de sódio + carbonato de amônio tem sido

utilizada como uma alternativa, mas a metodologia proposta por Pereira et al (2003) apresenta baixa extração de Si e, além disso, o tempo de espera para a obtenção de resultados (5 dias) é considerado muito longo. A adoção da autoclave e da adição de EDTA na solução de extração, apresentou uma promessa de aumentar a extração e reduzir o tempo de análise.

3.3.1 Avaliação de produção e Si na parte aérea

Para as diferentes fontes de silício utilizadas, não houve diferença na produção de matéria seca do arroz (Tabela 3). As escórias CSN LD, Esc. de Fósforo e Acesita AOD, foram as fontes que mais liberaram Si para as plantas. A fonte CSN AF foi a menos liberadora de Si para a cultura, resultados semelhantes já foram encontrados (Pereira et al., 2004).

Tabela 3. Produção de matéria seca, teor de Si e Si acumulado na parte aérea do arroz

Tratamentos		Massa seca	Si na massa seca	Si acumulado na massa seca
		-- g vaso ⁻¹ --	---- g kg ⁻¹ ----	--- mg vaso ⁻¹ ----
1.	Testemunha	24.1 a ⁽¹⁾	17.6 abcd	425.1 bc
2.	Wolastonita	28.9 a	21.0 abc	607.8 ab
3.	Silifertil AF	28.7 a	15.7 cd	450.3 bc
4.	CSN AF	26.9 a	14.4 d	386.7 c
5.	Açominas AF	29.7 a	15.8 bcd	470.1 abc
6.	Usiminas AF	27.5 a	17.9 abcd	492.9 abc
7.	Pitangui AF	27.2 a	17.0 abcd	462.7 abc
8.	Acesita I AF	25.2 a	18.8 abcd	473.3 abc
9.	Acesita II AF	27.2 a	16.8 abcd	457.0 abc
10.	Silifertil LD	27.9 a	19.4 abcd	541.0 abc
11.	CSN LD	28.2 a	22.4 a	629.3 ab
12.	Açominas LD	32.1 a	17.7 abcd	569.7 abc
13.	Acesita LD I	29.2 a	21.7 ab	633.3 ab
14.	Acesita LD II	26.8 a	20.2 abcd	543.4 abc
15.	Acesita AOD	31.9 a	22.2 a	676.2 a
16.	Esc. de P	24.4 a	22.5 a	550.7 abc
17.	Esc. aço inox	25.9 a	21.5 abc	556.8 abc
18.	Microton pó	26.4 a	17.5 abcd	462.7 abc
19.	Xisto	28.6 a	16.0 bcd	487.8 abc

⁽¹⁾ Médias seguidas pela mesma letra, na coluna, não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade ($P < 0.05$).

3.4 CONCLUSÃO

- A Solução S2 foi a que mais extraiu Si nas fontes, mostrando ser um extrator promissor na avaliação do Si disponível em escórias e fertilizantes.
- O tempo de repouso da solução de 5 dias pode ser reduzido para 1 hora na autoclave com a adição de EDTA na solução extratora, e aumentou a extração de Si disponível em escórias e fertilizantes.

3.5 REFERÊNCIAS

BARBOSA FILHO, M.P.; SNYDER G.H.; ELLIOT, C.L.; DATNOFF, L.E. Assessing Si sources for plant-available Si. In: **RICE TECHNICAL WORKING GROUP MEETING**, 26, San Antonio, 1996. Proceedings, 1996. p.25-28.

ELLIOTT, C.L.; SNYDER, G.H. Autoclave-induced digestion for the colorimetric determination of silicon in rice straw. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.39, p.1118-1119, 1991.

KATO, N.; N. OWA. Dissolution of slag fertilizers in a paddy soil and Si uptake by rice plants. **Soil Science Plant Nutrition**, v. 43, p. 329-341, 1997.

KILMER, V. J. Silicon. *In: Methods of soil Analysis - Part 2, Chemical and Microbiological Properties. Agronomical. Series. n. 9.* Madison: American Society Agronomy, p. 959-962, 1965.

KORNDÖRFER, G.H.; PEREIRA, H.S.; NOLA, A. **Análise de silício: solo, planta e fertilizante**. Uberlândia: GPSi-ICIAG-UFU, 2004. 34p. (Boletim técnico, 2).

NATIONAL INSTITUTE OF AGRO-ENVIRONMENTAL SCIENCES – NIAES. **Official Methods of Analysis of Fertilizers**. Foundation Nohrin Kohsaikai, Tsukuba, p. 36-48, 1987.

PEREIRA, H. S.; KORNDORFER, G. H.; VIDAL, A. A.; CAMARGO, M. S. Silicon sources for rice crop. **Scientia Agricola**, v.61, n.5, p.522-528, 2004.

