



Revista Brasileira de Ciência do Solo

ISSN: 0100-0683

revista@sbcs.org.br

Sociedade Brasileira de Ciência do Solo
Brasil

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, vol. 27, núm. 2, abril, 2003, pp. 265-274
Sociedade Brasileira de Ciência do Solo
Viçosa, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=180218485007>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica
Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

EXTRATORES DE SILÍCIO DISPONÍVEL EM ESCÓRIAS E FERTILIZANTES⁽¹⁾

H. S. PEREIRA⁽²⁾, G. H. KORNDÖRFER⁽³⁾,
W. F. MOURA⁽⁴⁾ & G. F. CORRÊA⁽³⁾

RESUMO

Os métodos para quantificar o silício (Si) disponível em fertilizantes e escórias não têm sido confiáveis até o momento. Neste estudo, determinou-se o Si extraído de diversas fontes, utilizando como extratores: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$, variando concentração, tempo de agitação e de reação; água; HCl $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$; Na_2CO_3 a 50 g dm^{-3} ; ácido cítrico a 50 g dm^{-3} ; ácido acético $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$; resina trocadora de cátions (Amberlite IRC-50, pK 6,1), além do método da coluna de lixiviação. Paralelamente, desenvolveu-se um experimento em casa de vegetação, com arroz irrigado, com aplicação de 125 kg ha^{-1} de Si total, proveniente de 12 fontes. O tempo de agitação mostrou não ser fundamental na determinação do Si, embora o resultado de três horas tenha sido superior estatisticamente aos demais. As concentrações de $10 + 16 \text{ g dm}^{-3}$ e $30 + 48 \text{ g dm}^{-3}$ de $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$ mostraram-se as mais promissoras na extração de Si; por isso a menor concentração ($10 + 16 \text{ g dm}^{-3}$) foi escolhida para avaliar as fontes quanto ao tempo de repouso. Durante o período de repouso, verificou-se que todas as fontes apresentaram aumento na liberação de Si ao longo do tempo, tendo o período de 5 a 9 dias apresentado melhor correlação entre o Si extraído pelo arroz e o Si recuperado na análise das várias fontes. A extração com $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$ dos fertilizantes com Si pode representar, com um bom grau de confiabilidade, o potencial de liberação deste elemento no solo e aproveitamento pelas plantas. As fontes mais eficientes na liberação de Si para o arroz foram a Rhodia, seguida da Wollastonita, enquanto as fontes MB-4 e escórias de alto-forno foram as que menos liberaram Si. Os extratores ácidos demonstraram ser mais eficientes na extração de Si das escórias de alto-forno e pouco eficientes com a Wollastonita. A água foi o extrator com a menor taxa de recuperação de Si das fontes testadas. Os extratores que apresentaram melhores correlações entre o Si recuperado e o Si extraído pela cultura do arroz foram a resina Amberlite e o Na_2CO_3 $10 \text{ g dm}^{-3} + \text{NH}_4\text{NO}_3$ 16 g dm^{-3} , seguidos pela coluna de lixiviação.

Termos de indexação: determinação de silício, arroz, fontes silicatadas.

⁽¹⁾ Recebido para publicação em fevereiro de 2002 e aprovado em janeiro de 2003.

⁽²⁾ Pesquisador do Instituto de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Uberlândia – UFU. Caixa Postal 593. CEP 38400-902 Uberlândia (MG). Bolsista CNPq. E-mail: hsp@iciag.ufu.br

⁽³⁾ Professor Titular do Instituto de Ciências Agrárias, UFU. Bolsista CNPq. E-mail: ghk@triang.com.br

⁽⁴⁾ Graduando do Curso de Química, UFU.

SUMMARY: EXTRACTORS OF AVAILABLE SILICON IN SLAGS AND FERTILIZERS

Methods to quantify available silicon (Si) in fertilizers and slags are not yet sufficiently trustworthy. In this study, Si extracted from several sources was analyzed, using the extractors: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$ in varying concentration, time of agitation and of reaction; water; HCl 0,5 mol dm^{-3} ; 50 g dm^{-3} of Na_2CO_3 ; 50 g dm^{-3} of citric acid; 0,5 mol dm^{-3} of acetic acid; acid cation exchange resin (Amberlite IRC-50, pK 6.1); and the leaching column method. A greenhouse experiment, where 125 kg ha^{-1} of total Si from 12 different sources was applied on irrigated rice, was also conducted. For the determination of Si, shaking duration was not essential, although 3 h of shaking entailed a statistically superior result. The concentrations of 10 + 16 g dm^{-3} and 30 + 48 g dm^{-3} of $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$ proved to be the most promising for Si extraction. The smaller concentration (10 + 16 g dm^{-3}) was therefore chosen to evaluate Si sources in relation to settling time. All Si sources increased solubility during the rest time period. The best correlation between Si uptake by the rice plants and Si detected in the various analyzed sources was found in the period between day 5 and 9. According to the results, extractor $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$ evaluates Si in fertilizers adequately and can be used as method to determine the potential Si release in the soil and its availability for plants. The most efficient source for Si solubilization for rice was Rhodia, followed by Wollastonita, while the sources MB-4 and blast furnace slag provided less available Si. The acid extractors were more efficient at extracting Si from blast furnace slags and less efficient with Wollastonita. Water was the extractor that presented the lowest Si recovery rate. The best correlation between Si contents and uptake by the rice crop were achieved by the extractors resin Amberlite and Na_2CO_3 10 g $\text{dm}^{-3} + \text{NH}_4\text{NO}_3$ 16 g dm^{-3} , followed by the column-method.

Index terms: silicon determination, rice, silicate sources.

INTRODUÇÃO

A determinação de silício (Si) “disponível” em fertilizantes e corretivos não é feita pelos laboratórios no Brasil. A falta de métodos adequados para quantificar este Si vem dificultando pesquisadores e agricultores na avaliação de fontes confiáveis para o fornecimento deste elemento às plantas. Sabe-se que o Si é um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre, mas sua disponibilidade é muito pequena para as plantas, principalmente em solos minerais que sofreram intenso processo de dessilicatização (Latossolos Ácricos) e em Organossolos. Várias escórias têm sido aplicadas na agricultura para suprir as plantas com Si em vários continentes. Todavia, poucos estudos vêm sendo realizados, no Brasil, para verificar a viabilidade destes subprodutos, principalmente em razão de o Si não ser considerado um elemento essencial às plantas, apesar de muitos trabalhos demonstrarem a sua importância para diversas culturas, principalmente para o arroz e cana-de-açúcar (Snyder et al., 1986; Datnoff et al., 1992; Deren et al., 1994; Matichenkov et al., 1995; Korndörfer et al., 1999a,b).

