

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”  
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS  
CÂMPUS DE BOTUCATU

**AVALIAÇÃO DE MÉTODOS E EXTRATORES QUÍMICOS NA DETERMINAÇÃO  
DE SILÍCIO DISPONÍVEL EM SOLOS CULTIVADOS COM CANA-DE-AÇÚCAR**

**DORIVAL PIRES DE ARRUDA**

Botucatu - SP

Janeiro - 2014

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”  
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS  
CÂMPUS DE BOTUCATU

**AVALIAÇÃO DE MÉTODOS E EXTRATORES QUÍMICOS NA DETERMINAÇÃO  
DE SILÍCIO DISPONÍVEL EM SOLOS CULTIVADOS COM CANA-DE-AÇÚCAR**

**DORIVAL PIRES DE ARRUDA**

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alexandre Costa Crusciol

Tese apresentada à Faculdade de Ciências  
Agronômicas da UNESP - Campus de  
Botucatu, para obtenção do título de Doutor em  
Agronomia (Energia na Agricultura)

Botucatu - SP

Janeiro – 2014

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS

CAMPUS DE BOTUCATU

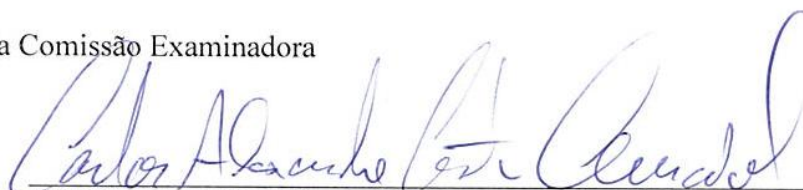
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: “AVALIAÇÃO DE MÉTODOS E EXTRATORES QUÍMICOS NA DETERMINAÇÃO DE SILÍCIO DISPONÍVEL EM SOLOS CULTIVADOS COM CANA-DE-AÇÚCAR”

ALUNO: DORIVAL PIRES DE ARRUDA

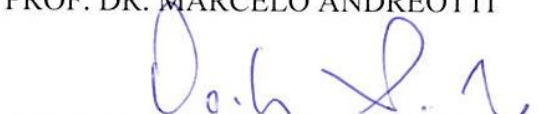
ORIENTADOR: PROF. DR. CARLOS ALEXANDRE COSTA CRUSCIOL

Aprovado pela Comissão Examinadora

  
\_\_\_\_\_  
PROF. DR. CARLOS ALEXANDRE COSTA CRUSCIOL

  
\_\_\_\_\_  
PROF. DR. DIRCEU MAXIMINO FERNANDES

  
\_\_\_\_\_  
PROF. DR. MARCELO ANDREOTTI

  
\_\_\_\_\_  
PROF. DR. CARLOS SERGIO TIRITAN

  
\_\_\_\_\_  
PROF. DR. MUNIR MAUAD

Data da Realização: 28 de novembro de 2013.

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA SEÇÃO TÉCNICA DE AQUISIÇÃO E TRATAMENTO  
DA INFORMAÇÃO - SERVIÇO TÉCNICO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - UNESP - FCA  
- LAGEADO - BOTUCATU (SP)

A779a Arruda, Dorival Pires de, 1962-  
Avaliação de métodos e extratores químicos na deter-  
minação de silício disponível em solos cultivados com  
cana-de-açúcar / Dorival Pires de Arruda. - Botucatu :  
[s.n.], 2014  
ix, 77 f. : il., grafs., tabs.

Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Fa-  
culdade de Ciências Agrônômicas, Botucatu, 2014  
Orientador: Carlos Alexandre Costa Crusciol  
Inclui bibliografia

1. Cana-de-açúcar - Cultivo. 2. Silício. 3. Potássio na  
Agricultura. 4. Acido acético. 5. Cloreto de cálcio. I.  
Crusciol, Carlos Alexandre Costa. II. Universidade Esta-  
dual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (Campus de Botuca-  
tu). Faculdade de Ciências Agrônômicas. III. Título.

***Dedico***

À minha esposa Solange do Carmo Martins Arruda e nosso filho Vinícius Augusto Pires de Arruda, pela confiança, para a concretização de mais uma etapa de nossas vidas.

## AGRADECIMENTOS

A todas as pessoas, com as quais convivi, por terem me suportado e incentivado durante todos esses anos;

Ao Prof. Dr. Carlos Alexandre Costa Crusciol, pela orientação, ensinamentos, ética profissional e amizade;

Ao Prof. Dr. Dirceu Maximino Fernandes do Departamento de Solos e Recursos Ambientais pelo ensinamento e amizade.

À Usina Colombo S/A – Açúcar Álcool e Usina Açucareira Guaíra pela ajuda e apoio no desenvolvimento da pesquisa, principalmente ao Engenheiro Agrônomo Gustavo Vilas Gomes, da Usina Guaíra e Cristiane Cavalini Dias, da Usina Colombo, pelo apoio, amizade e profissionalismo.

Aos Docentes do Departamento de Produção e Melhoramento Vegetal, pela estrutura concedida, ensinamentos e colaboração nesta pesquisa; Prof. Dr. Ciro Antonio Rosolem, Prof. Dr. Rogério Peres Soratto, Prof. Dr. Edivaldo Domingues Velini, Prof. Dr. Dagoberto Martins, Prof. Dr. Norberto da Silva, Prof. Dr. Maurício Dutra Zanotto e Prof. Dr. Juliano Calonego.

Aos Funcionários do Departamento de Produção e Melhoramento Vegetal: Rubens Roberto de Souza, José Roberto Silva, Marcelo Shiono, Guilherme Cordeiro e Ciro Venâncio de Oliveira pela amizade, convivência e ajuda incessante.

Aos amigos de Pós-graduação Adalton Mazetti Fernandes, Claudio Hideo Martins da Costa e Jayme Ferrari Neto.

Às queridas amigas Vera Lucia Rossi, Ilandir Boceto e Valéria Giandone, pela ajuda, carinho e muita paciência.

A todos que, direta e indiretamente, contribuíram para a concretização deste trabalho.

## SUMÁRIO

	Página
LISTA DE TABELAS .....	VII
LISTA DE FIGURAS .....	VIII
1 RESUMO .....	01
2 SUMMARY .....	02
3 INTRODUÇÃO .....	03
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	05
4.1 Principais fontes de Si.....	05
4.2 Si no solo .....	06
4.3 Si nas plantas .....	09
4.4 Metodologias de análise de Si em plantas e solos.....	11
4.5 Extratores de Si do solo .....	14
5 MATERIAL E MÉTODOS.....	18
5.1 Caracterização das áreas cultivadas com cana-de-açúcar e coleta de dados.....	18
5.2 Delineamento experimental e tratamentos.....	21
5.3 Métodos utilizados para a extração de Si do solo .....	22
5.3.1 Extração pelo método convencional .....	22
5.3.2 Extração pelo método do forno de micro-ondas .....	22
5.3.2.1 Procedimento para a calibração do forno de micro-ondas.....	22
a) Calibração do micro-ondas .....	22
b) Materiais utilizados .....	23
c) Método utilizado .....	23
5.3.2.2 Calibração do forno de micro-ondas para extração de Si disponível no solo.....	24
a) Procedimento de extração .....	25
5.4 Extratores utilizados para a extração de Si do solo.....	25
5.5 Determinação quantitativa do Si extraído .....	27
5.6 Avaliações .....	27
5.6.1 Determinação dos teores de Si nos solos .....	27
5.6.2 Determinação dos óxidos de Fe e Al .....	27
5.6.3 Acúmulo de Si nas plantas e produtividade de colmos da cana-de-açúcar.....	28
5.7 Análises estatísticas.....	28

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
6.1 Teores de argila, óxidos de Fe e Al, produtividade e extração de Si pela cana-de-açúcar.....	29
6.2 Teores de Si nos solos .....	30
6.3 Teores de Si x teores de argila do solo.....	33
6.4 Teores de Si x teores de óxidos de Fe .....	39
6.5 Teores de Si x teores de óxidos de Al .....	47
6.6 Teores de Si x Si acumulado na planta .....	53
6.7 Teores de Si x produtividade de colmos .....	60
7 CONCLUSÕES .....	66
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	67



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela</b>	<b>Página</b>
1 Atributos químicos do solo das áreas experimentais, nas profundidades de 0,0-0,20 e 0,20-0,40 m.....	20
2 Teores de óxidos de Fe, Al e Si e atributos físicos do solo das áreas experimentais, nas profundidades de 0-0,20 e 0,20-0,40 m.....	21
3 Teores de argila, óxidos de Fe e óxidos de Al, produtividade de colmos e quantidade de Si acumulada nas plantas cana-de-açúcar, em solos de textura argilosa, média e arenosa.....	29
4 Teores de silício em solos de textura argilosa, média e arenosa, utilizando dois métodos de extração e diferentes extratores químicos..	31

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura</b>	<b>Página</b>
1 Suporte para 14 frascos de material transparente ao micro-ondas e frasco plástico de polietileno ou polipropileno com capacidade 100 ml.....	25
2 Correlação entre os teores de Si no solo e os teores de argila, em solos de textura argilosa, média e arenosa .....	34
3 Correlação entre os teores de Si no solo e os teores de argila, em solos de textura argilosa.....	37
4 Correlação entre os teores de Si no solo e os teores de argila, em solos de textura média .....	38
5 Correlação entre os teores de Si no solo e os teores de argila, em solos de textura arenosa .....	39
6 Correlação entre os teores de Si no solo e os teores de óxidos de Fe, em solos de textura argilosa, média e arenosa. ....	41
7 Correlação entre os teores de Si no solo e os teores de óxidos de Fe, em solos de textura argilosa. ....	44
8 Correlação entre os teores de Si no solo e os teores de óxidos de Fe, em solos de textura média. ....	45
9 Correlação entre os teores de Si no solo e os teores de óxidos de Fe, em solos de textura arenosa.....	46
10 Correlação entre os teores de Si no solo e os teores de óxidos de Al, em solos de textura argilosa, média e arenosa .....	48
11 Correlação entre os teores de Si no solo e os teores de óxidos de Al, em solos de textura argilosa .....	49
12 Correlação entre os teores de Si no solo e os teores de óxidos de Al, em solos de textura média.....	51
13 Correlação entre os teores de Si no solo e os teores de óxidos de Al, em solos de textura arenosa .....	52
14 Correlação entre os teores de Si no solo e as quantidades de Si acumuladas nas plantas de cana-de-açúcar, em solos de textura argilosa, média e arenosa .....	54

<b>Figura</b>	<b>Página</b>
15 Correlação entre os teores de Si no solo e as quantidades de Si acumuladas nas plantas de cana-de-açúcar, em solos de textura argilosa.....	55
16 Correlação entre os teores de Si no solo e as quantidades de Si acumuladas nas plantas de cana-de-açúcar, em solos de textura média.....	57
17 Correlação entre os teores de Si no solo e as quantidades de Si acumuladas nas plantas de cana-de-açúcar, em solos de textura arenosa .....	58
18 Correlação entre os teores de Si no solo e a produtividade de colmos da cana-de-açúcar, em solos de textura argilosa, média e arenosa .....	61
19 Correlação entre os teores de Si no solo e a produtividade de colmos da cana-de-açúcar, em solos de textura argilosa.....	63
20 Correlação entre os teores de Si no solo e a produtividade de colmos da cana-de-açúcar, em solos de textura média .....	64
21 Correlação entre os teores de Si no solo e a produtividade de colmos da cana-de-açúcar, em solos de textura arenosa .....	65

## 1 RESUMO

No Brasil, a extração de silício (Si) do solo utiliza o extrator cloreto de cálcio e a mesa agitadora, que demanda elevado tempo de agitação. Assim, torna-se necessário estudar outros métodos de extração de Si do solo, que sejam rápidos e práticos, como é o caso do método de extração pelo aquecimento em forno de micro-ondas, comumente utilizado na extração de boro (B) do solo. Além disso, é importante encontrar um extrator de Si do solo que consiga avaliar com precisão a disponibilidade de Si no solo para as plantas. O objetivo deste trabalho foi avaliar dois métodos de extração e cinco extratores químicos de Si que correlacionem o silício disponível no solo com o silício absorvido pelas plantas de cana-de-açúcar, cultivadas em solos de textura argilosa, média e arenosa. Foi avaliada a extração de Si do solo pelo método convencional, que utiliza de mesa agitadora, e o método de aquecimento em forno de micro-ondas, bem como 5 extratores químicos de Si (cloreto de cálcio, água, cloreto de potássio, tampão de acetato de sódio a pH 4,0 e ácido acético). Concluiu-se que não houve um único extrator e/ou método de extração que representasse de forma adequada a disponibilidade de Si para a cultura da cana-de-açúcar nos solos de textura argilosa, média e arenosa. Foi possível quantificar a disponibilidade de Si no solo pelo método do micro-ondas com um nível de precisão igual ou até superior ao obtido pelo método convencional. Contudo, assim como no método convencional, não se conseguiu estimar adequadamente a disponibilidade de Si em solos de diferentes texturas utilizando um único extrator. A estimativa da disponibilidade de Si no solo pelo método do micro-ondas foi melhor utilizando os extratores tampão de acetato de sódio a pH 4,0 e ácido acético nos solos argilosos, água no solo de textura média e tampão de acetato de sódio a pH 4,0 nos solos arenosos.