PEREIRA, H. S.; KORNDÖRFER, G. H.; MOURA, W. F.; CORRÊA, G. F. Extratores de silício disponível em escórias e fertilizantes. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, p. 265-274, 2003

SNYDER, G. H. Methods for silicon analysis in plants, soils, and fertilizers In: DATNOFF, L. E.; KORNDÖRFER, G.H. & SNYDER, G. H.(Eds.) **Silicon in Agriculture**. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 2001. p.185-196.

TAKAHASHI, K. Effect of slags on growth and silicon uptake by rice plants and the available silicates in paddy soils. **Bullets of the Shikoku Agricultural Experiment Station**. Japan, v. 38, p. 75-114, 1981.

VOGEL, A. **Química Analítica Qualitativa**. 5.ed. São Paulo, Mestre Jou, 1981. 665p.

4. EXTRAÇÃO DE SILÍCIO DISPONÍVEL EM ESCÓRIAS E FERTILIZANTES APLICADOS EM UM NEOSSOLO QUARTZARÊNICO CULTIVADO COM ARROZ

RESUMO - Um método de extração de Si para fertilizantes foi desenvolvido visando quantificar o Si potencialmente aproveitável pelas plantas. O método baseia-se na dissolução do Si em meio alcalino usando $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$ como extrator. Para este estudo foram utilizadas quatro soluções extratoras: Solução 1- Na_2CO_3 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) + NH_4NO_3 ($0,2 \text{ mol dm}^{-3}$); Solução 2 - Na_2CO_3 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) + EDTA disódico ($0,03 \text{ mol dm}^{-3}$) + NH_4NO_3 ($0,2 \text{ mol dm}^{-3}$); Solução 3 - Na_2CO_3 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) + EDTA disódico ($0,03 \text{ mol dm}^{-3}$) + NH_4NO_3 ($0,2 \text{ mol dm}^{-3}$) + $\text{C}_2\text{Na}_2\text{O}_4$ ($0,06 \text{ mol dm}^{-3}$) e; Solução 4 - Na_2CO_3 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) + EDTA disódico ($0,03 \text{ mol dm}^{-3}$) + NH_4NO_3 ($0,2 \text{ mol dm}^{-3}$) + $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$), induzidas em autoclave por 1 h a 121° C . O experimento foi conduzido em casa-de-vegetação, com o cultivo de arroz inundado e com a aplicação de 250 kg ha^{-1} de Si total, utilizando 11 fontes de Si mais . Um experimento em casa-de-vegetação com a cultura do arroz em um Neossolo Quartzarênico foi instalado aplicando-se as 11 fontes analisadas na dose de 250 kg ha^{-1} , um tratamento como testemunha foi adicionado. O Delineamento foi inteiramente casualizado com quatro repetições. As fontes mais eficientes na liberação de silício para o arroz foram a escória de fósforo, seguida da Wolastonita, enquanto as fontes Açominas LD e as escórias de alto-forno foram as que menos liberaram Si. Os extratores foram correlacionados entre o Si recuperado e o Si extraído pela cultura do arroz. O Si extraído com a Solução 2 ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{EDTA} + \text{NH}_4\text{NO}_3$) dos fertilizantes pode representar com confiabilidade o potencial de liberação deste elemento no solo e aproveitamento pelas plantas.

Palavras chave: extratores de Silício, fontes de Silício, fertilizantes

4. EXTRACTION OF SILICON AVAILABLE IN SLAG AND FERTILIZERS APPLIED ON A GROWN WITH RICE QUARTZIPSAMMENT SOIL

ABSTRACT - An extraction method of silicon in slag and fertilizers was developed to quantify the potentially available Si for the plants. The method is based on the breakup of the Si content materials in an alkaline extractor of Na_2CO_3 + NH_4NO_3 . In this study was used five extractions of Si fertilizers and four replications in 11 silicon sources. The four extractant solutions were: Solution 1: Na_2CO_3 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) + NH_4NO_3 ($0,2 \text{ mol dm}^{-3}$); Solution 2 - Na_2CO_3 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) + disodium EDTA ($0,03 \text{ mol dm}^{-3}$) + NH_4NO_3 ($0,2 \text{ mol dm}^{-3}$); Solution 3 - Na_2CO_3 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) + disodium EDTA ($0,03 \text{ mol dm}^{-3}$) + NH_4NO_3 ($0,2 \text{ mol dm}^{-3}$) + $\text{C}_2\text{Na}_2\text{O}_4$ ($0,06 \text{ mol dm}^{-3}$) and; Solution 4 - Na_2CO_3 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) + disodium EDTA ($0,03 \text{ mol dm}^{-3}$) + NH_4NO_3 ($0,2 \text{ mol dm}^{-3}$) + $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$). The extractions with the 4 solutions were induced by autoclave for 1 h at 120°C . The solution 1 was also used in an extraction without application of autoclave but with rest of 5 days, thus totaling 5 extractions. An experiment with the rice culture in a Quartzipsamment soil and in a greenhouse was installed with 11 Si sources applied at a rate of 250 kg ha^{-1} and a control. The experimental design was completely randomized with four replications. The most efficient source for Si release to rice was Wollastonite [$\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_3)$] followed by phosphorous slag and stainless steel slag, while the schist, blast furnace slag and silicate clay were the lowest on Si release. The autoclave was efficient in increasing the extraction replacing the 5 days rest in the sample in solution. The highest extraction and better correlation between soluble Si and Si uptake by the rice crop was obtained in solutions with EDTA, but solution 2 showed greater extraction capacity of the Si sources.