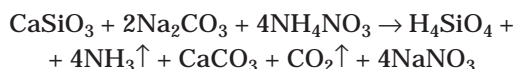
Além do efeito como elemento útil para o arroz, capaz de aumentar o rendimento, vários pesquisadores

demonstraram que o Si está relacionado com a resistência das plantas a várias e importantes doenças. Pesquisas realizadas em solos orgânicos, no sul da Flórida, demonstraram que a fertilização com Si reduziu a incidência de Brusone de 17 a 31 % e helmintosporiose de 15 a 32 %, em relação ao tratamento que não recebeu Si (Datnoff et al., 1991).

No Japão, a extração química com ácido clorídrico (HCl 0,5 mol dm^{-3}) tem sido, tradicionalmente, usada na avaliação do Si disponível nas escórias (NIAES, 1987). Todavia, este método de extração, frequentemente, falha na estimativa da quantidade de Si disponível para as plantas, assim como outros extratores ácidos, tais como: o ácido cítrico, o ácido acético e o acetato de amônio tamponado a pH 4,0 (Takahashi, 1981; Kato & Owa, 1997). Recentemente, têm sido sugeridos outros métodos de extração, como a resina trocadora de cátion; todavia, este método apresenta dificuldades para sua adoção e aplicação (Kato & Owa, 1997). Um método que também vem apresentando correlações significativas entre a avaliação da solubilidade dos silicatos e a quantidade de Si recuperada pelas culturas é o da coluna de lixiviação. Tal método, no entanto, além de difícil aplicação, não quantifica o Si solúvel, apenas fornece uma estimativa de qual escória apresenta maior quantidade de Si disponível em um curto período de tempo.

No Brasil, alguns produtos já vêm sendo comercializados como fonte de Si, tais como Silifertil, Agrosilício, MB-4, Siligran etc., sendo o Si o principal componente destes produtos. Há trabalhos que mostram a eficiência de alguns destes produtos (Korndörfer & Gascho, 1999), mas, com o mercado crescente, torna-se necessário estabelecer um método de análise que possa ser adotado pelos laboratórios para atender aos consumidores e, por outro lado, pelas empresas produtoras de silicatos, para que elas possam estabelecer sistemas de controle de qualidade de seus produtos.

O Si em solução comporta-se 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 carregada negativamente, H_3SiO_4^- , aumentando o grau de ionização com a elevação do pH (Mckeague & Cline, 1963). O Na_2CO_3 , graças 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 o Si “disponível” no solo e o absorvido pelas plantas. Segundo Vogel (1981), os silicatos de metais alcalinos, quando hidrolisados, possuem reação alcalina elevando o pH. Portanto, em meio alcalino, estes materiais revelam menor solubilidade, a menos que se forneça ao meio uma fonte de prótons (NH_4^+). Assim sendo, a reação pode tomar o seguinte caminho:



Neste estudo, a disponibilidade de Si de fontes como escórias foi examinada usando vários extratores, tais como: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$, variando concentração, tempo de agitação e de reação; água; HCl $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$; Na_2CO_3 a 50 g dm^{-3} ; ácido cítrico a 50 g dm^{-3} ; ácido acético $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$; resina trocadora de cátions (Ambilite IR-50, pK 6,1); e por coluna de lixiviação. Estes métodos foram comparados tendo por referência a taxa de recuperação do Si pela planta de arroz.

MATERIAL E MÉTODOS

Neste estudo, 12 fontes foram definidas de acordo com o potencial de uso na agricultura e capacidade de fornecimento de Si. Os materiais foram caracterizados quanto à sua origem, teores de SiO_2 -total, CaO, MgO, PN (poder de neutralização) calculados e determinados (Quadro 1). Como fonte-padrão de comparação, foi usada a Wollastonita, por ser um produto mundialmente utilizado em estudos com Si e que apresenta alto grau de pureza, rico em CaSiO_3 . As amostras de escórias foram secas e peneiradas, passando por uma malha de $0,3 \text{ mm}$ (ABNT nº 50).

Para avaliar a capacidade das fontes no fornecimento de Si para as plantas, um experimento com a cultura do arroz foi instalado, utilizando-se um delineamento inteiramente casualizado (DIC). O solo, classificado como Neossolo Quartzarênico Órtico típico (Areia Quartzosa) (EMBRAPA, 1999), apresentou baixo teor de Si “disponível” em ácido acético. Os atributos químicos do solo usado no experimento são: pH- CaCl_2 4,4; P (mg dm^{-3}) 56 (extraído por H_2SO_4 $0,025 \text{ mol}_c \text{ dm}^{-3} + \text{HCl}$ $0,05 \text{ mol}_c \text{ dm}^{-3}$); Si (mg dm^{-3}) 3; Al ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$) 1,0; Ca ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$) 0,2; Mg ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$) 0,1; soma de bases ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$) 0,4; CTCefetiva ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$) 1,4; CTC ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$) 5,2; V (%) 7; m (%) 71, e matéria orgânica (g kg^{-1}) 15.

Cada parcela experimental consistiu de 5 kg de solo seco acondicionado em vasos e dos tratamentos com a aplicação de 125 kg ha^{-1} de Si total (268 kg ha^{-1} de SiO_2) de cada fonte (Quadro 1). Em seguida, o solo foi umedecido até próximo a 70 % da capacidade máxima de retenção de água para que ocorressem as reações químicas. A quantidade de água, inicialmente aplicada ao solo de cada vaso, foi de 860 cm^3 . Determinou-se, por pesagem, periodicamente, a perda de água por evaporação e procedeu-se à reposição desta durante o período de incubação. O solo foi incubado por 40 dias e, ao final do mês de janeiro de 2001, foi semeado o arroz.

Os nutrientes associados às fontes foram integralmente balanceados de tal forma que todos os vasos receberam quantidades iguais de nutrientes. Além disso, quantidades suficientes de macro (N 1,2; P_2O_5 1,0; K_2O 1,4; e S 0,3 g por vaso) e micronutrientes (6 mL por vaso de uma solução com: B 0,5; Mn 0,5; Zn 0,085; Cu 0,025; Fe 4,0; e Mo 0,015 g dm^{-3}) foram adicionadas ao solo divididas em 10 parcelas com o objetivo de atender às necessidades das plantas de arroz. Depois de formada a terceira folha, os vasos foram inundados com uma lâmina de água de aproximadamente 1 cm quando então se realizou o desbaste, deixando-se por vaso 20 plantas. A colheita para avaliação da produtividade foi efetuada quando as plantas estavam com aproximadamente 150 dias de idade. A determinação do Si nas plantas de arroz foi feita segundo método descrito por Elliott & Snyder (1991). O Si extraído pelas plantas de arroz de cada uma das fontes foi correlacionado com o Si determinado nos diferentes tempos de contato do material com o extrator (1 h, 1, 2, 5, 9, 14 e 21 dias).