ASSESSMENT OF METHODS AND CHEMICAL EXTRACTORS FOR DETERMINATION OF SILICON AVAILABLE IN SOILS CULTIVATED WITH SUGARCANE. Botucatu, 2013. 77f. Thesis (PhD in Agronomy/Energy in Agriculture) – College of Agricultural Sciences, São Paulo State University (UNESP).

Author: DORIVAL PIRES DE ARRUDA

Adviser: CARLOS ALEXANDRE COSTA CRUSCIOL

## 2 SUMMARY

In Brazil, the silicon (Si) extraction of soil uses the calcium chloride extractor and shaker table that demand high agitation time. Thus, it becomes necessary to study other methods of Si extraction of soil, which is fast and practical, as is the case of the extraction by microwave method, commonly used in the boron extraction of soil. Furthermore, it is important to find an Si extractor of soil that can accurately evaluate the Si availability in soil for the plants. The objective of this study was to evaluate two extraction methods and five chemical extractors of Si, which show correlation between Si available in soil and Si absorbed by plants of sugarcane, grown in soil with clayey, medium and sandy texture. We evaluated the Si extraction of soil by the conventional method which uses shaker table, and the method of heating in a microwave oven, and five chemical extractors of Si (calcium chloride, water, potassium chloride, sodium acetate buffer at pH 4.0 and acetic acid). It was concluded that was not a single extractor and/or extraction method which represent adequately the Si availability for sugarcane crop in soils with clayey, medium and sandy texture. It was possible to quantify the Si availability in soil by microwave method with an precision level equal or higher than that obtained by the conventional method. However, as in the conventional method could not be adequately estimate the Si availability in soil with different textures using a single extractor. The estimation of Si availability in the soil by the microwave method, was better using the extractor sodium acetate buffer pH 4.0 and acetic acid in clay soils, water in soils with medium texture and sodium acetate buffer pH 4.0 in soil sandy.

**Key words:** acetic acid, calcium chloride, potassium chloride, sodium acetate buffer pH 4.0.

### 3 INTRODUÇÃO

A falta de calibração de métodos de extração e extratores de Si tem dificultado o estabelecimento de curvas de calibração de Si e a recomendação de adubação silicatada para as culturas. Sabe-se que o elemento é um dos mais abundantes na crosta terrestre e que a adubação com Si pode resultar em aumentos de produtividade e/ou qualidade de várias culturas, com destaque para as culturas do arroz e da cana-de-açúcar. No solo, o Si encontra-se principalmente na forma de mineral silicatado, na forma solúvel ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ), e adsorvido ou precipitado com os óxidos de ferro (Fe) e de alumínio (Al).

No Brasil, o método de extração de Si do solo utiliza mesa agitadora e a solução extratora de cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$  0,01 M) (KORNDÖRFER et al., 2004). A extração de Si por esse método, utilizando o  $\text{CaCl}_2$ , tem a propriedade de simular a força iônica da solução, sendo que o processo químico envolvido é pouco estudado e pouco tem sido feito para entender a cinética de liberação dos íons da fase sólida para a solução. Além disso, para que os laboratórios possam realizar as análises de Si no solo, os mesmos necessitam de mesa agitadora, que demanda elevado tempo de agitação. Assim, torna-se necessário estudar outros métodos de extração de Si do solo que sejam eficientes e de uso rápido e prático.

A utilização de forno de micro-ondas para extração de Si poderia ser uma alternativa interessante, pois esse equipamento já tem sido bastante empregado em metodologias de extração de outros nutrientes do solo, como é o caso do boro (B). O forno de micro-ondas de uso doméstico, além de ser barato e facilmente encontrado, apresenta condições de aquecimento controladas, o que permite maior facilidade de reprodução na metodologia. Porém, a eficiência na avaliação da disponibilidade de Si no solo para as

plantas não está relacionada apenas ao método de extração e/ou ao extrator utilizado, mas sim à combinação de ambos os fatores, ou seja, do método de extração e do extrator.

Diversos extratores de Si têm sido utilizados em várias regiões do mundo, sendo que a maioria dos trabalhos relacionados ao desenvolvimento de métodos para análises de Si no solo é apresentado por pesquisadores japoneses. Nonaka e Takahashi (1990) concluíram que o extrator tampão de acetato de sódio a pH 4,0 foi muito forte para estimar a disponibilidade de Si no solo. Snyder (1991) demonstrou que o extrator ácido acético 0,5 Mol L<sup>-1</sup> é bastante prático, além de ser bastante eficiente em identificar solos deficientes em Si.

A solução extratora de ácido acético é uma das mais utilizadas no Brasil (KORNDÖRFER et al., 1999), no entanto, existem trabalhos demonstrando que o pH pode influenciar de forma negativa na determinação do Si disponível, o que resulta em teores de Si maiores do que aqueles realmente disponíveis às plantas (CAMARGO, 2003; QUEIROZ, 2003; DALTO, 2003). O extrator cloreto de cálcio 0,01 Mol L<sup>-1</sup> pode apresentar maiores correlações entre o Si extraído do solo e a quantidade de silício absorvida pela planta (VIDAL, 2003), entretanto, os resultados ainda são controversos, o que indica a necessidade de mais estudos sobre o assunto. Assim, busca-se com esse estudo um método e um extrator de Si, diferentes daqueles tradicionalmente utilizados nas pesquisas brasileiras, que seja mais eficiente em simular com exatidão a real disponibilidade de Si para as plantas, independente da classe textural do solo.

Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar dois métodos de extração e cinco extratores químicos de Si que correlacionem o teor de silício disponível no solo com o silício absorvido pelas plantas de cana-de-açúcar, cultivadas em solos de textura argilosa, média e arenosa.

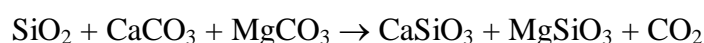
## 4 REVISÃO DE LITERATURA

### 4.1 Principais fontes de Si

Diversos materiais têm sido utilizados como fontes de Si para as plantas, dentre os quais pode-se destacar: as escórias de siderurgia, a wollastonita, subprodutos da produção de fósforo elementar em fornos elétricos, os metalissicatos de cálcio e de sódio, o cimento, o termofosfato, o silicato de magnésio (serpentinitos) e o silicato de cálcio. A Wollastonita é o silicato de cálcio considerado padrão internacional e, por isso, tem sido muito empregada em experimentação (NONAKA; TAKAHASHI, 1990).

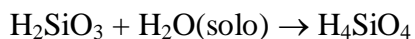
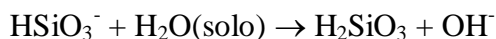
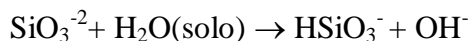
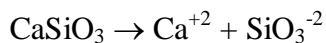
As principais fontes de ácido silícico presentes na solução do solo são derivadas da decomposição de resíduos vegetais, da dissociação do ácido silícico polimérico, da liberação de Si dos óxidos e hidróxidos de Fe e Al, da dissolução de minerais cristalinos e não cristalinos, da adição de fertilizantes silicatados e da água de irrigação. Os principais drenos incluem a precipitação do Si em solução formando minerais, a polimerização do ácido silícico, lixiviação, adsorção do Si aos óxidos e hidróxidos de Fe e Al do solo e a absorção e exportação desse elemento pelas plantas (LIMA FILHO et al., 1999).

As escórias de siderurgia são as fontes mais abundantes e baratas de silicatos, encontradas no mercado brasileiro. São originárias do processamento em altas temperaturas, geralmente acima de 1.400° C, da reação do calcário com a sílica (SiO<sub>2</sub>) presente no minério de ferro, de acordo com a fórmula:





Segundo Alcarde (1992), a ação neutralizante da acidez do solo pelo silicato pode ser explicada de acordo com as reações:



Da mesma forma que ocorre com o calcário, a reatividade da escória varia de acordo com a granulometria, dose utilizada, tipo de solo e com o tempo de contato da escória com o solo (PIAU, 1991; NOVAIS et al., 1993; AMARAL SOBRINHO et al., 1993). Segundo Alcarde (1992), o silicato de Ca é 6,78 vezes mais solúvel que o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3 = 0,014 \text{ g dm}^{-3}$ ,  $\text{CaSiO}_3 = 0,095 \text{ g dm}^{-3}$ ). O  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  se comporta como ácido fraco, de tal forma que mesmo em pH 7,0 apenas 0,2% é ionizado na forma carregada negativamente ( $\text{H}_3\text{SiO}_4^{-}$ ), sendo que o grau de ionização aumenta com a elevação do pH. Dentre os diversos fatores que interferem na solubilidade do Si no solo em condições aeróbicas, o pH é um dos mais estudados (MCKEAGUE; CLINE, 1963).

## 4.2 Si no solo

O Si é um dos elementos mais abundantes, compreendendo 27,6% da crosta terrestre (BARBOSA FILHO, 2000). Esse elemento possui propriedades elétricas e físicas de um semimetal, desempenhando no reino mineral um papel com importância semelhante ao carbono nos reinos vegetal e animal.

Do ponto de vista agrônômico as principais formas de Si presentes no solo são: os minerais silicatados (cristalinos e amorfos), o Si solúvel ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ), que desprovido de carga elétrica tem interessantes consequências no comportamento do Si com relação aos vegetais, e o Si adsorvido ou precipitado com os óxidos de Fe e de Al.

O Si está presente em minerais silicatados tais como feldspatos, plagioclásios, orthoclásio e principalmente como quartzo, que é a principal forma de Si no solo, sendo caracterizado pela alta estabilidade. Cerca de 80% das rochas ígneas e das rochas metamórficas são constituídas de silicatos, porém nas rochas sedimentares o conteúdo de silicatos é menor (JACKSON, 1965). A sílica está combinada com o oxigênio e outros elementos (Al, Mg, Ca, Na, Fe e K) em mais de 95 % das rochas terrestres,

meteoritos, em todas as águas, atmosfera (pó silicoso), vegetais e animais (BARBOSA FILHO, 2000) e principalmente lixiviação.

Solos tropicais e subtropicais, sujeitos à intemperização e com os cultivos sucessivos, tendem a apresentar baixos níveis de Si trocável, podendo ser de 5 a 10 vezes menores que os encontrados nos solos das regiões temperadas (MCKEAGUE; CLINE, 1963). Portanto, o caso de regiões agrícolas importantes, como o Centro-Oeste brasileiro (cerrado), pobres em Si devido à dessilificação, que consiste na remoção do elemento durante a intemperização das rochas. Esses solos, normalmente, apresentam baixo pH, alto teor de Al, baixa saturação por bases, além de uma atividade microbiana reduzida. A sequência crescente de intemperização é a seguinte: Molissóis > Vertissóis > Inceptissóis > Alfissóis > Ultissóis > Oxissóis (LIMA FILHO et al., 1999).

Quanto ao Si solúvel, há três principais grupos de compostos ricos no elemento presentes no solo: compostos organo-silícicos, ácido monossilícico e ácido polisilícico, sendo os dois últimos os mais estudados. Os compostos organo-silicosos possuem um papel importante na formação da matéria orgânica do solo, podendo vários deles servir de catalisadores e reguladores na síntese de moléculas orgânicas (VISSOCKII; POLIAKOV, 1959). Os ácidos monossilícicos possuem apenas um átomo de Si, sendo suas formas mais comuns presentes no solo o ácido monossilícico ( $H_4SiO_4$ ) e o ânion  $H_3SiO_4^-$ . O ácido meta-silícico ocorre raramente na natureza. Os mecanismos de dissolução são complexos e envolvem vários estágios intermediários até as formas mais solúveis (ILER, 1979).