Keywords: extractors of silicon, silicon sources, fertilizer

4.1 INTRODUÇÃO

As escórias foram sugeridas como fonte de Silício (Si) no uso da agricultura, com o objetivo de fornecer Si para as plantas, principalmente para a cultura do arroz, cana-de-açúcar e pastagem (gramíneas em geral). No Brasil já existem fontes de Si sendo comercializada no mercado de fertilizantes, mas esse conteúdo é duvidoso, pois ainda não existe uma metodologia segura e capaz de quantificar o Si disponível.

O mercado precisa, então, de metodologias que possam quantificar o Si disponível de uma forma rápida e segura. Além disso, essa metodologia precisa chegar aos laboratórios de rotina para que os mesmos possam ter resultados confiáveis para a pesquisa, produtor e empresa. Assim, é preciso saber a reatividade desses produtos no solo.

No Japão, a extração química com ácido clorídrico (HCl) 0,5M tem sido, tradicionalmente, usada na avaliação do Si disponível nas escórias (Niaes, 1987). Todavia, esse método de extração freqüentemente falha na estimativa da quantidade de Si disponível nas escórias (Takahashi, 1981; Kato & Owa, 1997).

Outros métodos de extração já foram sugeridos, tais como: a resina trocadora de cátion (Kato & Owa, 1997), Si solúvel passando em coluna de lixiviação (Snyder, 2001) e Carbonato de Sódio (Na_2CO_3) e Nitrato de Amônio (NH_4NO_3) (Pereira et al., 2003). Porém, além de serem trabalhosos, não quantificam adequadamente o Si disponível.

O Si em solução se comporta como um ácido muito fraco (H_4SiO_4), de tal forma que mesmo em pH 7,0 apenas 2 mg kg^{-1} está ionizado na forma aniônica H_3SiO_4^- , sendo que o grau de ionização aumenta com a elevação do pH (Mckeague & Cline, 1963). O Na_2CO_3 , devido ao seu pH alcalino, já vem sendo usado para determinar algumas formas de Si solúvel (Conley et al., 1993). Este sal também é usado para solubilizar a sílica da argila resultante do ataque sulfúrico (Vettori, 1964), mas não apresenta bons resultados de correlação entre Si disponível no solo e o Si absorvido pelas plantas. Segundo Voguel (1981), os silicatos de metais alcalinos, quando hidrolisados, possuem reação alcalina elevando o pH. Portanto, em meio alcalino, estes materiais possuem menor solubilidade, a menos que se

forneça ao meio alguma fonte de prótons (por exemplo, NH_4^+). Assim sendo, a reação pode tomar o seguinte caminho:



O método desenvolvido por Pereira et al. (2003) ainda apresenta problemas em sua adoção, pois o equilíbrio da reação na temperatura ambiente pode demorar dias e mesmo quando em equilíbrio há muito Si para ser solubilizado. O aumento na temperatura é uma opção para acelerar esta reação; muitos processos analíticos usados para solubilizar o Si em diferentes compostos utilizam altas temperaturas (Voguel, 1981), outra opção é usar elementos que complexem o Ca e Mg ligado ao silicato deslocando a reação para a formação de silicato em forma mais solúvel.

O objetivo do trabalho foi:

- ✓ Desenvolver um método de extração de Si solúvel em escória e fertilizantes;
- ✓ Utilização da autoclave com indutora no processo de extração;
- ✓ Redução do tempo da análise.

4.2 MATERIAL E MÉTODOS

A extração de Si foi obtida por diferentes extratores realizadas no laboratório de solos do Campus Jataí da Universidade Federal de Goiás no mês de janeiro de 2011 e foi correlacionada com resultados de produção de um experimento conduzido por Pereira et al. (2003) na casa-de-vegetação do Instituto de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Uberlândia (ICIAG/UFU), com a cultura do arroz.

A dose de Si aplicada nos tratamentos foi de 250 kg ha^{-1} de Si conforme apresentado na Tabela 1. Quantidades de Carbonato de cálcio (CaCO_3) e Carbonato de Magnésio (MgCO_3) foram adicionadas em cada tratamento buscando equilibrar os valores de pH, Ca e Mg dos mesmos (Tabela 1).