A biomassa foi avaliada com base na produção de matéria seca. O Si acumulado foi determinado multiplicando-se o teor de Si pela massa de matéria seca. O delineamento experimental foi o inteiramente casualizado, com quatro repetições, e a comparação de médias feita pelo teste de Tukey a 5 %.

Buscando determinar o protocolo mais adequado de extração de Si, usando o $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$ como extrator, as seguintes variações foram testadas:

Quadro 1. Características das fontes de Si estudadas e dos tratamentos

Tratamento	Origem	SiO ₂	CaO	MgO	PN calc.	PN det.	Dose		
							Produto	CaCO ₃ ⁽¹⁾	MgCO ₃ ⁽²⁾
		g kg ⁻¹			- %E.CaCO ₃ ⁽²⁾ -		g vaso ⁻¹		
Testemunha	-	-	-	-	-	-	-	12,66	2,28
Wollastonita	Vanzil	502,7	424,3	1,9	76,4	73,5	2,66	10,75	2,27
Esc. Alto-forno	Silifertil	383,7	301,4	75,2	72,6	70,0	3,49	10,88	1,72
Escória de LD	Silifertil	122,8	409,4	72,7	91,3	90,5	10,91	5,11	0,58
Escória de LD	Rhodia	461,1	435,0	6,8	79,6	63,0	2,91	10,52	2,24
MB-4	MIBASA	479,6	22,3	191,4	51,5	33,0	3,13	12,29	1,56
Escória Alto-forno	CSN	333,8	425,3	52,3	89,1	87,5	4,01	9,77	1,83
Escória de LD	CSN	109,1	281,9	76,1	69,3	96,0	12,28	6,81	0,28
Escória AOD	Acesita	100,9	564,2	57,8	115,3	118,5	13,28	0,00	0,63
Escória de LD	Belgo Mineira	173,8	395,2	95,5	94,4	102,5	7,71	7,51	0,70
Escória forno elétrico	Siderme	158,3	257,3	125,7	77,2	95,0	8,46	8,98	0,00
Escória de aço inox	Recmix	232,2	367,0	94,3	89,1	87,5	5,77	9,08	1,11
Escória de LD	Açominas	111,9	276,3	28,5	56,5	91,5	11,97	7,07	1,55

⁽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.

Tempo de agitação: frascos com 0,1 g do material (fontes) e 50 cm³ da solução extratora (Na₂CO₃ 50 g dm⁻³ + NH₄NO₃ 80 g dm⁻³) foram agitados por períodos de 1, 3, 6 e 12 h a 60 rpm. Após a agitação, o extrato foi filtrado e 1 cm³ da solução foi retirada para a determinação do Si por colorimetria. Foram feitas quatro repetições para cada tempo, usando-se três fontes (Wollastonita, Recmix e Rhodia). Os dados foram analisados em esquema fatorial (3 fontes x 4 tempos de agitação) e a comparação de médias feita pelo teste de Tukey a 5 %.

Concentração do extrator e tempo de contato com o material: para avaliar a concentração do extrator na solubilização do Si, 0,1 g de cada fonte foi misturado a 50 cm³ de carbonato de sódio (Na₂CO₃) nas concentrações de 10, 30, 50 e 100 g dm⁻³. Em seguida, foram acrescentados 50 cm³ de nitrato de amônio nas concentrações de 16, 48, 80 e 160 g dm⁻³, respectivamente. A mistura foi agitada por 1 h em recipientes plásticos. Após a agitação, foi feita a determinação de Si no extrato, em todas as concentrações, nos tempos de 1 h, 1, 2, 5, 9, 14 e 21 dias. As análises, também, foram feitas com quatro repetições, usando-se três fontes (Wollastonita, Recmix e Rhodia). Os dados foram analisados em esquema fatorial (3 fontes x 4 concentração x 7 determinações) e a comparação de médias feita pelo teste de Tukey a 5 %.

Tempo de contato com os materiais: para avaliar o tempo de contato do extrator na solubilização do Si das fontes, 0,1 g foi misturado a 50 cm³ de carbonato de sódio (Na₂CO₃) nas concentrações de 10 g dm⁻³. Em seguida, foram acrescentados 50 cm³ de nitrato de amônio nas

concentrações de 16 g dm⁻³, respectivamente. A mistura foi agitada por 1 h em recipientes plásticos. Após a agitação, foi feita a determinação de Si no extrato em todas as concentrações nos tempos de 1 h, 1, 2, 5, 9, 14 e 21 dias. Os dados foram analisados em esquema fatorial (16 fontes x 7 determinações), a comparação de médias entre as fontes feita pelo teste de Tukey 5 % e para cada fonte determinou-se a regressão da liberação percentual de Si, obtida do Si liberado dividido pelo Si total, ao longo do tempo de contato com o extrator.

Com os resultados obtidos na determinação do melhor protocolo, a extração em Na₂CO₃ 10 g dm⁻³ + NH₄NO₃ 16 g dm⁻³ foi comparada com os seguintes extratores:

- Extração em água: 5 g da fonte de Si com 100 cm³ de água destilada foi agitada por 3 h;
- Extração em HCl 0,5 mol dm⁻³: 0,1 g da fonte de Si foi agitada com 150 cm³ de HCl 0,5 mol dm⁻³ por 1 h;
- Extração em Na₂CO₃ 50 g dm⁻³: 0,1 g da fonte de Si foi agitada com 100 cm³ de Na₂CO₃ 50 g dm⁻³ por 1 h, em seguida, a mistura foi deixada em repouso por 24 h;
- Extração em ácido cítrico a 50 g dm⁻³: 0,1 g da fonte de Si foi agitada com 100 cm³ de ácido cítrico a 50 g dm⁻³ por 1 h;
- Extração em ácido acético 0,5 mol dm⁻³: 0,1 g da fonte de Si foi agitada com 100 cm³ de ácido acético a 0,5 mol dm⁻³ por 1 h;
- Extração em resina trocadora de cátions (Amberlite IRC-50, pK 6,1): 0,1 g da fonte de Si e 0,25 g da resina Amberlite H-fraco (IRC-50 pK 6,1) foram

colocados dentro de um frasco plástico com 200 cm³ de água e agitados por quatro dias (96 h) a 100 rpm a 35 °C.

- Método da coluna: Neste método, não houve relação de equilíbrio entre a fonte e a solução. O Si solúvel foi determinado em Tris (Hidroximetil Aminometano – CH₄H₁₁NO₃) tampão pH 7,0. 10 g de cada fonte foi misturada com 1 g de polietileno e colocados numa coluna com lã de vidro na base. A solução Tris foi passada pela coluna plástica acoplada a uma bomba peristáltica a uma taxa de 1 cm³ min⁻¹, por um período de 24 h.