Na solução do solo, o Si está presente na forma de ácido monossilícico em concentrações variáveis de menos de 1,0 até mais de 100  $mg\ dm^{-3}$  em  $SiO_2$ , sendo que a maior parte encontra-se na forma não dissociada ( $pK_1 = 9,6$ ), a qual é passível de absorção pelas plantas (RAVEN, 1983). Cerca de 95 a 99% do Si disponível às plantas encontra-se na forma fracamente adsorvida ao solo, sendo que apenas 1 a 5 % do Si está presente na solução do solo (MATICHENKOV et al., 1997). A espécie  $H_3SiO_4^-$  contribui significativamente para o aumento do Si na solução do solo, em valores de pH acima de 8,5 (MCKEAGUE; CLINE, 1963) e, na faixa de pH média dos solos de cerrado que é em torno de 5,0 (LOPES, 1983), o ácido monossilícico ( $H_4SiO_4$ ) é a principal espécie de Si em solução.

Embora o Si seja um dos elementos químicos de maior ocorrência na fase sólida do solo, cultivos consecutivos podem reduzir seu teor no solo, sendo

necessárias adubações para obtenção de produções adequadas (ARANTES, 1997). A avaliação da sua disponibilidade no solo é importante para adequadas recomendações de adubação, proporcionando respostas satisfatórias em produção. Em alguns países já existe definição de soluções extratoras, como o ácido acético  $0,5 \text{ Mol L}^{-1}$ , nos Estados Unidos (SNYDER, 2001), a solução tampão de acetato de sódio a pH 4,0 no Japão (SUMIDA, 1992), o cloreto de cálcio  $0,01 \text{ Mol L}^{-1}$  na Austrália (BERTHELSEN et al., 2002) e, independentemente da solução utilizada, é necessário que ela apresente correlação satisfatória entre o Si extraído do solo e o Si absorvido pelas plantas.

A solução de ácido acético foi a mais utilizada no Brasil (KORNDÖRFER et al., 1999), mas alguns trabalhos têm demonstrado que o pH pode influenciar de forma negativa, resultando em valores extraídos maiores que os realmente disponíveis às plantas (CAMARGO, 2003; QUEIROZ, 2003; DALTO, 2003). Conforme relatado por Vidal (2003), o extrator cloreto de cálcio ( $0,01 \text{ Mol L}^{-1}$ ) pode proporcionar maiores correlações entre o Si extraído no solo e a quantidade absorvida pela planta, porém ainda são necessários mais estudos sobre o assunto.

Os principais efeitos dos silicatos nos solos são o aumento de pH, fornecimento de Ca e Mg, aumento da disponibilidade de fósforo às plantas e redução dos efeitos tóxicos de Al, Mn e Fe, inclusive com efeito residual (KORNDÖRFER et al., 2003). Os agregados siderúrgicos (escórias) são as fontes mais abundantes e baratas de silicatos. A alta concentração de silicatos de cálcio e magnésio sugere sua utilização como corretivos de acidez do solo, além do fornecimento de Ca e Mg como nutrientes.

A correção do pH pelos silicatos e o fornecimento de cálcio e magnésio já foi verificada em vários trabalhos em condições de casa de vegetação (PIAU, 1991; RAMOS, 2003; QUEIROZ, 2003; PULZ et al., 2008; CRUSCIOL et al., 2009) e de campo (DALTO, 2003; CASTRO, 2009). Estudos têm demonstrado que a presença de Si pode aumentar o aproveitamento do fósforo às plantas, principalmente em solos muito intemperizados (ROTHBUHR; SCOTT, 1957; ENGEL, 1958; SHERMAN, 1969; ROY et al., 1971; PLUCKNETT, 1972; SANCHEZ; UEHARA, 1980; PULZ et al., 2008; CASTRO, 2009). O benefício dos silicatos para o aproveitamento de fósforo (P), a relação entre Si solúvel em água e P disponível e as correlações entre Si adicionado como silicato, P disponível e acumulado na planta são bastante conhecidas (BIRCH, 1953; SANCHEZ; UEHARA, 1980), sendo que a utilização de silicatos como fertilizantes favorece o aproveitamento de P em solos ácidos. Isso ocorre pelo efeito indireto do aumento do pH e

pelo bloqueamento dos sítios de adsorção ou pela redução da adsorção do fosfato com a utilização de silicato, pois há evidências de que eles competem pelo mesmo sítio de adsorção (SAVANT et al., 1999; PULZ et al., 2008).

A competição entre Si e P é um assunto pesquisado há mais de 20 anos. Entretanto há poucos trabalhos realizados que tratam do aumento da disponibilidade de fósforo pelo uso de silicato e vice-versa (LOPES, 1977; OLIVEIRA, 1984; LEITE, 1997; CARVALHO et al., 2000; PULZ et al., 2008).

Vários trabalhos realizados em solo e em solução nutritiva também tem demonstrado que a utilização de Si pode reduzir os efeitos tóxicos do ferro, manganês e alumínio (GALVEZ et al., 1987; Horiguchi, 1988; MA; TAKAHASHI, 1991). Alguns autores têm sugerido que o fornecimento de Si às plantas pode aliviar a toxidez de Mn e Fe não somente pela redução na sua absorção, mas também porque aumenta o nível de tolerância interna ao excesso de Mn nos tecidos (Horiguchi, 1988; MA; TAKAHASHI, 1991; SAVANT et al., 1999), além do que com a elevação do pH do solo, devido a aplicação de silicatos, ocorre a redução na disponibilidade de Fe e Mn.

### **4.3 Si nas plantas**

Nos últimos anos tem se intensificado os estudos envolvendo o Si. A razão provável para isso, reside no fato de que o Si embora não seja considerado um elemento essencial para as plantas, vários são os efeitos benéficos do fornecimento desse elemento, principalmente quando as plantas são submetidas à algum tipo de estresse, seja ele de caráter biótico ou abiótico (TAKAHASHI, 1995; KORNDÖRFER et al., 1999; FARIA, 2000; DATNOFF et al., 2001; PULZ et al., 2008; CRUSCIOL et al., 2009). Gramíneas em geral são classificadas como acumuladoras de Si, sendo que nas plantas esse elemento se deposita nas paredes celulares (MAUAD et al., 2013), no lúmen celular e em localizações extracelulares. A maior parte deste Si é incorporada na parede celular das células, principalmente nas células da epiderme, estômatos e tricomas das folhas, ou depositada, juntamente com outros elementos, originando depósitos amorfos chamados de fitólitos (YOSHIDA, 1965).

O Si é absorvido pelas plantas como  $H_4SiO_4$  (JONES; HANDRECK, 1967). A absorção de Si da solução do solo se dá de forma passiva e ativa. Na absorção passiva, o elemento acompanha o fluxo de massa que penetra pelas raízes das plantas e se acumula nos tecidos das plantas à medida que a água absorvida é perdida por

transpiração (YOSHIDA, 1965). Porém, a absorção de Si também ocorre de forma ativa, já que foram identificadas proteínas transportadoras localizadas na membrana citoplasmática das células radiculares de plantas de arroz (MA et al., 2006), específicas para a absorção de Si, o que demonstra que a absorção de Si pode ocorrer mesmo contra um gradiente de concentração (MA; TAKAHASHI, 2002).

O Si pode estimular o crescimento e a produção vegetal por várias ações, tais como: formação de folhas mais eretas com a consequente diminuição do auto-sombreamento, redução do acamamento, maior rigidez estrutural dos tecidos, proteção contra estresses abióticos (amenizar a toxidez de Fe, Mn, Al e Na), aumento na tolerância ao estresse hídrico e proteção contra estresses bióticos (redução do ataque de doenças e aumento pragas) (EPSTEIN, 1994; MARSCHNER, 1995), além disso, o Si aumenta a rigidez das células (ADATIA; BESFORD, 1986).

O acúmulo e deposição de Si nas células da camada epidérmica constituem-se numa barreira física à penetração de patógenos e ataque de pragas (MARSCHNER, 1995). Nas folhas de arroz, forma-se uma camada de sílica abaixo da cutícula, nas células epidérmicas, as quais, segundo alguns autores (MALAVOLTA, 1980; MARSCHNER, 1995; TAKAHASHI, 1995) teriam a função de minimizar a perda de água. O acúmulo de sílica nos órgãos de transpiração provoca a formação de uma "dupla camada" de sílica cuticular, a qual, pela redução da transpiração, faz com que a eficiência do uso de água pelas plantas seja menor. Isso pode ser de extrema importância em se tratando de solos de cerrado, em que o período de estiagem é longo e severo, além de ser associado às temperaturas elevadas. Agarie et al. (1998) observaram melhor aproveitamento da água do solo na presença de silicato, provavelmente devido à redução na transpiração das plantas. Os mesmos autores também citam que a maior atividade fotossintética proporcionada pelo Si pode ser uma das razões para o aumento da produção de matéria seca.

Devido ao acúmulo de Si na epiderme das folhas de plantas de arroz ter refletido em maior economia de água, além da menor transpiração, manteve as folhas mais eretas, promovendo maior aproveitamento da luz e, em decorrência, maior eficiência fotossintética (TAKAHASHI, 1995). Testes conduzidos com Si radioativo ( $^{31}\text{Si}$ ) permitem constatar que o Si é translocado no colmo poucas horas depois de ter sido absorvido pelas raízes. A translocação do Si pode ser regulada pela taxa de transpiração (HORIGUSHI, 1988).

O Si pode atuar na diminuição dos efeitos tóxicos causados pelo Al, por diminuir as quantidades de Al absorvidas pelas plantas (LIMA FILHO et al., 1999). Essa atenuação da toxidez de Al, induzida pelo Si, pode ser devido ao aumento do pH, e não a um efeito direto do Si em solução (GALVEZ et al., 1987). Porém, existem trabalhos demonstrando os efeitos benéficos do Si, sobre a toxicidade de Al, independentemente dos efeitos do Si (metassilicato de sódio) sobre o pH (BAYLIS et al., 1994), bem como trabalhos demonstrando que a interação Si-Al no tecido vegetal tem um papel significativo na diminuição da toxicidade do Al (HODSON; SANGSTER, 1993; CORRALES et al., 1997).

A redução do efeito tóxico do Al pode estar associada à formação de hidróxi-alumino-silicatos (HAS) dentro do apoplasto das células das raízes (COCKER et al., 1998) e ao aumento do pH da rizosfera que resulta na diminuição da absorção de Al e Fe. O aumento do pH da rizosfera é resultado da exsudação de hidroxilas para contrabalancear a absorção de Si na forma aniônica.

#### **4.4 Metodologias de análise de Si em plantas e solos**

As metodologias utilizadas em laboratórios de análises de plantas e solos são, geralmente, específicas para cada elemento avaliado, ou seja, na quantificação de um elemento de determinada amostra, nem sempre se consegue avaliar um outro elemento. Cada procedimento envolve um número grande de etapas, o que tornam as metodologias demoradas e, algumas vezes, de difícil execução e com probabilidade alta de ocorrência de erros. Além disso, são análises que demandam a utilização de um grande número de reagentes, potencialmente tóxicos à saúde humana e ao meio ambiente, sendo esses problemas agravados quando há necessidade de analisar muitas amostras, elevando assim os custos (SANTOS, 2011). Para o Si, a situação não é diferente.

Além disso, a escassez em exatidão dos métodos para determinação de Si tem dificultado as pesquisas para determinar as curvas de calibração desse elemento e a análise química desse elemento pelos laboratórios. Pelo fato do Si promover diversos benefícios a várias culturas, em especial a cultura da cana-de-açúcar, torna-se necessário o desenvolvimento de métodos de análise de solo que possam estimar com precisão a real disponibilidade de Si no solo para as culturas. Sumida (1992), em estudo realizado com a cultura do arroz, relatou que um método valioso para diagnosticar a capacidade de suprimento de Si do solo, seria aquele que medisse simultaneamente a adsorção e

dissolução de Si em vários tipos de solos com diferentes históricos de aplicação de fertilizantes. Além disso, esse autor relata que o método de extração deve promover elevada correlação entre o Si disponível no solo e o Si contido na palha do arroz. Assim, para conhecer a real necessidade de fertilização com Si, é necessário desenvolver métodos eficientes de análise de Si disponível no solo, na planta e nos fertilizantes (BARBOSA FILHO et al., 2000).