Foram pesados 5 kg de solo seco em vasos com capacidade de para 10 Kg e o solo foi umedecido até 70% da capacidade de campo. O período de incubação

foi de 40 dias, foi semeado o arroz (*Oryza sativa* L) (cultivar Formoso - EMBRAPA). O solo foi classificado como um Neossolo Quartzarênico Órtico típico (Areia Quartzosa). Os atributos químicos do solo utilizado no experimento foram: pH (CaCl₂ 0,01 mol dm⁻³) 4,4; P (mg dm⁻³) 56, (extraído por H₂SO₄ 0,025 mol_c dm⁻³ + HCl 0,05 mol_c dm⁻³); Si (mg dm⁻³) 3 (ácido acético); Al (cmol_c dm⁻³) 1,0; Ca (cmol_c dm⁻³) 0,2; Mg (cmol_c dm⁻³) 0,1; soma de bases (cmol_c dm⁻³) 4,2; CTC efetiva (cmol_c dm⁻³) 1,4; CTC (cmol_c dm⁻³) 5,2; saturação por bases (V%) 7; m (%) 71, matéria orgânica (g kg⁻¹) 15.

As fontes de Si utilizadas foram definidas em função do seu potencial para uso agrícola e a capacidade de fornecimento de Si para as plantas. Os materiais foram caracterizados em relação à sua origem, Si total, Ca, Mg, Poder de Neutralização (PN) (Tabela 1). A Wolastonita, um produto com alto grau de pureza, utilizada mundialmente nos estudos de Si foi usada como fonte padrão para comparações. As escórias foram secas e peneiradas através de uma peneira de 50 mesh.

Tabela 1. Características das fontes de Si e dos tratamentos

Treatamento	SiO ₂	CaO	MgO	PN calc	PN Det.	Dose Produto	Dose ⁽¹⁾ CaCO ₃	Dose ⁽¹⁾ MgCO ₃
	----- g.kg ⁻¹ -----			- %E CaCO ₃ ⁽²⁾ -		----- g.vaso ⁻¹ -----		
1 Testemunha	-	-	-	-	-	-	12.66	2.28
2 Wolastonita	502	424	1.9	76	74	2.66	10.75	2.27
3 Silifertil AF	384	301	75.2	73	70	3.49	10.88	1.72
4 CSN AF	334	425	52.3	89	88	4.01	9.77	1.83
5 Silifertil LD	123	409	72.7	91	91	10.91	5.11	0.58
6 CSN LD	109	282	76.1	69	96	12.28	6.81	0.28
7 Açominas LD	112	276	28.5	57	92	11.97	7.07	1.55
8 Esc.de Fósforo	461	435	6.8	80	63	2.91	10.52	2.24
9 Esc. Aço Inox	232	367	94.3	89	88	5.77	9.08	1.11
10 Esc. Forno Elétrico	158	257	125.7	77	95	8.46	8.98	0.00
11 Xisto	101	564	57.8	115	119	13.28	0.00	0.63
12 Acesita AF	480	22	191.4	52	33	3.13	12.29	1.56

⁽¹⁾ Dose de CaCO₃ e MgCO₃ para balancear os teores de Ca e Mg aplicados nos tratamentos;

⁽²⁾ % E. CaCO₃ = Percentual equivalente em CaCO₃ de 100 g do produto.

Para suprir as necessidades nutricionais das plantas 100 mL de uma solução nutritiva com 1,43 g dm⁻³ uréia, 1 g dm⁻³ de (NH₄)₂SO₄, 0,15 cm³ dm⁻³ de H₃PO₄, 1,56 g dm⁻³ de KCl, 4 cm³ dm⁻³ de uma solução de micronutrientes (2,86 g dm⁻³ de H₃BO₃, 1,67 g dm⁻³ de MnSO₄.H₂O, 0,40 g dm⁻³ de ZnSO₄.7H₂O, 0,10 g dm⁻³ de CuSO₄.5H₂O e 0,04 g dm⁻³ de NH₄MoO₄.2H₂O) e 4 cm³ dm⁻³ de uma solução

de ferro EDTA foram aplicadas semanalmente em cada vaso a partir da terceira semana de germinação.

Depois da terceira folha formada, vasos foram inundados com uma lâmina de água (1 cm) e o desbaste foi realizado para definir 20 plantas por vaso. Aos 150 dias, a parte aérea das plantas foi cortada e acomodada em sacos de papel e levada à estufa de ventilação forçada a uma temperatura de 65°C até atingir o peso constante. A análise de Si foliar foi feita pela metodologia descrita por Elliott & Snyder (1991).