O Si nos diferentes extratos foi determinado com a formação do complexo beta-molibdosilícico, adicionando-se 1 cm³ da solução sulfo-molibdica 75 g kg⁻¹ (7,5 g de molibdato de amônio + 10 cm³ de ácido sulfúrico). Após 10 min; foram acrescentados 2 cm³ de ácido tartárico 200 g dm⁻³ e, após cinco minutos, o complexo foi reduzido com 10 cm³ de ácido ascórbico 3 g dm⁻³. Depois de uma hora de repouso para desenvolvimento de cor, foi feita a leitura do Si em espectrofotômetro no comprimento de onda de 660 nm (Kilmer, 1965).

O delineamento experimental foi inteiramente casualizado com quatro repetições. Os dados obtidos foram analisados estatisticamente pela análise de variância em esquema fatorial (12 fontes x 7 métodos de extração) e as médias obtidas comparadas pelo teste de Tukey a 5 %. O método de extração em coluna não foi incluído no esquema fatorial por seus resultados serem apresentados em mg dm⁻³ e diferindo dos demais resultados, portanto, nesse, método, a análise de variância entre as fontes e a comparação das médias pelo teste de Tukey 5 % foi realizada isoladamente.

A percentagem de Si extraído das fontes pelos diferentes métodos foi comparada com o Si acumulado pelo arroz das 12 fontes.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Avaliação de produção e extração de Si pelo arroz

A produção de massa seca da parte aérea do arroz, o teor de Si nesse material e a extração de Si pela cultura do arroz são apresentados no quadro 2. Não houve diferença significativa entre os tratamentos na produção de massa seca da parte aérea do arroz. A escória da Rhodia e a Wollastonita foram as fontes que proporcionaram maiores teores de Si na parte aérea e maiores quantidades acumuladas, não diferindo entre si. As fontes Belgo (Siderme), Recmix, Belgo Mineira, Acesita, bem como as escórias da Silifertil e da CSN, ambas de forno LD, não diferiram da Wollastonita (padrão), mas diferiram da Rhodia. Os demais tratamentos (escórias CSN de alto-forno e MB-4) apresentaram diferenças significativas com relação a Wollastonita, não diferindo da testemunha (sem Si), com as menores absorções de Si. As demais escórias, como a Açominas e a Silifertil de alto-forno, tiveram comportamento intermediário entre a Wollastonita e a testemunha.

Avaliação da extração de Si pelo carbonato de sódio mais nitrato de amônio

O tempo de agitação de três horas foi o que propiciou, em média, maior extração de Si (Quadro 3), mas o tempo não influenciou na extração de

Quadro 2. Produção de massa seca, teor de Si na massa seca e acúmulo de Si na parte aérea das plantas de arroz submetidas às fontes de Si

Tratamento	Produção de massa seca	Teor de Si na massa seca	Acúmulo de Si na parte aérea
	g vaso ⁻¹	g kg ⁻¹	g vaso ⁻¹
Testemunha	79,8	3,0 hi	0,24 e
Wollastonita	83,4	7,2 ab	0,60 ab
Silifertil AF	86,2	4,5 eh	0,38 cd
Silifertil LD	89,3	5,5 ce	0,49 bc
Rhodia	91,9	7,7 a	0,71 a
MB-4	79,0	2,7 i	0,21 e
CSN AF	87,0	3,3 hi	0,29 de
CSN LD	89,3	5,4 cf	0,48 bc
Acesita	84,8	6,0 be	0,50 bc
Belgo Mineira	81,6	6,0 bd	0,49 bc
Belgo (Siderme)	86,4	6,7 ac	0,57 b
Recmix	83,3	6,1 bd	0,51 bc
Açominas	84,6	4,9 dg	0,42 cd
C.V. (%)	7,53	11,97	12,48
DMS 5 %	16,33	0,16	0,14

Médias seguidas pela mesma letra, na coluna, não diferem significativamente pelo teste Tukey a 5 %.

Si na Wollastonita; também não houve diferença entre 1 e 6 h, para a Recmix. A liberação gradativa de Si pela Wollastonita indica a necessidade de tempo maior de agitação, bem como o tempo de contato com a solução para maior eficiência na extração.

Nas quatro concentrações do extrator (Quadro 4), foram verificadas diferenças significativas entre elas, tendo o aumento na concentração dos extratores reduzido a quantidade de Si recuperado. A concentração de $100 + 160 \text{ g dm}^{-3}$ foi a que menos extraiu Si, diferindo das demais. A concentração de $50 + 80 \text{ g dm}^{-3}$ não diferiu das menores concentrações para a Wollastonita, mas diferiu de $10 + 16 \text{ g dm}^{-3}$ para a Recmix e $30 + 48 \text{ g dm}^{-3}$ para a Rhodia. As concentrações que apresentaram os melhores resultados foram as mais baixas, com $10 + 16 \text{ g dm}^{-3}$ e $30 + 48 \text{ g dm}^{-3}$ de $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$, diferindo das demais. Por esse motivo, a avaliação das fontes foi realizada usando-se a menor concentração testada.

Quadro 3. Extração de Si de três fontes, considerando o tempo de agitação, com $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$ ($50 + 80 \text{ g dm}^{-3}$)

Tempo de agitação	Fonte			Média
	Wollastonita	Recmix	Rhodia	
hora	g kg ⁻¹			
1	9,1	33,2 a	23,9 c	22,1 b
3	11,5	35,3 a	32,1 a	26,3 a
6	11,7	32,1 a	27,7 bc	23,8 ab
12	11,8	26,3 b	29,7 ab	22,6 b
C.V. (%)				9,5
DMS 5 %	4,3			2,5

Médias seguidas pela mesma letra, na coluna, não diferem significativamente pelo teste Tukey a 5 %.

Quadro 4. Extração de Si de três fontes por diferentes concentrações de $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$ (média de 7 leituras: 1 h, 1, 3, 5, 9, 14 e 21 dias)

Concentração $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$	Fonte			Média
	Wollastonita	Recmix	Rhodia	
	g kg ⁻¹			
$10 + 16 \text{ g dm}^{-3}$	57,5 a	44,0 a	67,7 b	56,4 a
$30 + 48 \text{ g dm}^{-3}$	57,2 a	42,2 b	69,4 a	56,3 a
$50 + 80 \text{ g dm}^{-3}$	56,8 a	41,9 b	66,2 b	55,0 b
$100 + 160 \text{ g dm}^{-3}$	52,1 b	38,2 c	62,0 c	50,8 c
C.V. (%)				4,5
DMS 5 %	1,6			0,9

Médias seguidas pela mesma letra, na coluna, não diferem significativamente pelo teste Tukey a 5 %.