Em plantas, as metodologias normalmente utilizadas para a determinação de Si incluem, métodos gravimétricos (YOSHIDA et al., 1976), fusão em alta temperatura e subsequente colorimetria (KILMER, 1965), e solubilização da planta com ácido fluorídrico seguida por análise em espectrofotômetro de absorção atômica ou método colorimétrico (NOVOZAMSKY et al., 1984; VORM, 1987). Dentre as metodologias utilizadas, o método colorimétrico é o método comumente aplicado. Entretanto, com o passar dos anos, modificações foram realizadas principalmente com relação à abertura das amostras, ou seja, da mineralização das amostras e diminuição de interferências químicas (JANKOWIAK; LEVIER, 1971; ELLIOT; SNYDER, 1991). Por exemplo, Elliot e Snyder (1991) compararam as aberturas de fusão com a digestão alcalina em autoclave, no qual a abertura em autoclave mostrou-se mais rápida, podendo ser utilizada em análises de rotina, com baixo custo e necessitando de menor quantidade de reagentes perigosos. Um método que vem sendo cada vez mais utilizado é a abertura de amostras, ou seja, a mineralização das amostras em forno micro-ondas, devido às vantagens frente aos métodos de digestão tradicionais. Nesse método, ocorre a redução no tempo de preparo das amostras e nos problemas associados com perdas dos componentes mais voláteis, além da redução de riscos e contaminação.

O uso de micro-ondas nos processos de digestão de amostras, inclusive para a decomposição de silicatos, tem despertado grande interesse (BOAVENTURA; RIBEIRO, 1996). Pereira et al. (2008) avaliaram a viabilidade do uso de digestão em micro-ondas na determinação colorimétrica de Si em amostras de tecido vegetal de espécies florestais, comparada com a digestão por autoclave em teste interlaboratorial. A partir dos resultados obtidos, os autores afirmam que a abertura das amostras, ou seja, a mineralização das amostras de tecido foliar de espécies florestais em micro-ondas apresenta-se como uma alternativa, dentro dos limites testados, na determinação de Si pelo método colorimétrico, com leitura realizada no comprimento de onda de 410 nm.

No solo, a principal metodologia para a extração de Si emprega o uso de mesa agitadora e dos extratores de Si cloreto de cálcio e ácido acético (KORNDÖRFER et al., 1999, 2001). Porém, o processo de extração deve ser feito de forma diferente para cada elemento, uma vez que a extração do elemento do solo depende das forças químicas que mantêm os mesmos ligados aos minerais do solo. O método atual de extração de Si do solo consiste basicamente em se agitar uma determinada quantidade de solo com um volume do extrator, utilizando mesa agitadora. Após a agitação, os elementos que se encontravam adsorvidos ao solo são liberados para o extrator, ficando então em solução e podendo ser quantificados. No entanto, as mesas agitadoras apresentam custo elevado de aquisição. Assim, outros métodos de extração de Si do solo também tem sido estudados. Nonaka e Takahashi (1990) desenvolveram um método baseado na incubação do solo durante duas semanas a 40 °C, utilizando água como extrator e determinando o Si presente no sobrenadante após o período de incubação.

Recentemente, têm sido sugeridos outros métodos de extração de Si, como a resina trocadora de cátions, entretanto, 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, e fornece apenas uma estimativa de qual escória apresenta maior quantidade de Si disponível em um curto período de tempo (PEREIRA et al., 2003).

Metodologias que consistem na utilização do sistema infravermelho próximo vêm sendo testadas para a determinação de Si. Espectroscopia, de uma maneira geral, consiste no estudo da radiação eletromagnética emitida ou absorvida por um corpo que pode ser luz visível, infravermelho, raios-X, elétrons, etc. (SANTOS, 2011). Nos solos, o Si total é facilmente determinado por espectroscopia de fluorescência Raios-X. Essa é uma análise não destrutiva que requer a preparação de amostras compactadas a partir do material finamente moído. Outras técnicas usadas para análise do Si total requerem uma pré-solubilização do Si através de vários métodos de digestão com ácido fluorídrico ou hidróxidos (PEREIRA et al., 2010). Entretanto, o maior interesse está em determinar o Si solúvel no solo, ou seja, aquele que é efetivamente absorvido pelas plantas.



Um método simples que tem sido utilizado para determinar o Si presente em plantas e que ainda não tem sido estudado nas condições de solo é o uso do forno de micro-ondas. Esse método tem sido utilizado com êxito para realizar a extração de B do solo e apresenta como vantagens o fato do equipamento ser barato e facilmente encontrado, além de apresentar condições de aquecimento controladas, o que permite que seja de reprodução fácil (RAIJ et al., 2001). Portanto, esse método de extração pode ser uma alternativa para fazer a determinação eficiente de Si do solo, de forma que seja possível estimar com exatidão a disponibilidade de Si no solo para as plantas.

#### **4.5 Extratores de Si do solo**

O solo é normalmente um sistema de natureza coloidal devido ao tamanho das partículas dos minerais que o compõem. As argilas são minerais que apresentam cargas na sua superfície, sendo estas cargas responsáveis por reter os elementos presos ao sistema. Desta forma, pode-se considerar que cargas negativas presentes nas argilas retêm elementos catiônicos, isto é, que possuem cargas positivas como o cálcio, magnésio, potássio, hidrogênio e alumínio.

Da mesma forma se dá com cargas positivas dependentes de pH, que podem reter elementos aniônicos como o fosfato, sulfato, nitratos e outros. As plantas absorvem os elementos da solução do solo e os elementos trocáveis estão em equilíbrio com aqueles da solução, isto é, aqueles que se encontram presos às argilas por cargas negativas ou positivas. Para a realização da análise em laboratório, é necessário simular o mecanismo para se disponibilizar os nutrientes. Como o solo foi retirado do local original, este sofre um tratamento químico no laboratório com o objetivo de retirar os nutrientes presos nas cargas da fração sólida do solo, para que possam ser analiticamente determinados.

Para cada elemento químico, esta extração é feita de forma diferente, pois depende das forças químicas que os mantêm ligados aos minerais do solo. A extração consiste basicamente em se agitar uma determinada quantidade de solo com um volume do extrator. Após a agitação, os elementos que se encontram adsorvidos ao solo são liberados para o extrator, ficando então em solução.

Diversos extratores de Si tem sido utilizados em várias regiões do mundo, visando estimar com precisão a adequada disponibilidade de Si no solo. No Japão, a extração química de Si disponível tem sido, tradicionalmente, realizada com o extrator

ácido clorídrico ( $\text{HCl } 0,5 \text{ Mol dm}^{-3}$ ) (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).

A solução tampão de acetato de sódio a pH 4,0, também foi utilizada como extrator de Si do solo por Nonaka e Takahashi (1990). No entanto, esses autores relataram que esta solução extratora foi muito forte para estimar a disponibilidade de Si no solo. A solução de cloreto de potássio, usada frequentemente para extração de cálcio e magnésio do solo (CANTARELLA et al., 2001), também já foi utilizada na extração de Si do solo (ARRUDA, 2009). No entanto, esse autor observou que o cloreto de potássio, apesar de proporcionar altas correlações com a quantidade de Si acumuladas nas plantas de cana-de-açúcar, resultou em baixos valores de Si disponíveis no solo.

A água também tem sido utilizada como extrator de Si do solo. No entanto, o inconveniente do uso da água destilada como extrator da sílica solúvel está no fato que esse extrator causa a dispersão das partículas de argila do solo, exigindo centrifugação à altíssima velocidade, para a separação dos extratos ou floculação e separação da argila antes da determinação da sílica (RAIJ; CAMARGO, 1973).

O ácido acético é um extrator de Si do solo que tem sido bastante estudado. Snyder (1991) demonstrou que o ácido acético  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , além de prático, foi bastante eficiente em identificar solos deficientes em Si, sendo eficiente na extração de Si tanto de solos orgânicos como de solos arenosos. Korndörfer et al. (1999), comparando extratores de Si do solo, constataram que o ácido acético  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  foi o que apresentou a melhor estimativa da disponibilidade de Si no solo para a cultura do arroz de sequeiro. No entanto, no Brasil, onde os solos são extremamente dependentes da correção da acidez, o ácido acético não deveria ser utilizado, pois pode superestimar os teores de Si, de modo que os teores de Si obtidos por esse extrator, nessas condições, não correspondem àqueles disponíveis para as plantas (GUTIERREZ et al., 2011). Em estudo comparando extratores de Si do solo foi observado que a solução de ácido acético extraiu mais Si do que a solução de cloreto de cálcio, independentemente da fertilização com escória de siderurgia (GUTIERREZ et al., 2011).

O cloreto de cálcio é um extrator de Si que foi bastante estudado por Raij e Camargo (1973). Esses autores verificaram que a quantidade de sílica extraída dos solos com esse extrator apresentou pequeno decréscimo com o aumento da

concentração da solução extratora de cloreto de cálcio, sendo que com a solução de  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ Mol L}^{-1}$  a extração foi menor do que com a solução  $\text{CaCl}_2$   $0,0025 \text{ Mol L}^{-1}$ , além do que a extração com água destilada foi superior à obtida com cloreto de cálcio. Assim, esses autores optaram por utilizar a solução de  $\text{CaCl}_2$   $0,0025 \text{ M}$  para extração da sílica solúvel do solo. Raij e Camargo (1973) também chegaram a uma relação ideal de solo: solução extratora de 1: 10, que proporcionou os melhores resultados na determinação dos teores de sílica solúvel, uma vez que sua quantidade é dependente da relação solo: solução. Tal fato é consequência da sílica solúvel não ser totalmente removida do solo em uma ou mais extrações, pois o solo apresenta uma capacidade grande de restituir as soluções extradoras com a sílica que foi removida por extrações sucessivas (GIFFORD; FRUGOLI, 1964; JONES; HANDRECK, 1967).

O  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ Mol L}^{-1}$  é o extrator de Si mais utilizado atualmente no Brasil, cujo método de extração está descrito em Korndörfer et al. (2004). Esse extrator tem a capacidade de extrair o Si “disponível” que se encontra principalmente na solução do solo, podendo extrair algumas formas pouco polimerizadas (KILMER, 1965; WEAVER et al., 1968). Porém, o processo químico envolvido é pouco estudado e pouco tem sido feito para entender a cinética de liberação dos cátions da fase sólida para a solução (KORNDÖRFER et al., 1999). Segundo Gibson (1994), a extração do Si com  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  é intensa nas primeiras 24 horas de contato com o solo. A partir daí, a extração é essencialmente linear com o tempo. Nesse caso, o autor acredita que a primeira hora de extração reflete a disponibilidade do Si para as plantas. Entretanto, reconhece que a quantidade de Si é muito dependente do tempo de extração. O  $\text{CaCl}_2$ , diferentemente do ácido acético, não sofre interferência do calcário recentemente aplicado (KORNDÖRFER et al., 2004).

Neste mesmo trabalho, os autores comparando vários extratores de Si do solo, verificaram valores de coeficiente de correlação entre os teores de Si no solo e o Si acumulado nas plantas de arroz de sequeiro de: 0,88, 0,84, 0,70, 0,69, para os extratores ácido acético  $0,5 \text{ Mol L}^{-1}$ , água, cloreto de cálcio  $0,0025 \text{ Mol L}^{-1}$  e Tampão de acetato de sódio a pH 4,0, respectivamente. Verificaram que o extrator que proporcionou maior coeficiente de correlação foi o ácido acético, apesar do coeficiente de correlação da água também ter sido elevado ( $R^2 = 0,84$ ). Este mesmo problema foi detectado por Raij e Camargo (1973), ou seja, o ácido acético foi o extrator que mais extraiu Si do solo; portanto, a maior capacidade de extração do ácido acético pode, em parte, explicar o maior

coeficiente de determinação, visto que quanto maior concentração de Si na solução menores os erros de leitura.

## **5 MATERIAL E MÉTODOS**

O presente estudo foi composto pelo estudo de campo e laboratório. Selecionou-se áreas de produção de cana-de-açúcar, nas quais foram realizadas as coletas de solo e de planta para a realização do estudo em laboratório. No laboratório, foram realizadas as análises químicas e físicas do material coletado de acordo com os tratamentos propostos.

### **5.1 Caracterização das áreas cultivadas com cana-de-açúcar e coleta de dados**

As coletas de solos foram realizadas no período de março de 2007 a dezembro de 2007 na Usina Guaíra, localizada no município Guaíra (SP), apresentando como coordenadas geográficas 48°W, 21°11'S e altitude de 520 m, e na Usina Colombo, localizada no município de Ariranha (SP), apresentando como coordenadas geográficas 48°28'W, 21°06' e altitude de 590 m. As áreas estavam sendo cultivadas com cana-de-açúcar.

Para representatividade da pesquisa, foram selecionadas nove áreas divididas em solos como segue:

#### **a) Usina Colombo**

1° Área – Fazenda 194: Argissolo Vermelho Amarelo (PVA), 3° corte e com aplicação de silicato em 2006.