O delineamento experimental na casa-de-vegetação foi inteiramente casualizado (DIC) com 4 repetições, analisados estatisticamente pela análise de variância e as médias obtidas foram comparadas pelo teste de Tukey a 5%. O experimento em laboratório foi em esquema fatorial 11x5, sendo 11 fontes de silício e 5 soluções extratora e 3 repetições. Os resultados foram analisados estatisticamente pela análise de variância em esquema fatorial e média obtidas foram comparadas pelo teste de Tukey a 5%. As correlações foram feitas utilizando o percentual de Si extraído via extrator, e o percentual de Si na parte aérea (g/vaso) e correlacionadas por Pearson a 1% e a 5%.

4.2.1 Soluções extradoras

O silício foi avaliado nas fontes fazendo-se a extração pelos seguintes extratores:

SOLUÇÃO 1 (S1) - A) Carbonato de sódio (Na_2CO_3) 0,1 mol L⁻¹ e B) Nitrato de amônio (NH_4NO_3) 0,2 mol L⁻¹;

SOLUÇÃO 2 (S2) - A) Carbonato de sódio (Na_2CO_3) 0,1 mol L⁻¹ + EDTA disódico 0,03 mol L⁻¹ e B) Nitrato de amônio (NH_4NO_3) 0,2 mol L⁻¹;

SOLUÇÃO 3 (S3) - A) Carbonato de sódio (Na_2CO_3) 0,1 mol L⁻¹ + EDTA disódico 0,03 mol L⁻¹ e B) Nitrato de amônio (NH_4NO_3) 0,2 mol L⁻¹ + Oxalato de sódio ($\text{C}_2\text{Na}_2\text{O}_4$) 0,06 mol L⁻¹;

SOLUÇÃO 4 (S4) - A) Carbonato de sódio (Na_2CO_3) 0,1 mol L⁻¹ + EDTA disódico 0,03 mol L⁻¹ e B) Nitrato de amônio (NH_4NO_3) 0,2 mol L⁻¹ + Acetato de amônio ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) 0,1 mol L⁻¹.

A Solução 1 (S1) também foi feita pelo método descrito por Pereira (2003) para fins de comparação com a metodologia padrão, onde a solução fica em contato com a amostra por 5 dias para que se possa ser extraído o Si solúvel.

4.2.2 Procedimentos de análises

Pesou-se 0,1 g de cada fonte em frasco de 250 mL de polipropileno autoclavável, acrescentou-se 50 mL da solução "A" (Na_2CO_3 ou $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{EDTA}$), agitou-se em agitador de tubos tipo "vortex" para homogeneizar as amostras e acrescentou-se então 50 mL da solução "B" com nova agitação manual. Os frascos foram levados a autoclave por 1 hora a 121°C e após a autoclavagem o volume das amostras foi completado para 100 mL em balões volumétricos, em seguida, as amostras foram deixadas em repouso para decantar por 16 horas (Korndörfer et al., 2004)

Uma alíquota de 10 mL dos extratos foi diluída em balão volumétrico de 100 mL e uma alíquota de 20 mL foi retirada para a determinação do Si através da formação do complexo beta-molibdosilícico por meio da adição de 2 mL da solução sulfo-molíbica (75 g de molibdato de amônio + 100 mL de ácido sulfúrico por litro). Após 10 minutos foram acrescentados 2 mL de ácido tartárico 200 g dm^{-3} e após 5 minutos o complexo foi reduzido com 10 mL de ácido ascórbico 3 g dm^{-3} formando a cor azul. Depois de uma hora de repouso, para o desenvolvimento da cor, foi feita a leitura do Si em espectrofotômetro no comprimento de onda de 660 nm (Kilmer, 1965).

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O uso de EDTA aumentou a extração de Si pelo carbonato de sódio + nitrato de amônio, como pode ser visto na Tabela 2. Entre as soluções com EDTA, a maior extração de Si foi na solução S2, diferindo estatisticamente das soluções S3 e S4. Quando adicionado oxalato e acetato na solução de extração, a extração de Si diminuiu, e o EDTA foi mais eficiente.

A maior quantidade de Si extraído foi da Wolastonita que diferiu estatisticamente de outras fontes através da média, e da solução S1, S3 e S4 com o uso da autoclave. Na solução S1 (sem autoclavagem) e solução S2, a Wolastonita não difere da escória de fósforo, que foi a segunda fonte com maior quantidade de Si extraído e que diferiam de outras fontes em todas as soluções avaliadas e a fonte com a menor extração de Si, pela média das soluções, foi a CSN AF, que diferiam de outras fontes com baixa recuperação de Si. Os resultados seguem o mesmo padrão apresentado por Pereira et al. (2003, 2004) onde a Wolastonita e a escória de fósforo também foram fontes com a maior liberação de Si.