No quadro 5, constam os resultados de Si, de todas as fontes, extraídos com 10 g dm^{-3} de Na_2CO_3 e 16 g dm^{-3} NH_4NO_3 , considerando o tempo de repouso. Observa-se que as fontes diferem significativamente entre si. Após 1 h, a Recmix foi a fonte que liberou mais Si seguida pela Rhodia e Siderme. Após 1 dia de repouso, a fonte Rhodia superou a Recmix na liberação de Si, seguida pela Siderme e Wollastonita. Quase todas as fontes apresentaram aumentos na liberação de Si ao longo do tempo, conforme mostram as equações de regressão na figura 1; percebe-se que, após os 14 dias, esta liberação tornou-se bem lenta e reduziu-se em alguns casos.

A Wollastonita, na primeira determinação (1 h), apresentou um dos valores mais baixos de Si. Após o repouso de 5 dias, a Wollastonita já se apresentava como a segunda fonte com maior liberação de Si, ultrapassando a Recmix. Ao final de 21 dias, a Wollastonita foi a fonte que apresentou maior liberação de Si, seguida pela Rhodia e pela Recmix. Em relação ao comportamento destas três fontes no solo, pode-se concluir que a fonte da Recmix apresenta o Si bastante disponível, sendo liberado rapidamente para a solução do solo, enquanto a Wollastonita apresenta liberação mais lenta, que vai aumentando ao longo do tempo; a Rhodia se coloca como intermediária entre estas duas fontes. Assim, o comportamento das demais fontes pode corresponder a uma variação destas formas de liberação (rápida, lenta e gradativa) de Si. Pode-se esperar que uma fonte de liberação mais lenta apresente efeito residual mais longo.

Dentre as fontes testadas, verificou-se que as escórias de alto-forno, o xisto, a cinza de xisto, o MB-4 e os rejeitos foram as fontes que apresentaram a menor liberação de Si, em quase todas as determinações, apesar de algumas delas apresentarem elevada concentração de Si total.

De acordo com a figura 1, observou-se que a maioria das fontes atingiu seu máximo de liberação de Si aos 14 dias. Algumas fontes apresentaram pequenos aumentos aos 21 dias, mas com resultados tendendo para uma estabilização. Somente o xisto e a CSN AF apresentaram regressões lineares; observou-se, porém, que estas fontes contêm elevado teor de Si total e os resultados indicaram baixo teor de Si disponível, demonstrando a lenta liberação deste elemento por parte destes materiais.

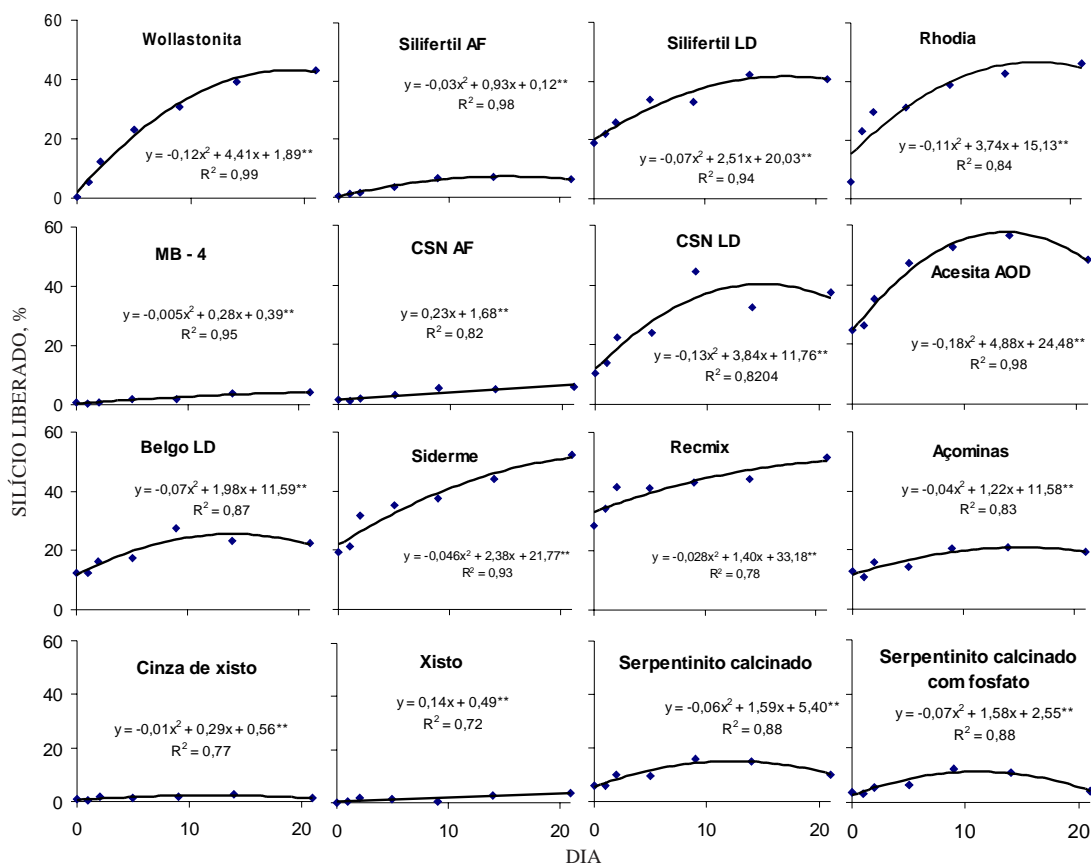
As demais fontes de Si tiveram comportamento inferior ao padrão (Wollastonita), não tendo a CSN de alto-forno e a MB-4 nem sequer diferido da testemunha, o que indica que estas duas fontes, embora com altos teores de Si, liberam pouco Si para as plantas, isto é, são pouco reativas no solo. As demais escórias, como a Açominas e a Silifertil de alto-forno, tiveram comportamento intermediário entre a Wollastonita e a testemunha.