2° Área – Fazenda 549: Argissolo Vermelho Amarelo (PVA), 2° corte e sem aplicação de silicato.

3° Área – Fazenda 427: Argissolo Vermelho Amarelo (PVA), 1° corte e sem aplicação de silicato.

4° Área – Fazenda 938: Argissolo Vermelho Amarelo (PVA), 1° corte e sem aplicação de silicato.

5° Área - Fazenda 561: Argissolo Vermelho Amarelo (PVA), 3° corte e com aplicação de silicato em 2006.

6° Área – Fazenda 958: Argissolo Vermelho Amarelo (PVA), 1° corte e sem aplicação de silicato.

#### **b) Usina Guáira**

7° Área – Fazenda Flamboyant: Latossolo Vermelho (LV), 2° corte e sem aplicação de silicato.

8° Área – Fazenda Paraíso: Latossolo Vermelho (LV), 3° corte e com aplicação de silicato em 2006.

9° Área – Fazenda São Judas Tadeu II: Argissolo Vermelho Amarelo (PVA), 3 corte e com aplicação de silicato em 2003.

As áreas selecionadas foram divididas em 4 pontos de amostragem. Num raio de 5 metros desses pontos, foram coletadas as amostras de solo nas profundidades de 0 - 0,20 m e 0,20 - 0,40 m. Cada amostra de solo foi composta de 5 subamostras. Na mesma área de coleta de solo, foram coletadas 10 plantas de cana-de-açúcar em cada um dos 4 pontos de amostragem, totalizando 40 plantas de cana-de-açúcar por área.

As amostras de solo coletadas foram secadas ao ar, passadas em peneira com malha de 2 mm e analisadas química e fisicamente. Determinaram-se o pH ( $\text{CaCl}_2$  0,01 Mol L<sup>-1</sup>), teores de bases trocáveis, acidez potencial, fósforo disponível e matéria orgânica, conforme metodologia proposta por Raij et al. (2001), cujos resultados estão apresentados na Tabela 1.

Os teores de óxidos de ferro, de alumínio e de silício do solo foram determinados segundo as metodologias propostas por Jackson (1958), Mehra e Jackson (1960), Kilmer (1965), Holmgren (1967) e Embrapa (1979). As análises granulométricas do solo foram realizadas de acordo com a metodologia proposta pela Embrapa (1997). Os resultados das análises dos teores de óxidos de Fe, Al e Si, bem com da análise granulométrica encontram-se na Tabela 2.

**Tabela 1.** Atributos químicos do solo das áreas experimentais, nas profundidades de 0-0,20 e 0,20-0,40 m. Áreas 1 a 3 com solos textura arenosa (PVA), 4 a 6 com solos textura média (PVA) e 7 a 9 com solos de textura argilosa (LV e PVA).

Áreas	pH	M.O	P	H+Al	K	Ca	Mg	SB	CTC	V
	CaCl <sub>2</sub>	g kg <sup>-1</sup>	mg dm <sup>-3</sup>	-----mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>			-----			%
<b>0-0, 20 m</b>										
<b>1</b>	5,2	18,4	15,8	19,7	2,4	12,6	5,5	20,5	40,1	51
<b>2</b>	6,2	19,7	34,6	13,5	3,2	25,9	9,1	38,3	51,8	73
<b>3</b>	5,4	17,9	39,8	18,0	3,4	19,4	6,4	29,2	47,2	60
<b>4</b>	5,5	20,3	47,2	21,2	2,0	36,2	9,9	48,1	69,3	67
<b>5</b>	5,4	20,4	10,3	40,1	2,6	22,7	8,5	33,7	73,8	52
<b>6</b>	5,3	22,0	11,4	25,0	2,7	16,6	7,8	27,1	52,2	52
<b>7</b>	5,9	47,4	32,2	36,9	1,4	64,2	14,3	79,8	116,7	68
<b>8</b>	5,5	33,2	31,5	35,5	1,0	30,2	12,3	43,5	79,0	51
<b>9</b>	4,6	23,6	12,5	52,6	0,6	19,1	7,0	26,7	79,3	34
<b>0,20-0,40 m</b>										
<b>1</b>	5,2	17,6	15,3	17,9	2,7	12,8	5,2	20,5	38,7	53
<b>2</b>	6,1	18,4	28,3	13,8	4,1	23,9	8,7	36,7	50,6	72
<b>3</b>	5,2	23,9	16,4	19,7	3,0	12,3	5,2	20,5	40,3	51
<b>4</b>	5,3	17,9	36,7	23,9	1,7	28,9	10,1	40,7	64,5	58
<b>5</b>	5,3	19,0	7,2	19,7	2,0	24,9	10,5	37,4	57,1	65
<b>6</b>	4,9	21,9	11,4	26,3	2,8	13,1	7,0	22,9	49,2	47
<b>7</b>	5,9	47,5	32,2	36,9	1,4	64,2	14,3	79,8	116,7	68
<b>8</b>	5,9	41,9	27,3	36,6	1,3	58,1	11,8	71,2	107,7	66
<b>9</b>	4,5	22,5	4,8	48,6	0,4	10,2	4,3	14,8	63,4	24

**Tabela 2.** Teores de óxidos de Fe, Al e Si e atributos físicos do solo das áreas experimentais, nas profundidades de 0-0,20 e 0,20-0,40 m. Áreas 1 a 3 com solos textura arenosa (PVA), 4 a 6 com solos textura média (PVA) e 7 a 9 com solos de textura argilosa (LV e PVA).

Áreas	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Argila	Textura
	-----g kg <sup>-1</sup> -----			%	
<b>0-0,20 m</b>					
1	8,0	0,7	0,3	14,0	Arenosa
2	8,9	0,5	0,3	10,7	Arenosa
3	8,4	0,6	0,2	11,7	Arenosa
4	12,0	0,7	0,4	20,2	Média
5	9,4	0,8	0,3	17,1	Média
6	13,8	1,1	0,3	21,9	Média
7	42,6	3,6	0,6	41,7	Argilosa
8	39,5	2,3	0,6	39,7	Argilosa
9	23,9	1,1	0,2	56,4	Argilosa
<b>0,20-0,40 m</b>					
1	9,8	0,6	0,4	14,9	Arenosa
2	8,9	0,4	0,4	10,3	Arenosa
3	9,7	0,7	0,3	12,7	Arenosa
4	12,6	0,6	0,4	24,1	Média
5	10,1	0,9	0,3	17,8	Média
6	11,8	0,9	0,4	23,7	Média
7	53,1	3,6	0,6	39,8	Argilosa
8	41,0	2,6	0,5	50,1	Argilosa
9	25,3	1,4	0,2	56,4	Argilosa

As plantas coletadas foram levadas para o Laboratório de Relações Solo-Planta, do Departamento de Produção e Melhoramento Vegetal da Faculdade de Ciências Agrônômicas da UNESP de Botucatu (SP), pesadas (Peso fresco), secadas e pesadas (Peso seco) para determinação da matéria seca (MS). Em seguida as amostras foram moídas e armazenadas para posterior determinação dos teores de Si.

## 5.2 Delineamento experimental e tratamentos

O delineamento experimental utilizado foi inteiramente casualizado em esquema fatorial 2 x 5, composto de 2 métodos de extração de Si do solo (Convencional e Micro-ondas) e 5 extratores de Si (cloreto de cálcio, água, cloreto de potássio, tampão de acetato de sódio a pH 4,0 e ácido acético), com 24 repetições. As amostras coletadas nas nove áreas selecionadas foram divididas de acordo com a textura do



solo, ou seja, textura arenosa (áreas de 1 a 3), textura média (áreas 4 a 6) e textura argilosa (áreas 7 a 9).

### **5.3 Métodos utilizados para a extração de Si do solo**

O preparo das amostras para a posterior extração do Si disponível no solo seguiu os mesmos procedimentos descritos por Konrdorfer et al. (2004). Inicialmente as amostras de solo foram secas ao ar e passadas em peneira com malha de 2 mm, tomando-se o cuidado de limpar muito bem os materiais usados, pois os solos apresentam grandes quantidades de Si, o que pode causar contaminação entre as amostras. Após o preparo das amostras as mesmas foram utilizadas para a extração do Si do solo de acordo com os métodos e os extratores propostos.

#### **5.3.1 Extração pelo método convencional (KONRDORFER et al., 2004)**

A extração do Si do solo pelo método convencional foi realizada com uma solução de cloreto de cálcio ( $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ). Porém, para os demais extratores utilizados no presente estudo, a solução de cloreto de cálcio foi substituída pelas soluções extratoras descritas no item 5.4. Para realizar o procedimento de extração convencional foram pesados 10 g de solo (TFSA) e colocados em frasco plástico de 150 mL e em seguida foram adicionados 100 mL da solução extratora. Os frascos plásticos foram agitados em agitador horizontal a 240 rpm pelo período de 1 hora. Esperou-se decantar por 15 minutos e, posteriormente, filtrou-se a suspensão em papel filtro quantitativo. Após esse procedimento a solução permaneceu em repouso por uma noite (período maior que 12 horas), para posteriormente ser submetida à determinação dos teores de Si.

#### **5.3.2 Extração pelo método do forno de micro-ondas**

##### **5.3.2.1 Procedimento para a calibração do forno de micro-ondas**

###### **a) Calibração do micro-ondas**

A calibração do forno de micro-ondas é importante para conhecer a potência do equipamento, pois se for diferente das especificadas no método, os tempos de aquecimento recomendados podem não se aplicar. Normalmente, os fornos de micro-ondas têm sua potência reduzida com o uso, necessitando de uma avaliação periódica da potência.

**b) Material utilizado**

- Forno de micro-ondas;
- Balança analítica;
- Dessecador com placa de porcelana e sílica gel com indicador de umidade;
- Béqueres de polietileno ou polipropileno, com capacidade para 250 mL e 1,0 L;
- Balão volumétrico, com capacidade de 1,0 L;
- Termômetro.

**c) Método utilizado**

A calibração do forno de micro-ondas é importante, pois possibilita verificar a reprodutibilidade de aquecimento do forno e também conhecer o valor da temperatura e de potência real de trabalho (em geral a potência nominal máxima fornecida pelos fabricantes de fornos domésticos é de 700 W). A calibração do forno de micro-ondas deve ser feita de acordo com as etapas descritas a seguir (SILVA; SOUZA, 2000):

- 1) Equilibrar um grande volume de água destilada à temperatura ambiente ( $23 \pm 2$  °C).
- 2) Pesar 1 kg de água (1.000,0 g) em um frasco ou béquer de fluorcarbono (polipropileno ou policarbonato), ou algum outro material que não absorva significativamente energia de micro-ondas (vidros absorvem as micro-ondas e não são recomendados). Pode-se usar a medida de 1,0 L de água em balão volumétrico.
- 3) Medir a temperatura inicial da água ( $T_i$ ), que deve ser de  $23 \pm 2$  °C, com precisão de  $\pm 0,05$  °C.
- 4) Colocar o béquer, coberto, para aquecer no prato do forno de micro-ondas durante 2 min (120 s) à potência indicada como máxima (100%).
- 5) Remover o béquer e agitar a água vigorosamente. Medir a temperatura ( $T_f$ ) dentro de no máximo 30 segundos após terminado o aquecimento, com precisão de  $\pm 0,05$  °C.
- 6) Substituir a água aquecida por outra à temperatura ambiente.
- 7) Repetir as etapas 2, 3, 4, 5 e 6 para 80, 60, 40 e 20% de potência.
- 8) Devem ser realizadas três medidas para cada potência.
- 9) Calcular a potência da unidade de micro-ondas de acordo com a equação 1:

$$P = K.C_p.m.T.t \quad (1)$$

Onde:

P = potência aparente absorvida pela amostra em watts (W ou  $\text{joule sec}^{-1}$ )

K = fator de conversão:  $\text{cal/s/W}$  (4,184  $\text{W.s/cal}$ )

$C_p$  = capacidade calorífica, capacidade térmica ou calor específico (1,00 cal/g.°C) da água

$m$  = massa da amostra de água, em gramas (g)

$T$  = temperatura final menos temperatura inicial (°C)

$t$  = tempo em segundos (s)

Com o emprego das condições experimentais descritas, 2 min e 1 kg de água destilada (capacidade calorífica a 25°C = 0,9997 cal g<sup>-1</sup> °C<sup>-1</sup>), a equação de calibração pode ser simplificada para: **P = 34,86 W**. Essa equação deve ser avaliada periodicamente. Caso mudança significativa seja detectada ( $\pm 10$  W), a calibração deve ser refeita.