Tabela 2. Resultados dos teores de silício extraído das fontes utilizadas nos tratamentos pelos extratores em Autoclave

Tratamentos	Repouso		Autoclave				Média	
	S1		S1	S2	S3	S4		
	----- g.kg ⁻¹ -----							
1 Wolastonita	54,5ab ⁽¹⁾	C ⁽²⁾	88,9a B	108,2a A	93,2a B	87,8a B	86,5a	
2 Silifertil AF	6,5de	AB	3,3d B	20,6de A	18,6de A	14,5ef AB	12,7f	
3 CSN AF	4,8e	A	3,2d A	9,7e A	8,7e A	7,4f A	6,8g	
4 Silifertil LD	19,3cd	AB	7,6d B	27,4cd A	22,5de A	23,3ce A	20,0e	
5 CSN LD	12,3ce	A	11,0d A	23,7ce A	19,3de A	19,0df A	17,1ef	
6 Açominas LD	22,2c	A	4,4d B	27,6cd A	20,5de A	21,0df A	19,1e	
7 Esc.de Fósforo	7,5de	AB	3,9d B	19,5de A	17,2e AB	18,2df AB	13,2f	
8 Esc. Aço Inox	67,0a	B	59,1b B	99,5a A	65,1b B	58,7b B	64,9b	
9 Esc. Forno Elétrico	44,6b	A	29,9c B	49,7b A	40,5c AB	37,5c AB	40,4c	
10 Xisto	26,1c	A	8,2d B	37,8bc A	32,9cd A	31,9cd A	27,4d	
11 Acesita AF	4,5e	B	2,8d B	19,1de A	16,8e AB	16,9ef AB	12,0f	
Média	24,5	C	20,2 D	40,3 A	32,3 B	30,6 B		

⁽¹⁾ - Letras minúsculas indicam diferenças entre os tratamentos na coluna de um mesmo extrator ao nível de significância de 5%

⁽²⁾ - Letras maiúsculas indicam diferenças entre os extratores na linha de uma mesma fonte de silício ao nível de significância de 5%

Houve uma boa correlação entre o Si extraído de fontes em relação ao Si total de cada fonte e absorção de Si pela cultura do arroz em todas as soluções extratoras (Figura 1). A melhor correlação foi obtida com a solução 2 (carbonato de sódio + EDTA + nitrato de amônio), que também era a solução com a maior extração de Si das fontes.

De acordo com Pereira et al. (2003) a escolha do extrator para avaliar a disponibilidade de Si nas fontes deve levar em conta o comportamento dessas fontes. Existem fontes que são elevados os teores de Si total e este não está disponível para as plantas e fontes com baixo Si total, mas disponível para as plantas, então a melhor forma de avaliar sua eficiência é pela percentagem de Si extraído pela solução, uma vez que a dose baseou-se no conteúdo total de Si para cada fonte.