As correlações entre o Si acumulado pelas plantas de arroz e a quantidade de Si extraído pelo Na_2CO_3

Quadro 5. Extração de Si por $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$ ($10 + 16 \text{ g dm}^{-3}$) de diferentes fontes silicatadas, considerando o tempo de repouso

Fonte	Tempo de repouso							Média
	1 h	1 dia	2 dias	5 dias	9 dias	14 dias	21 dias	
	g kg ⁻¹							
Wollastonita	0,8 i	12,7 c	28,9 c	54,6 b	72,6 b	92,3 a	101,2 a	51,8 b
Silifertil AF	0,9 i	2,0 h	2,5 hi	6,5 gh	11,9 gh	12,4 ef	11,1 fg	6,7 j
Silifertil LD	10,9 cd	12,7 cd	14,8 e	19,3 de	18,9 de	24,2 d	23,2 d	17,7 e
Rhodia	12,4 b	49,6 a	63,8 a	67,0 a	84,0 a	92,2 a	99,1 a	66,9 a
MB-4	1,4 i	1,0 h	2,0 i	4,5 hi	4,4 j	8,6 gh	9,2 g	4,4 kl
CSN AF	2,2 hi	1,7 h	3,2 hi	4,8 hi	8,4 i	8,1 h	9,0 g	5,3 k
CSN LD	5,4 fh	7,1 g	11,4 g	12,3 fg	22,6 de	16,6 ef	19,1 e	13,5 h
Acesita	11,7 cd	12,4 de	16,6 ef	22,2 e	24,7 ef	26,7 d	22,8 ef	19,6 f
Belgo LD	10,0 de	9,9 ef	13,3 eg	14,2 f	22,1 de	18,8 e	18,3 ef	15,2 g
Belgo (Siderme)	14,2 bc	15,8 c	23,4 d	26,1 d	27,8 d	32,7 c	38,6 c	25,5 d
Recmix	30,7 a	37,0 b	45,2 b	44,6 c	46,7 c	48,0 b	55,9 b	44,0 c
Açominas LD	6,6 ef	5,6 fg	8,4 fg	7,5 fg	10,6 hi	11,0 fg	10,1 g	8,5 i
Cinza	2,1 hi	1,3 h	4,7 h	4,2 hi	5,6 j	7,6 h	3,4 h	4,1 l
Xisto	0,5 i	0,9 h	4,6 hi	3,5 i	1,5 k	6,5 h	9,2 g	3,8 l
Rejeito calcinado	5,2 fg	5,0 fg	8,4 fg	8,0 fg	13,4 fg	12,9 ef	8,6 g	8,8 i
Rejeito fosfático	2,7 gi	1,7 h	4,0 hi	4,5 hi	8,8 i	7,7 h	2,9 h	4,6 kl
C.V. (%)								5,9
DMS 5 %				2,6				1,0

Médias seguidas pela mesma letra, na coluna, não diferem significativamente pelo teste Tukey a 5 %.

**Figura 1. Solubilidade percentual em relação ao Si total de cada fonte, considerando o tempo de repouso.**

** significativo a 1 %.

a 10 g dm^{-3} + NH_4NO_3 a 16 g dm^{-3} , nos diferentes tempos de repouso, encontram-se na figura 2. A melhor correlação entre o Si extraído pelas plantas de arroz e o Si extraído das fontes pelo Na_2CO_3 + NH_4NO_3 ocorreu entre 5 ($R^2 = 0,70^{**}$) e 9 ($R^2 = 0,70^{**}$) dias de repouso. Resultados similares foram obtidos por Kato & Owa (1997) com 20 amostras de diferentes escórias e usando como extrator uma resina trocadora de cátions ácida (amberlite IRC-50). Neste trabalho, os autores obtiveram correlações de $R^2 = 0,68$ (significativa a 1 %) entre o Si extraído pelas plantas de arroz e o Si recuperado pelo extrator das escórias.

Embora sejam necessárias mais pesquisas, para avaliar a relação entre os reagentes Na_2CO_3 e NH_4NO_3 , um novo método para avaliação de Si disponível em fertilizantes, desenvolvido neste estudo, pode ser resumidamente apresentado como: uma amostra da fonte (0,1 g) é colocada para agitar em copo plástico com 50 cm^3 de uma solução de Na_2CO_3 a 10 g dm^{-3} e mais 50 cm^3 de uma solução de NH_4NO_3 a 16 g dm^{-3} (obs.: as soluções devem ser acrescentadas separadamente). Após a agitação, a 60 rpm por 1 h, deixar a solução em repouso por cinco dias. Após o repouso, a concentração de Si na solução é determinada colorimetricamente.

Comparação entre os extratores

No quadro 6, podem ser observados os teores de Si obtidos das fontes pelos diversos extratores. Verificou-se variação significativa no teor de Si das fontes, em relação aos diferentes extratores. A água foi pouco eficiente para extrair o Si das fontes testadas, pois extraiu, em média, menos de 0,05 % do Si total. Os ácidos, clorídrico, cítrico e acético, extraíram mais Si das escórias de alto-forno. Estas, apesar de apresentarem o maior teor de Si total (Quadro 1), foram as de menor eficiência na liberação deste elemento para as plantas.

Por outro lado, estes extratores mostraram-se pouco eficientes na extração do Si da Wollastonita e Rhodia, que foram os tratamentos com maior eficiência no fornecimento de Si para a cultura do arroz. Trabalhando com doses de Wollastonita na cultura do arroz, Korndörfer et al. (1999b) obtiveram elevadas correlações entre Si extraído pelas plantas e produção de massa seca com o Si extraído do solo usando ácido acético como extrator. Uma vez que o ácido acético extraiu muito pouco Si da Wollastonita, considera-se que o Si determinado no solo foi aquele disponibilizado. Todavia, este extrator pode não ser tão adequado quando se aplica ao solo uma fonte