**NOTA:** A tensão nominal da rede elétrica não deve apresentar variação superior a  $\pm 2$  V, para que a calibração seja correta. Estabilizadores devem ser utilizados caso haja instabilidade na rede elétrica.

No presente estudo, após o procedimento de calibração os resultados indicaram que houve calibração adequada do aparelho, cuja equação gerada foi a seguinte:  $P$  (watts) = 5,755 (% potência) + 50,300  $R^2 = 0,9963$ .

### 5.3.2.2 Calibração do forno de micro-ondas para extração de Si disponível no solo

Os testes foram feitos na potência máxima (potência máxima de 10) e na potência intermediária (potência média de 5) do forno de micro-ondas doméstico de 35 litros. Os cinco extratores estudados (cloreto de cálcio, água, cloreto de potássio, tampão de acetato de sódio a pH 4,0 e ácido acético) foram usados no procedimento de extração de Si do solo pelo método do forno de micro-ondas. O teor de Si da amostra padrão de solo para a realização dos testes foi de 10 mg kg<sup>-1</sup> de Si, teor este determinado de acordo com o método convencional e o extrator padrão proposto por Korndörfer et al. (2004).

Foi elaborado um suporte para 14 frascos de polipropileno de capacidade 100 mL com tampa, conforme apresentado na Figura 1. As tampas dos frascos foram furadas no centro para que ocorresse a liberação de vapores no momento da ebulição, de modo a evitar danos na extração do silício. Foram realizados vários testes preliminares para se definir a potência do aparelho e o tempo de aquecimento a ser utilizado no processo de extração. Com base nos testes preliminares foi definida que a extração deveria ser feita na potência máxima durante os primeiros 4 minutos e na potência média por mais 5 minutos finais. Vale destacar que essa calibração foi feita para 14

amostras dispostas no suporte apresentado na Figura 1. Assim, quando não houve número de amostras suficientes para a realização deste procedimento, o suporte foi preenchido com frascos contendo apenas a solução extratora.



**Figura 1.** Suporte para 14 frascos de material transparente ao micro-ondas e frasco plástico de polietileno ou polipropileno com capacidade 100 mL.

#### **a) Procedimento de extração**

O procedimento de extração de Si do solo pelo método do micro-ondas foi feito da mesma forma para todos os extratores de Si estudados. Em frasco de polipropileno com capacidade 100 mL, foram colocados 5 g de solo (TFSA) e 50 mL do extrator a ser analisado, em seguida os frascos foram tampados com tampas furadas no centro. Os frascos foram colocados no suporte para 14 amostras (frascos) e o suporte foi levado ao forno de micro-ondas, onde iniciou-se a operação de extração do Si. Nos primeiros 4 minutos foi utilizada a potência máxima do forno de micro-ondas e nos 5 minutos restantes foi utilizada a potência média do micro-ondas. Após esse procedimento, o suporte contendo os frascos foi retirado do forno de micro-ondas e as amostras permaneceram em repouso por um período de 12 horas. No dia seguinte as soluções de cada amostra foram filtradas em papel de filtro quantitativo, para posteriormente serem submetidas à determinação dos teores de Si.

#### **5.4 Extratores utilizados para a extração de Si do solo**

Foram utilizados alguns extratores que são empregados para a extração de Si do solo em alguns países, como é o caso do tampão de acetato de sódio a pH

4,0, comumente utilizado no Japão (IMAZUMI; YOSHIDA, 1958), ácido acético 0,5 mol L<sup>-1</sup> (SNYDER, 2001) utilizado nos Estados Unidos e o CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup> (KORNDÖRFER et al., 2004), utilizado na Austrália e no Brasil.

Além desses já citados, foram selecionados outros extratores usados frequentemente para extração de nutrientes do solo, como é o caso do cloreto de potássio, usado na extração de cálcio e magnésio (CANTARELLA et al., 2001) e a água usada na extração de silício do solo por Rajj e Camargo (1973).

O preparo das soluções extratoras seguiu os procedimentos descritos a seguir:

- a) **Solução de cloreto de cálcio (0,01 Mol L<sup>-1</sup>):** adicionou-se 1,47 g de cloreto de cálcio p.a (CaCl<sub>2</sub>.2 H<sub>2</sub>O), em balão de 1.000 mL e completou-se com água destilada.
- b) **Água destilada:** foi utilizada água destilada.
- c) **Solução de cloreto de potássio p.a. (0,01 Mol L<sup>-1</sup>):** Foram dissolvidos 0,7456 g do sal em água, completando o volume para 1.000 mL em balão volumétrico.
- d) **Solução Tampão de acetato de sódio a pH 4.0:** Pesou-se 2,95 g de acetato de sódio, os quais foram dissolvidos em aproximadamente 500 mL de água destilada, e transferido para balão volumétrico de 1.000 mL. Em seguida adicionou-se ao balão mais 9,8 mL de ácido acético concentrado, completando o volume do balão com água destilada.
- e) **Ácido acético (0,5 Mol L<sup>-1</sup>):** Em balão volumétrico de 1.000 mL adicionou-se 28,68 mL de ácido acético e completou-se o volume do balão com água destilada.

O preparo dos reagentes para a quantificação do Si extraído pelos extratores utilizados seguiu os procedimentos descritos a seguir:

- a) **Solução padrão de Si (20 mg L<sup>-1</sup>):** adicionou-se 4 mL de uma solução padrão com 1.000 mg L<sup>-1</sup> de Si em balão volumétrico de 200 mL e completou-se com água destilada.
- b) **Solução sulfo-molíbica (75 g L<sup>-1</sup>):** dissolveram-se 7,5 g de molibdato de amônio - (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O - em 75 mL de água destilada. Adicionou-se 10 mL de ácido sulfúrico 18 N (500 g L<sup>-1</sup>). Transferiu-se a solução para balão de 100 mL e completou-se com água destilada.
- c) **Solução de ácido tartárico (200 g L<sup>-1</sup>):** dissolveram-se 20 g de ácido tartárico em 50 mL de água destilada. Transferiu-se a solução para balão de 100 mL e completou-se com água destilada.
- d) **Solução de ácido ascórbico (3 g L<sup>-1</sup>):** dissolveram-se 0,3 g de ácido ascórbico (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>) p.a. em 50 mL de água destilada. Transferiu-se a solução para balão de 100 mL e

completou-se com água destilada. Este reagente foi preparado no mesmo dia da sua utilização.

### **5.5 Determinação quantitativa do Si extraído**

Independente do método e do extrator utilizado, a determinação do Si extraído foi realizado de acordo com o procedimento descrito a seguir (KORNDÖRFER et al., 2004). Pipetou-se uma alíquota de 10 mL do extrato filtrado de cada amostra de solo e colocou-se em um becker de 50 mL. Na curva padrão de calibração foram usadas as concentrações de 0, 0,4, 1,0 e 2,0 mg L<sup>-1</sup> de Si. Em balão volumétrico de 100 ml foram pipetados 0, 2, 5 e 10 mL da solução padrão de 20 mg L<sup>-1</sup> de Si, e completou-se o volume dos balões com água destilada. Uma alíquota de 10 mL de cada padrão foi retirada e colocada em um becker de 50 mL. Acrescentou-se aos volumes dos padrões e das amostras, 1 mL da solução sulfo-molibdica (H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>- ácido orto-silícico, forma mais simples e solúvel de Si que reage com o molibdato desenvolvendo a cor amarela). Decorridos 10 minutos, acrescentou-se 2 mL da solução de ácido tartárico 200 mg L<sup>-1</sup> (utilizado para complexar o P da solução). Após 5 minutos, adicionou-se 10 mL da solução de ácido ascórbico (a redução do Si transforma o complexo amarelo para a cor azul). Depois de 1 hora, fez-se a leitura em espectrofotômetro no comprimento de onda de 660 nm

Os teores de Si no solo foram obtidos com uso de equação linear, multiplicando-se os resultados pelo fator de diluição 10, que representa a relação solução extratora/solo. Esse fator foi utilizado para os demais métodos.

## **5.6 Avaliações**

### **5.6.1 Determinação dos teores de Si nos solos**

Os teores de Si nos solos foram obtidos de acordo com os itens 5.3, 5.4 e 5.5.

### **5.6.2 Determinação dos teores de óxidos de Fe e Al**

Os teores de óxidos de ferro e alumínio do solo foram obtidos de acordo com as metodologias propostas por Jackson (1958), Mehra e Jackson (1960), Kilmer (1965), Holmgren (1967) e determinados no Inductively Coupled Plasma (ICP),

nos comprimentos de onda (nm) de 396.152 e 239.562 para alumínio e ferro, respectivamente.

### **5.6.3 Acúmulo de Si nas plantas e produtividade de colmos da cana-de-açúcar**

Para determinar o acúmulo de Si e a produtividade de colmos foram coletadas 40 plantas (colmos + folhas) de cana-de-açúcar em cada área onde foram realizadas as amostragens de solo. Também foi determinada a densidade de plantas (plantas ha<sup>-1</sup>) nas áreas amostradas. As plantas amostradas foram pesadas (peso fresco) e com os dados de densidade de plantas foi estimada a produtividade de colmos (t ha<sup>-1</sup>). Em seguida as amostras foram secas em estufa de circulação forçada à temperatura de 60 °C até atingir massa constante, pesadas e os dados de matéria seca convertidos para kg ha<sup>-1</sup>. As amostras secas foram moídas e neste material foram determinados os teores de Si (KORNDÖRFER et al., 2004). Com os dados de matéria seca (kg ha<sup>-1</sup>) e teor de Si foram estimadas as quantidades de Si acumuladas pelas plantas de cana-de-açúcar (kg ha<sup>-1</sup>).

### **5.7 Análises estatísticas**

Os teores de Si do solo obtidos pelos métodos e extratores de Si foram comparados pelo teste t (DMS) ao nível de 5% de probabilidade. As variáveis teores de argila, teores de óxidos de Fe e Al, quantidades de Si acumuladas na planta e produtividade de colmos da cultura da cana-de-açúcar foram correlacionadas com os teores de Si do solo, obtidos pelos métodos e extratores químicos utilizados, obtendo-se as curvas de correlação e os coeficientes de determinação (r).

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 Teores de argila, óxidos de Fe e Al, produtividade e extração de Si pela cana-de-açúcar

Na tabela 3 estão contidos os resultados de teores médios de argila e óxidos de Fe e de Al, bem como a produtividade de colmos e as quantidades de Si acumuladas pelas plantas de cana-de-açúcar para cada classe de textura, ou seja, para os solos de textura argilosa, média e arenosa. Verifica-se que nos solos argilosos os teores de argila do solo foram em média de 48%, enquanto que nos solos de textura média e arenosa os teores médios de argila foram de 21% e 11%, respectivamente, ou seja, por volta de 2,3 e 4,4 vezes menores que os obtidos nos solos argilosos.

**Tabela 3.** Teores de argila, óxidos de Fe e óxidos de Al na camada de 0,0-0,40 m, produtividade de colmos e quantidade de Si acumulada nas plantas cana-de-açúcar, em solos de textura argilosa, média e arenosa.

Textura dos solos	Teor de argila	Teor de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Teor de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Produtividade de colmos	Si acumulado na planta
	%	g kg <sup>-1</sup>	g kg <sup>-1</sup>	t ha <sup>-1</sup>	kg ha <sup>-1</sup>
Argilosa <sup>(1)</sup>	48	36	2,4	82	197
Média <sup>(2)</sup>	21	12	0,8	121	307
Arenosa <sup>(3)</sup>	11	9	0,5	112	256

<sup>(1)</sup>média das áreas 7 a 9, <sup>(2)</sup>média das áreas 4 a 6, <sup>(3)</sup>média das áreas 1 a 3.

Nos solos argilosos os teores de óxidos de Fe foram em média de 36 g kg<sup>-1</sup>, mas nos solos de textura média e arenosa os teores desses óxidos foram cerca 3 e 4 vezes menores que os dos solos argilosos, respectivamente (Tabela 3). Os solos argilosos



também apresentaram os maiores teores de óxidos de Al, os quais foram de  $2,4 \text{ g kg}^{-1}$ , ou seja, 3 vezes maiores que os dos solos de textura média e 4,8 vezes maiores que os dos solos arenosos.