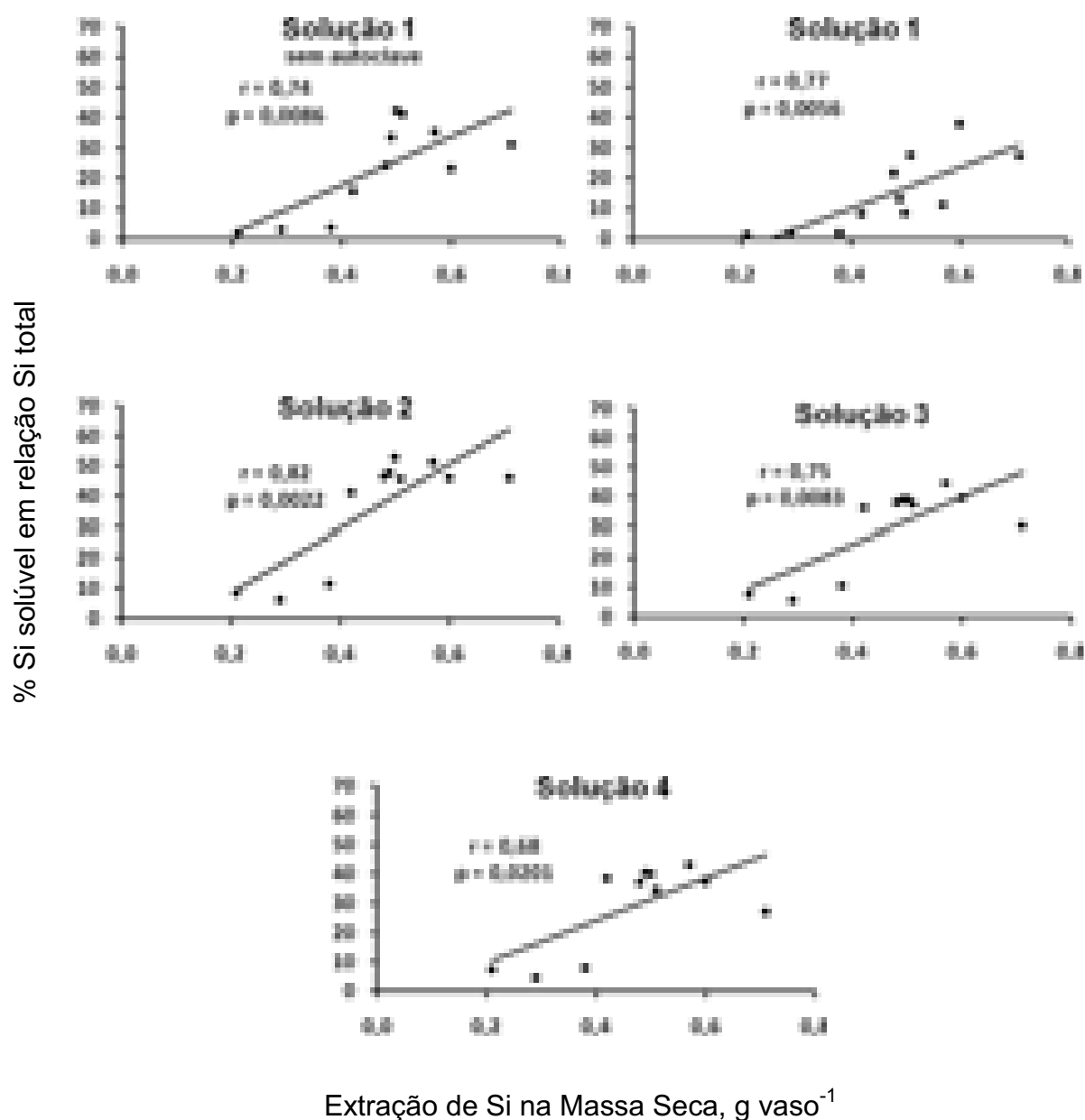


Figura 1. Correlação de Pearson entre Si extraído da massa seca e a percentagem de Si solúvel em relação com o Si total das fontes.

Um obstáculo na avaliação de fertilizantes, bem como a capacidade de fornecer Si para as plantas, é a determinação de um método confiável. Kato & Owa (1997) testando um método de extração com resina em 20 amostras de escória diferentes, obtiveram uma correlação significativa a 1% ($r = 0,68$) entre a absorção de Si pelas plantas de arroz e o Si das escórias e considerado o método como muito satisfatório. Em outro estudo, Barbosa Filho et al. (1996), usando apenas seis fontes de Si, que obteve a maior correlação ($r = 0,94$) com a lixiviação de coluna seguido pelo método da resina, com ($r = 0,89$). A coluna de lixiviação identifica principalmente os materiais com Si disponível, mas não quantifica o Si nas fontes.

O carbonato de sódio e nitrato de amônio têm sido utilizado como uma alternativa, mas a metodologia proposta por Pereira et al. (2003) apresenta uma menor extração de Si e, além disso, maior tempo de espera, para a obtenção de resultados (5 dias em detrimento de 1h). A adoção da autoclave e de EDTA na solução de extração apresentou-se interessante para aumentar a extração e reduzir o tempo de análise.

4.3.1 Avaliação de produção e Si na parte aérea

Não houve diferença entre as fontes de Si na produção de matéria seca (Tabela 3). Foram observadas diferenças entre as fontes de Si na absorção de Si pelo arroz (Tabela 3). A escória de fósforo teve a maior concentração de Si na parte aérea das plantas, seguida pela Wolastonita e da escória do forno elétrico, que não diferiram entre si. A fonte de Si que apresentou o menor teor de Si foi a acesita AF a, que não diferiu da testemunha, seguido por CSN AF (Tabela 3).

Entre as fontes de Si, a escória de fósforo também acumulou mais Si, seguida pela Wolastonita. Tais fontes não diferem quanto Si total acumulado (Tabela 3). As fontes que extraíram a menor quantidade de Si foram Acesita AF e CSN AF, que também não diferiram da testemunha (Tabela 3). Quanto à eficiência das fontes em relação ao Si total acumulado, comparando com o padrão, a escória de fósforo foi a única fonte superior ao padrão (Wolastonita). Escória de aço inox e escória de forno elétrico foram aparentemente tão eficientes quanto o padrão.

Tabela 3. Produção de matéria seca, teor de Si e Si acumulado na parte aérea do arroz.