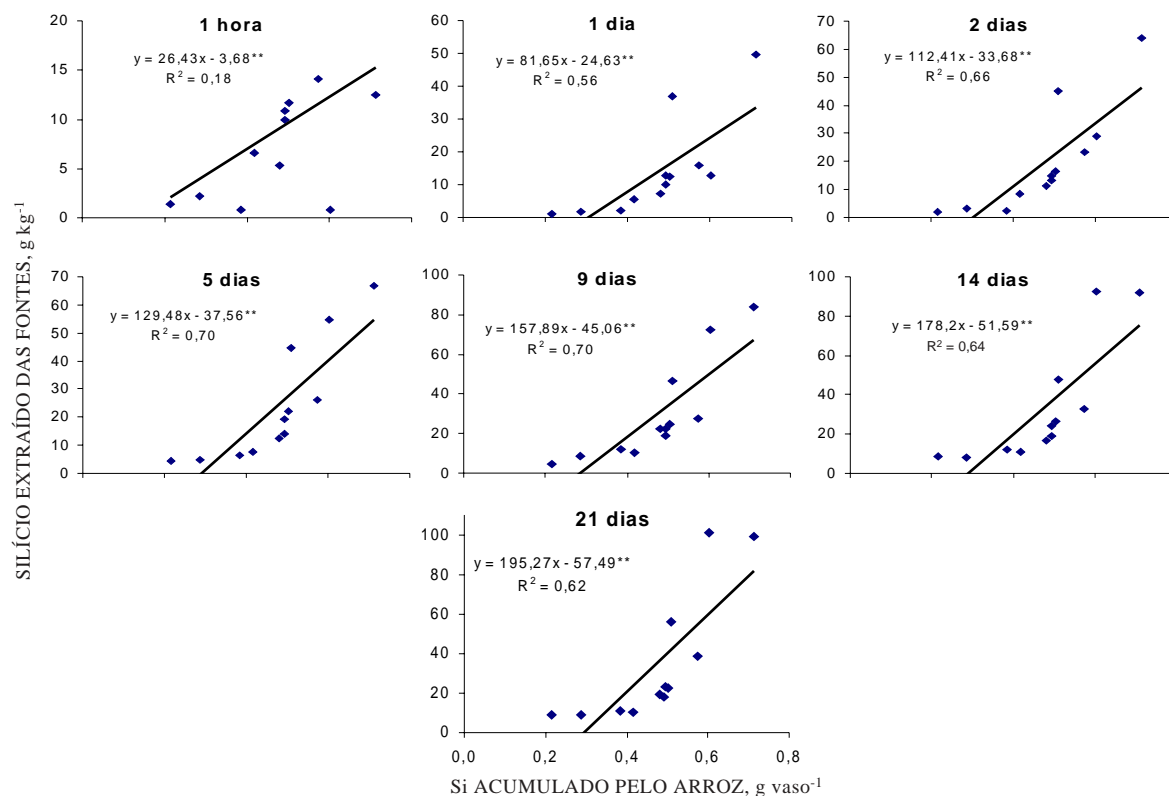


Figura 2. Correlação entre o Si extraído das fontes pelo Na_2CO_3 a 10 g dm^{-3} + NH_4NO_3 a 16 g dm^{-3} e o Si acumulado na parte aérea do arroz nos diferentes tempos de contato da fonte com o extrator, após a agitação. ****** significativo a 1 %.

Quadro 6. Teores de Si extraídos das fontes pelos diversos extratores

Tratamento	Extrator							Si Lixiviado ⁽¹⁾
	H ₂ O	HCl	Ácido cítrico	Ácido acético	Resina	Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃ + NH ₄ NO ₃	
	g kg ⁻¹							mg dm ⁻³
Wollastonita	0,59 D	15,8 gC	1,1 gD	0,5 fD	59,4 aB	0,6 cD	72,6 aA	45,4 b
Silifertil AF	0,20 E	112,4 bA	102,1 cB	45,6 dC	18,1 cdD	1,0 cE	11,9 ghD	17,9 c
Silifertil LD	0,00 E	55,8 cdA	35,7 efB	32,3 eB	30,3 bB	9,5 bD	18,9 fgC	46,3 b
Rhodia	0,26 E	39,1 fD	142,8 bA	90,1 bB	62,0 aC	5,3 bcE	84,0 aB	46,0 b
MB-4	0,16	1,5 h	1,2 g	0,4 f	2,2 e	0,8 c	4,4 i	4,2 d
CSN AF	0,06 D	148,6 aAB	154,9 aA	143,1 aB	14,7 dC	1,3 cD	8,4 hiC	5,4 d
CSN LD	0,01 E	58,6 cA	33,0 fB	29,2 eBC	23,9 bcCD	5,1 bcE	22,6 efD	26,4 c
Acesita	0,01 F	44,0 efA	34,6 fB	30,2 eBC	20,2 cdD	8,6 bE	27,0 deC	45,8 b
Belgo LD	0,01 F	53,5 cdA	42,8 eB	39,7 dB	29,5 bC	9,1 bE	22,1 efD	43,6 b
Belgo (Siderme)	0,04 E	56,7 cA	41,9 eB	39,9 dB	29,4 bC	10,7 bD	30,1 dC	78,0 a
Bermix	0,03 E	43,4 efC	69,4 dA	64,1 cA	57,1 aB	20,0 aD	46,7 cC	79,6 a
Açominas LD	0,01 E	49,1 deA	29,0 fB	25,8 eB	19,1 cdC	6,7 bcD	10,6 hiD	51,1 b

⁽¹⁾ Excluída da análise fatorial, há diferença de unidades entre os valores numéricos. Letras minúsculas indicam diferenças entre os tratamentos na coluna de um mesmo extrator a 5 %. Letras maiúsculas indicam diferenças entre os extratores na linha de uma mesma fonte de Si a 5 %.

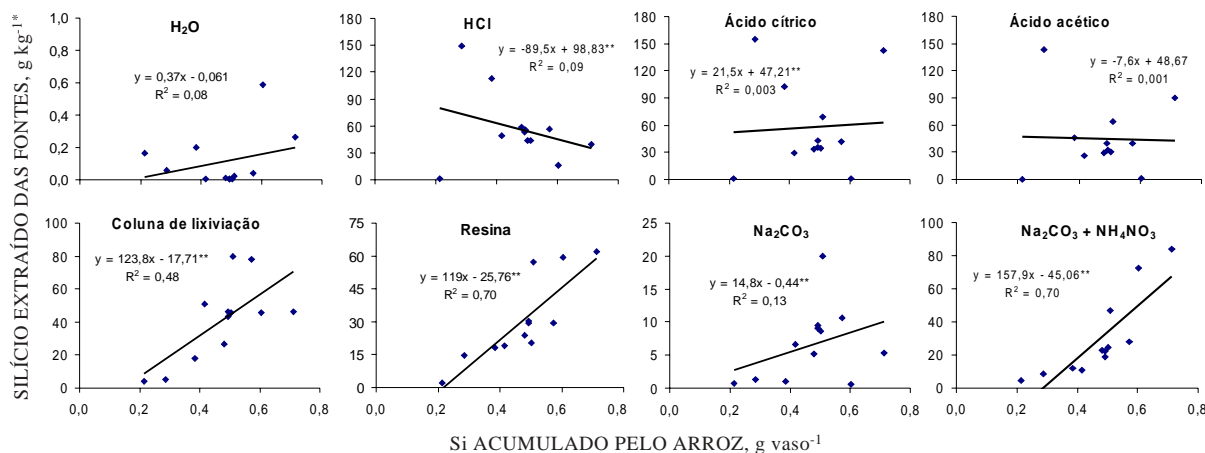


Figura 3. Correlações entre o Si acumulado pelo arroz e o determinado nas fontes pelos vários extratores utilizados. * O Si extraído das fontes pela coluna de lixiviação é em mg dm⁻³, ** significativo a 1 %.

rica em Si, mas de baixa eficiência, na qual o ácido acético pode agir extraíndo Si da fonte e não o disponível no solo, como ocorre com as escórias de alto-forno. Fato semelhante ocorre com o fósforo quando se aplica fosfato natural e são feitas análises usando o duplo ácido como extrator. A disponibilidade deste elemento fica superestimada no solo, fornecendo, assim, resultados irreais (Raij, 1991).