Com relação à produtividade de colmos, observa-se que as maiores produtividades foram constatadas nos solos de textura média, seguidos pelos solos de textura arenosa e argilosa, respectivamente (Tabela 3). As quantidades de Si acumuladas pelas plantas de cana-de-açúcar seguiram o mesmo comportamento observado para a produtividade de colmos, ou seja, com maiores valores de acúmulo de Si ocorrendo nos solos de textura média, arenosa e argilosa, respectivamente. Em média as quantidades de Si acumuladas pelas plantas de cana-de-açúcar foram de 307, 256 e  $197 \text{ kg ha}^{-1}$ , para os solos de textura média, arenosa e argilosa, respectivamente.

## 6.2 Teores de Si nos solos

Os teores de Si nos solos foram influenciados pelos fatores isolados e pela interação entre eles ( $p \leq 0,001$ ). De maneira geral, independente da textura do solo observou-se que exceto para os extratores cloreto de potássio e tampão de acetato de sódio a pH 4,0, a extração pelo método do micro-ondas proporcionou teores de Si no solo maiores que os obtidos com a extração pelo método convencional (Tabela 4).

Para os solos de textura argilosa, verificou-se que independente do método de extração utilizado, os maiores teores de Si no solo foram obtidos quando se utilizou o extrator ácido acético, seguido do tampão de acetato de sódio a pH 4,0 (Tabela 4). Observa-se que nos dois métodos de extração utilizados, os teores de Si no solo foram menores quando a extração foi realizada com os extratores cloreto de cálcio, água e cloreto de potássio, entretanto, a extração de Si com água pelo método do micro-ondas proporcionou teores de Si similares aos obtidos com o tampão de acetato de sódio a pH 4,0, utilizando o mesmo método de extração.

**Tabela 4.** Teores de silício ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) em solos de textura argilosa, média e arenosa, utilizando dois métodos de extração e diferentes extratores químicos.

Métodos de extração	$\text{CaCl}_2$	Água	KCl	Tampão de acetato de sódio a pH 4,0	Ácido acético
Textura argilosa <sup>(1)</sup>					
Micro-ondas	27,6aC	33,9aBC	19,5aC	43,5aB	147,8aA
Convencional	9,9bC	13,6bC	9,5aC	34,1aB	50,1bA
Textura média <sup>(2)</sup>					
Micro-ondas	23,3aB	26,9aB	14,1aC	21,7aB	58,6aA
Convencional	7,5bC	11,2bBC	6,9bC	14,4bB	28,8bA
Textura arenosa <sup>(3)</sup>					
Micro-ondas	15,8aC	24,0aB	16,0aC	14,6aC	54,2aA
Convencional	5,2bC	10,5bB	5,2bC	11,0aB	20,2bA

Médias seguidas de letras distintas minúscula na coluna (método de extração) e maiúscula na linha (extratores de Si) diferem entre si pelo teste t (DMS) a 5% de probabilidade. <sup>(1)</sup>média das áreas 7 a 9, <sup>(2)</sup>média das áreas 4 a 6, <sup>(3)</sup>média das áreas 1 a 3.

Nos solos de textura média, a extração de Si foi maior quando se utilizou o extrator ácido acético tanto no método convencional como no método do micro-ondas (Tabela 4). No método convencional, a extração de Si com os extratores água e tampão de acetato de sódio a pH 4,0 proporcionou teores intermediários de Si, enquanto os menores teores de Si foram obtidos com os extratores cloreto de cálcio e de potássio. No método do micro-ondas, a extração de Si do solo com os extratores cloreto de cálcio, água e tampão de acetato de sódio a pH 4,0 não diferiram e proporcionaram teores maiores que os obtidos com o extrator cloreto de potássio.

Nos solos de textura arenosa, os maiores teores de Si no solo ocorreram quando se utilizou o extrator ácido acético, independente do método de extração empregado (Tabela 4). No método convencional a extração de Si com os extratores água e tampão de acetato de sódio a pH 4,0 proporcionaram teores de Si similares e maiores que os obtidos com os extratores cloreto de cálcio e de potássio. No método do micro-ondas, os teores de Si do solo extraídos com o extrator água foram maiores que aqueles obtidos com os demais extratores que apresentaram teores semelhantes de Si.

Os maiores teores de Si no solo foram obtidos com o uso do extrator ácido acético, seguido do tampão de acetato de sódio a pH 4,0 e da água (Tabela 4). Porém, pelo método do micro-ondas os extratores ácido acético e água mais que dobraram a capacidade de extração de Si do solo, em comparação ao método de extração

convencional, enquanto que com o uso do extrator tampão de acetato de sódio a pH 4,0, os teores de Si extraídos pelo método do micro-ondas foram em média de 1,3 a 1,5 vezes maiores que os obtidos pelo método convencional.

Os maiores teores de Si no solo, obtidos com o extrator ácido acético, ocorreu porque este extrator consegue extrair Si de formas que não estão prontamente disponíveis às plantas, principalmente em solos de textura argilosa, onde normalmente os teores de óxido de ferro e de alumínio são elevados (Tabelas 2 e 3). O maior poder de extração do ácido acético pode ser explicado pelo pH (1,0-2,0) necessário para a formação do complexo sílico-molibdico na determinação do Si pelo método azul de molibdênio (HALLMARK, et al., 1982). Além disso, observa-se que a capacidade de extração dessas formas de Si não disponíveis por esse extrator é aumentada quando a extração é feita pelo método do forno de micro-ondas, principalmente nos solos de textura argilosa (Tabela 4).

Os extratores tampão de acetato de sódio a pH 4,0 e água extraíram menos Si do solo que o ácido acético, mas apresentaram características similares, ou seja, com extração de quantidades relativamente maiores que a dos demais extratores, em ambos os métodos de extração, embora o uso do forno de micro-ondas mais que dobrou a extração de Si pela água, enquanto a extração de Si pelo tampão de acetato de sódio a pH 4,0 aumentou em proporções menores (Tabela 4). Mckeague e Cline (1963), estudando o efeito da temperatura sobre a adsorção de sílica, observaram que aumentando a temperatura ocorreu menor adsorção de sílica pela fase sólida. Esses autores concluíram que isso ocorreu devido ao aumento na dissolução de sílica das amostras de solo com o uso de temperaturas mais elevadas. Aumentos na temperatura causados por modificações no método de extração de Si do solo proporcionaram incrementos nos teores de Si determinados (XU et al., 2001).

Os extratores  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{KCl}$ , considerados extratores salinos, foram menos eficientes na extração de Si do solo, apesar de conseguirem extrair mais Si do solo quando foram utilizados com o método de extração com o forno de micro-ondas (Tabela 4), demonstrando que o uso de temperaturas mais elevadas aumenta na dissolução de sílica do solo (MCKEAGUE; CLINE, 1963).

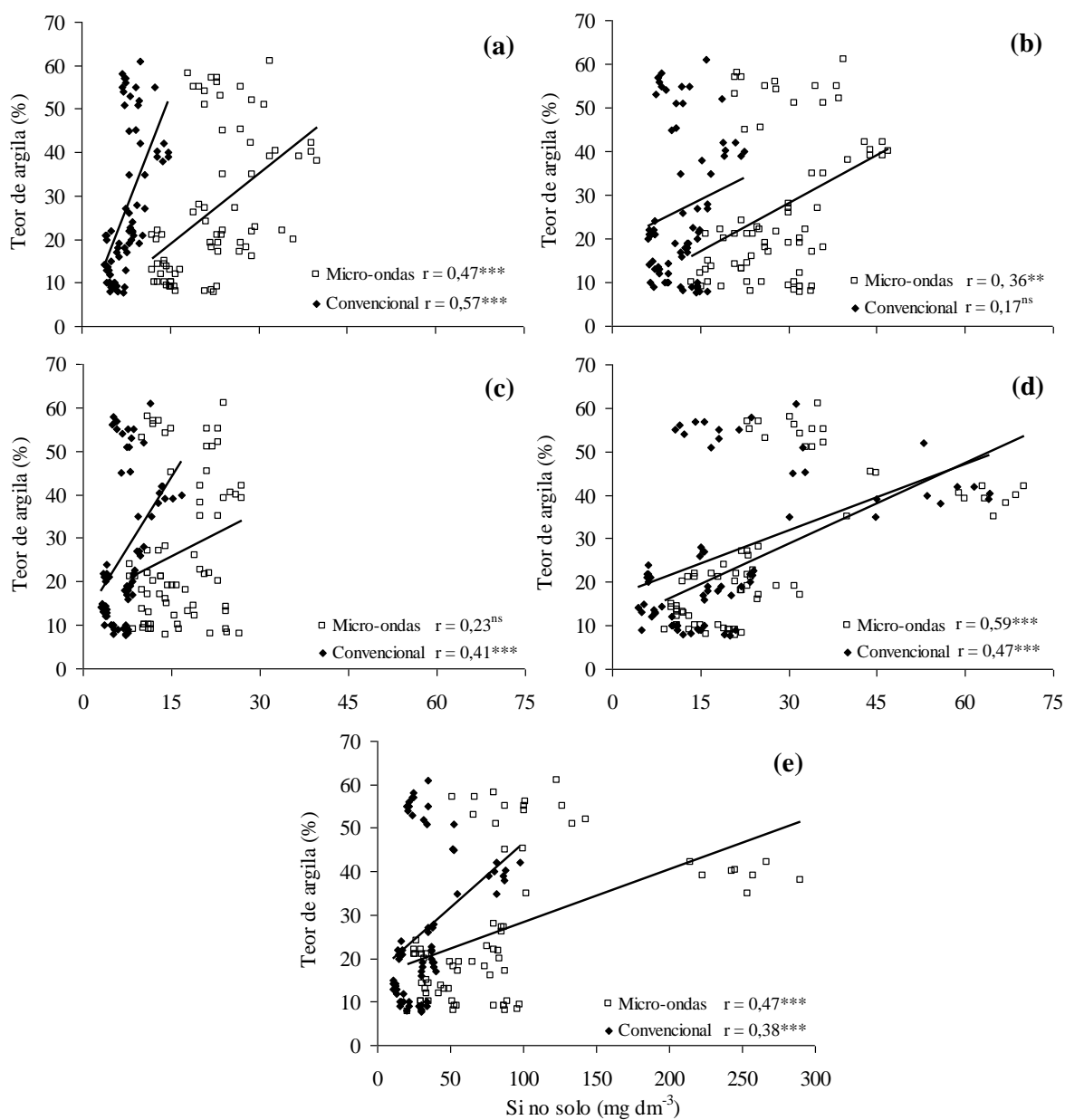
Analisando as diferentes texturas dos solos, observa-se que independente do método de extração ou do extrator utilizado, os teores de silício solúvel foram superiores nos solos de textura argilosa, seguidos daqueles com textura média e de

textura arenosa (Tabela 4), fato que está de acordo com os resultados de Freitas et al. (1977).

### 6.3 Teores de Si x teores de argila do solo

A análise de correlação dos teores de Si com os teores de argila dos solos foi realizada com os dados agrupados de todas as áreas, ou seja, dos solos de textura argilosa, média e arenosa (Figura 2). Observa-se que não houve correlação entre os teores de Si e os teores de argila, quando o Si foi extraído pelo método convencional utilizando o extrator água, e quando utilizou-se o micro-ondas com o extrator cloreto de potássio. Nas demais situações verificou-se que houve correlação positiva e significativa entre os teores de Si do solo e os teores de argila, com destaque para o método do micro-ondas utilizando o extrator tampão de acetato de sódio a pH 4,0 ( $r = 0,59^{***}$ ) (Figura 2). Raij e Camargo (1973) também observaram relação entre textura e silício solúvel em estudo com extratores como  $\text{CaCl}_2$  (0,01 e 0,0025 mol  $\text{L}^{-1}$ ) e água. Freitas et al. (1977) relataram haver certa correlação entre silício solúvel e os teores de argila dos horizontes de um mesmo perfil do solo.

A extração de Si pelo método convencional com o extrator cloreto de cálcio também resultou em um dos maiores coeficientes de correlação ( $r = 0,57^{***}$ ), o qual foi inferior apenas ao do método do micro-ondas com o extrator tampão de acetato de sódio a pH 4,0 (Figura 2). O método do micro-ondas, utilizando os extratores cloreto de cálcio e ácido acético, e o método convencional, com o uso do extrator tampão de acetato de sódio a pH 4,0, apresentaram o mesmo valor de coeficiente de correlação ( $r = 0,47^{***}$ ). Para os extratores água e cloreto de potássio, verificou-se que, independente do método de extração, os valores dos coeficientes de correlação entre os teores de Si do solo e os teores de argila foram bem menores (Figura 2). Esses resultados indicam que o grau de relação entre essas variáveis é menor quando o Si do solo é extraído com o uso de água ou solução de cloreto de potássio, tanto pelo método convencional como pelo método do micro-ondas.