Tratamentos	Produção de matéria seca -----g vaso ⁻¹ -----	Teor de Si na matéria seca ----- g kg ⁻¹ -----	Si acumulado na matéria seca -----mg vaso ⁻¹ -----
1 Testemunha	79,8 a ⁽¹⁾	3,0 hi	239,4 e
2 Wolastonita	83,4 a	7,2 ab	600,5 ab
3 Silifertil AF	86,2 a	4,5 eh	387,9 cd
4 CSN AF	87,0 a	3,3 hi	287,1 de
5 Silifertil LD	89,3 a	5,5 ce	491,1 bc
6 CSN LD	89,3 a	5,4 cf	482,2 bc
7 Açominas LD	84,6 a	4,9 dg	415,5 cd
8 Esc.de Fósforo	91,9 a	7,7 a	707,6 a
9 Esc. Aço Inox	83,3 a	6,1 bd	508,1 bc
10 Esc. Forno Elétrico	86,4 a	6,7 ac	578,9 b
11 Xisto	84,8 a	6,0 be	508,8 bc
12 Acesita AF	79,0 a	2,7 i	213,3 e

⁽¹⁾ Médias seguidas pela mesma letra, na coluna, não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade

4.4 CONCLUSÃO

- A autoclavagem substituiu o tempo de repouso da solução que antes era de 5 dias para apenas 1 hora;
- A solução S2 foi superior comparando com as outras soluções extratoras, mostrando ser capaz de extrair uma quantidade maior de Si disponível;
- O acréscimo de EDTA na solução extratora aumentou a extração de Si e diferenciou melhor as fontes em função de sua disponibilidade de Si.

4.5 REFERÊNCIAS

BARBOSA FILHO, M.P; SNYDER G.H; ELLIOT, C.L.; DATNOFF, L.E. Assessing Si sources for plant-available Si. In: RICE TECHNICAL WORKING GROUP MEETING, 26, 1996, San Antonio- Texas. **Book**. San Antonio, 1996. p.25 –28.

CONLEY, D. J.; SCHELSKE, C. L. & STOERMER, E. F. Modification of the biogeochemical cycle os silica with eutrophication. **Marine Ecologic Progress Series**,, v. 101, p. 179-192, 1993.

ELLIOTT, C.L.; SNYDER, G.H. Autoclave-induced digestion for the colorimetric determination of silicon in rice straw. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 39, p. 1118-1119, 1991.

KATO, N.; N. OWA. Dissolution of slag fertilizers in a paddy soil and Si uptake by rice plants. **Soil Science Plant Nutrition**, v. 43, p. 329-341, 1997.

KILMER, V.J. Silicon. In: BLACK, C.A., EVANS, D.D.; WHITE, J.L.; ENSMINGER, L.E.; CLARK, F.E. (Eds.). **Methods of soil analysis**: Chemical and microbiological properties. Madison: American Society of Agronomy, 1965. p,959-962.

KORNDÖRFER, G.H.; PEREIRA, H.S.; CAMARGO, M.S. Silicatos de cálcio e magnésio na agricultura. **Boletim Técnico**, Uberlândia, n.1, 2004. 53p

McKEAGUE, J. A.; CLINE, M. G. Silica in the soil. **Advance in Agronomy**, v. 15, p. 339-396, 1963.

NATIONAL INSTITUTE OF AGRO-ENVIRONMENTAL SCIENCES – NIAES. **Official Methods of Analysis of Fertilizers**. Foundation Nohrin Kohsaikai, Tsukuba, p. 36-48, 1987.

PEREIRA, H. S.; KORNDORFER, G. H.; VIDAL, A. A.; CAMARGO, M. S. Silicon sources for rice crop. **Scientia Agricola**, v.61, n.5, p.522-528, 2004.

PEREIRA, H. S.; KORNDÖRFER, G. H.; MOURA, W. F.; CORRÊA, G. F. Extratores de silício disponível em escórias e fertilizantes. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, p. 265-274, 2003.

SNYDER, G. H. Methods for silicon analysis in plants, soils and fertilizers. IN.:DATNOFF, L. E.; SNYDER, G. H.; KORNDÖRFER, G. H. (Eds.) **Silicon in Agriculture**. Amsterdam: Elsevier Science B.V. p.185-191. 2001.

TAKAHASHI, K. Effect of slags on growth and silicon uptake by rice plants and the available silicates in paddy soils. **Bullets of the Shikoku Agricultural Experimental Standards**. Japan, v. 38, p. 75-114, 1981.

VETTORI, L. **Métodos de Análise de Solos**. Divisão de Pedologia e Fertilidade do Solo Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura (EMBRAPA), 1964. 24p.

VOGEL, A. **Química Analítica Qualitativa**. 5.ed. São Paulo: Mestre Jou, 1981. 665p.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

- O método utilizando a Autoclave foi mais eficiente que o banho-maria, pois extraiu uma maior quantidade de Si solúvel.
- Foi possível reduzir o tempo de análise utilizando a Autoclave para acelerar o processo de extração de 5 dias para 1 hora com a adição do EDTA.
- A S2 e S3 foram as melhores soluções, conseguindo extrair uma quantidade maior de Si solúvel utilizando a autoclave como indutor.
- A adição de EDTA na solução extratora aumentou a extração de Si e foi mais eficiente para diferenciar as fontes na sua disponibilidade.