Na figura 3, encontram-se as correlações obtidas entre o Si extraído pelas plantas de arroz e o Si nas fontes. Houve variação considerável entre os diversos extratores utilizados. Assim, a escolha do extrator para avaliar a disponibilidade de Si nas fontes deve levar em conta o comportamento destas fontes. Foram encontradas fontes com alto teor de Si total, cujo Si não estava disponível para as

plantas, bem como fontes com baixo teor de Si, mostrando-se, em grande parte, disponível para as plantas. Além disso, no comportamento de cada fonte, deve-se considerar a velocidade de liberação do Si no solo, observando fontes solúveis com liberação rápida e outras com liberação mais lenta.

Observou-se que as melhores correlações foram obtidas com os métodos de extração com resina e com Na₂CO₃ + NH₄NO₃ seguidos pelo método da coluna de lixiviação. Kato & Owa (1997), testando o método de extração com resina, em 20 amostras de diferentes escórias, obtiveram correlação significativa a 1 % (com $R^2 = 0,68$) entre o Si extraído pelas plantas de arroz e o Si recuperado das escórias, considerando o método como muito satisfatório. Barbosa Filho et al. (1996), usando apenas seis fontes

de Si, obtiveram a maior correlação ($R^2 = 0,94$) com a coluna de lixiviação, seguido do método da resina, com $R^2 = 0,89$.

Quanto à coluna de lixiviação, esta identificou principalmente materiais com Si prontamente disponível, isto é, que são liberados para a solução do solo com maior facilidade. É o caso da escória da Recmix e da Siderme, mas o método não identificou, com exatidão, a eficiência de uma fonte que libera Si mais lentamente para a solução do solo, como é o caso das fontes Rhodia e a Wollastonita. Isto explicaria as correlações obtidas por Barbosa Filho et al. (1996), em que o pequeno número de fontes utilizadas favoreceu o método da coluna. A Rhodia e a Wollastonita não apresentaram elevados teores de Si recuperado na coluna de lixiviação, mas, por outro lado, propiciaram as maiores absorções de Si pela cultura do arroz.

O carbonato de sódio, sem o nitrato de amônio, também teve comportamento parecido com o das colunas de lixiviação, apresentando maiores teores de Si nas fontes de liberação mais rápidas, mas subestimou as fontes com maior liberação de Si, porém mais lenta, diminuindo bastante sua correlação com a extração da cultura. Os demais extratores também não apresentaram boas correlações com a extração pelas plantas de arroz.

CONCLUSÕES

1. O extrator $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$, na concentração de $10 + 16 \text{ g dm}^{-3}$ e tempo de repouso de 5 dias, pode ser utilizado na caracterização da solubilidade do Si disponível para as plantas contido em escórias e fertilizantes com Si.

2. A estimativa elevada por parte dos extratores ácidos, em fontes com baixa eficiência para as plantas, indica serem pouco eficientes na avaliação do Si disponível para elas.

3. A resina e o $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$ mostraram-se métodos confiáveis na avaliação do Si disponível para as plantas, considerando a variabilidade na forma com que o Si se encontra nas mais diversas fontes.

LITERATURA CITADA

- BARBOSA FILHO, M.P.; SNYDER, G.H.; ELLIOTT, 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.
- CONLEY, D.J.; SCHELSKE, C.L. & STOERMER, E.F. Modification of the biogeochemical cycle of silica with eutrophication. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 101:179-192, 1993.
- DATNOFF, L.E.; SNYDER, G.H. & DEREN, C.W. Influence of silicon fertilizer on blast and brown spot development and on rice yields. *Plant Dis.*, 76:1011-1013, 1992.
- DATNOFF, L.E.; RAID, R.N.; SNYDER, G.H. & JONES, D.B. Effect of calcium silicate slag on blast and brown spot intensities and yield of rice. *Plant Dis.*, 75:729-732, 1991.
- DEREN, C.W.; DATNOFF, L.E.; ZINDER, G.H. & MARTÍN, F. Silicon concentration disease response and yield components of rice genotypes grown on flooded organic Histosols. *Crop. Sci.*, 34:733-737, 1994.
- ELLIOTT, C.L. & SNYDER, G.H. Autoclave-induced digestion for the colorimetric determination of silicon in rice straw. *J. Agric. Food. Chem.*, 39:1118-1119, 1991.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Brasília, 1999. 412p.
- KATO, N. & OWA, N. Evaluation of Si availability in slag fertilizers by an extraction method using a cation exchange resin. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 43:351-359, 1997.
- KILMER, V.J. Silicon. In: "Methods of soil analysis". Part 2. Chemical and microbiological properties. Madison, American Society of Agronomy, 1965. p.959-962. (Agronomy, 9)
- KORNDÖRFER, G.H. & GASCHO, G.J. Avaliação de fontes de silício para o arroz. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ARROZ IRRIGADO, 1.; REUNIÃO DA CULTURA DO ARROZ IRRIGADO, 23., Pelotas, 1999. Anais. Pelotas, EMBRAPA Clima Temperado, 1999. p.313-316.
- KORNDÖRFER, G.H.; ARANTES, V.A.; CORRÊA, G.F. & SNYDER, G.H. Efeito do silicato de cálcio no teor de silício no solo e na produção de grãos de arroz de sequeiro. *R. Bras. Ci. Solo*, 23:623-629, 1999a.
- KORNDÖRFER, G.H.; COELHO, N.M.; SNYDER, G.H. & MIZUTANI, C.T. Avaliação de métodos de extração de silício para solos cultivados com arroz de sequeiro. *R. Bras. Ci. Solo*, 23:101-106, 1999b.
- MATICHENKOV, V.V.; ANDERSON, D.L. & SNYDER, G.H. Silicon in the soil and plant - Part II as a matter of fact. *Sugar J.*, 58:8-9, 1995.
- McKEAGUE, J.A. & CLINE, M.G. Silica in the soil. *Adv. Agron.*, 15:339-396, 1963.
- NATIONAL INSTITUTE OF AGRO-ENVIRONMENTAL SCIENCES - NIAES Official Methods of Analysis of Fertilizers. Foundation Nohrin Kohsaikai, Tsukuba, 1987. p.36-48.
- RAIJ, B. van. Fertilidade do solo e adubação. Piracicaba, Ceres, POTAFOS, 1991. p.343.
- SNYDER, G.H.; JONES, D.B. & GASCHO, G.J. Silicon fertilization of rice on Everglades Histosols. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50:1259-1263, 1986.
- TAKAHASHI, K. Effect of slags on growth and silicon uptake by rice plants and the available silicates in paddy soils. *B. Shikoku Agric. Exp. Sta. Japan.*, 38:75-114, 1981.
- VETTORI, L. Métodos de análise de solos. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura, 1964. 24p.
- VOGEL, A. Química analítica qualitativa. 5.ed. São Paulo, Mestre Jou, 1981. 665p.