**Figura 2.** Correlação entre os teores de Si no solo e os teores de argila, em solos de textura argilosa, média e arenosa, utilizando dois métodos de extração de Si e os extratores cloreto de cálcio (a), água (b), cloreto de potássio (c), tampão de acetato de sódio a pH 4,0 (d) e ácido acético (e). <sup>ns</sup>, \*\* e \*\*\* são: não significativo e significativo a 1% e 0,1% de probabilidade pelo teste t.

A análise de correlação, para as diferentes texturas de solo (Figura 3), demonstrou que nos solos de textura argilosa os teores de Si se correlacionaram negativamente com os teores de argila do solo, independente do método de extração e do extrator utilizados (Figura 3).

Os maiores valores de coeficiente de correlação entre os teores de Si e de argila foram obtidos com o uso do extrator ácido acético no método convencional ( $r = 0,88^{***}$ ), seguido do tampão de acetato de sódio a pH 4,0 no método do micro-ondas ( $r = 0,85^{***}$ ), ácido acético no método do micro-ondas ( $r = 0,76^{***}$ ), tampão de acetato de sódio a pH 4,0 no método convencional ( $r = 0,73^{***}$ ), cloreto de potássio no método convencional ( $r = 0,71^{***}$ ) e água no método convencional ( $r = 0,63^{***}$ ). A extração com cloreto de cálcio resultou nos mesmos valores de coeficiente de correlação ( $r = 0,61^{***}$ ) entre os teores de Si e de argila do solo, tanto para o método convencional como para o método do micro-ondas (Figura 3).

Nos solos de textura média, não houve correlação entre os teores de Si do solo e o teores de argila (Figura 4), enquanto nos solos de textura arenosa exceto para a extração de Si do solo pelo método do micro-ondas, utilizando o extrator cloreto de potássio (Figura 5). Nos solos arenosos, a extração de Si pelo método convencional, utilizando o extrator cloreto de potássio, proporcionou maiores valores de correlação entre os teores de Si e de argila do solo ( $r = 0,81^{***}$ ), seguidos pelo extrator ácido acético ( $r = 0,78^{***}$ ), tampão de acetato de sódio a pH 4,0 ( $r = 0,75^{***}$ ) e da água ( $r = 0,73^{***}$ ), e no método do micro-ondas, pelo tampão de acetato de sódio a pH 4,0 ( $r = 0,72^{***}$ ). No caso da extração com cloreto de cálcio, por ambos os métodos, e da extração com água e ácido acético, pelo método do micro-ondas, observa-se que os valores dos coeficientes de correlação entre os teores de Si e de argila do solo ficaram próximos de 0,50 (Figura 5).

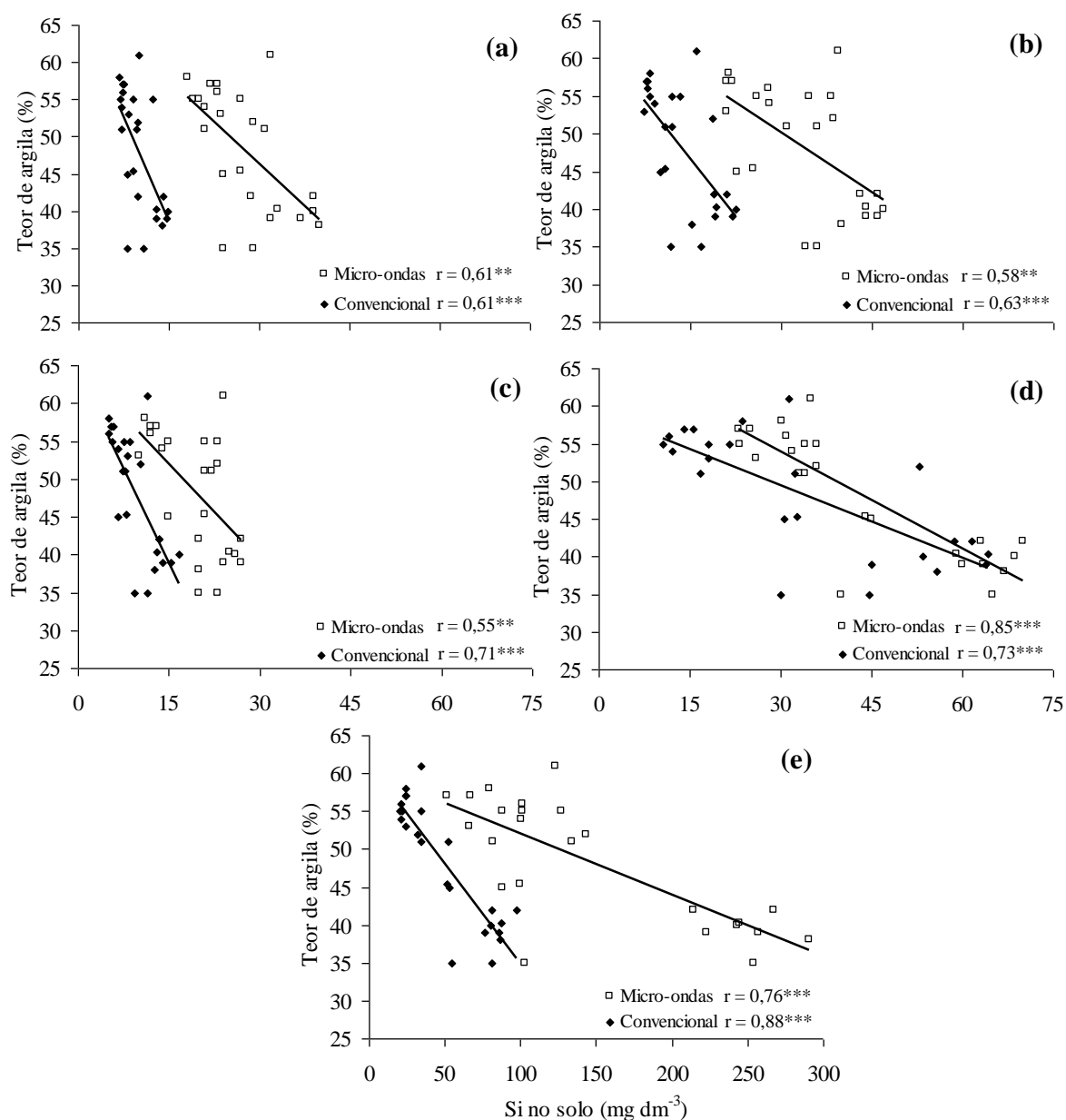
Nota-se que a análise entre os teores de Si e de argila do solo indicou correlação positiva e significativa apenas quando analisou-se em conjunto todos os solos (textura argilosa, média e arenosa) (Figura 2). Porém, quando a análise foi feita para cada textura separadamente, constatou-se a ausência de correlação entre essas variáveis nos solos de textura média (Figura 4) e correlação negativa para os solos de textura argilosa e arenosa (Figuras 3 e 5). Freitas et al. (1977) em estudo realizado em quatro tipos de solos (Neossolo Regolítico, Argissolo, Latossolo Vermelho e Nitossolo Vermelho) também verificaram ausência de correlação entre os teores de Si disponível e os teores de argila para a maioria dos solos, mas no Nitossolo Vermelho os teores de Si se correlacionaram negativamente com os teores de argila do solo.

Esse comportamento ocorre porque os teores de silício solúvel devem ser associados ao tipo de solo e não somente ao teor de argila, uma vez que existem diferenças mineralógicas entre os solos, podendo haver disponibilização de teores do

elemento não explicados apenas pelo teor de argila do solo (CAMARGO et al., 2005). Os solos de textura média e arenosa, utilizados neste estudo, são todos Argissolos, ou seja, solos mais jovens e que apresentam o horizonte B textural. Nesses solos, o horizonte superficial A, apresenta teores de óxidos de Fe e de Al e teores de argila menores, sendo que os teores de argila foram cerca de 2,3 (textura média) e 4,4 (textura arenosa) vezes menores que os teores de argila dos solos argilosos (Tabelas 2 e 3).

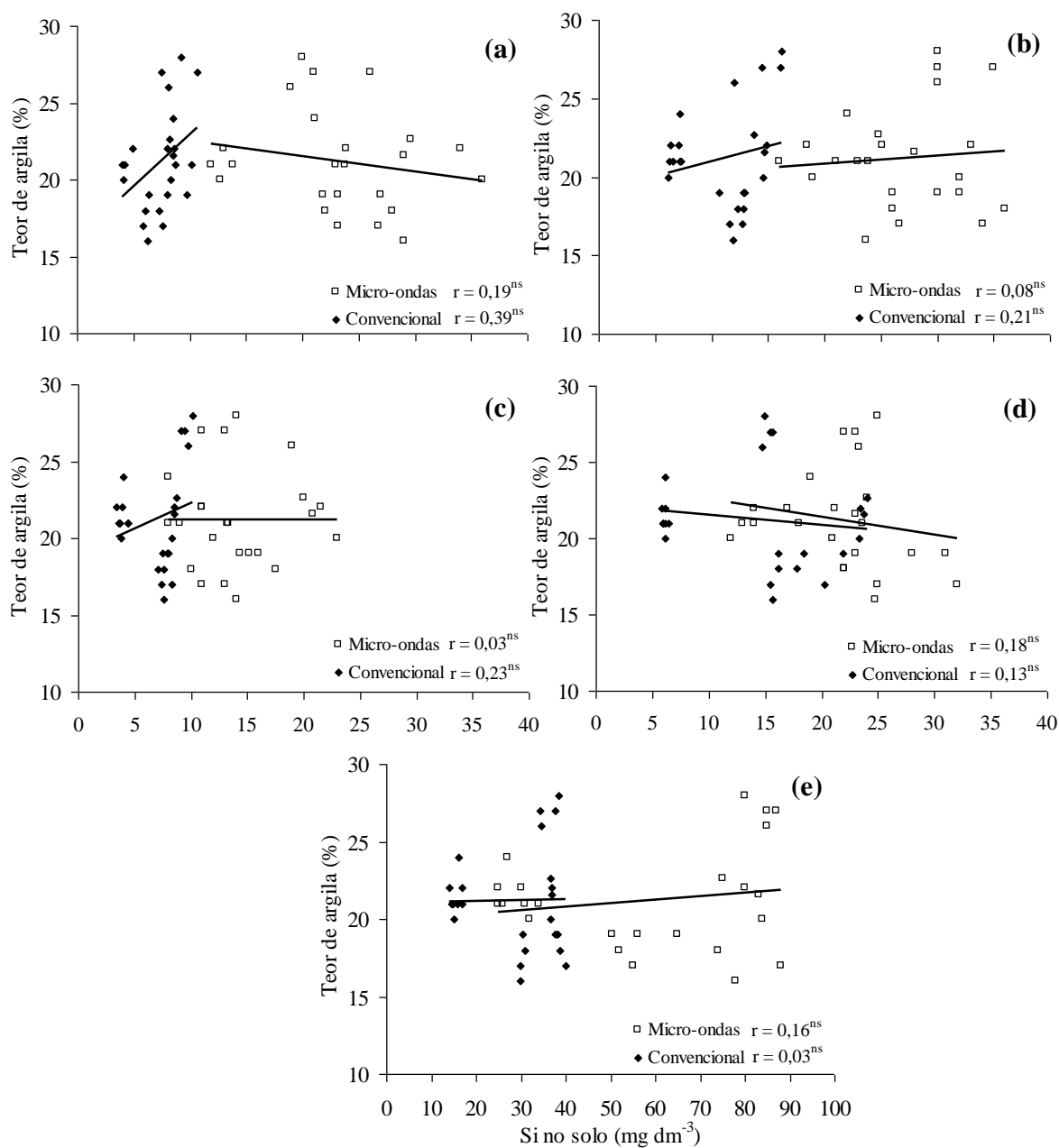
Dois dos três solos argilosos avaliados neste estudo são Latossolos, isto é, solos mais intemperizados, com maiores teores de óxidos de Fe e Al e com elevados teores de argila (em média de 48%) (Tabelas 2 e 3). No entanto, observa-se que os solos de textura média e arenosa com teores relativamente baixos de argila apresentaram teores de Si disponível menores, mas bem próximos àqueles dos solos argilosos (Tabelas 2, 3 e 4). Isso demonstra que os solos de textura média e arenosa apresentaram teores relativamente elevados de Si solúvel, apesar de não serem aqueles com maiores teores de argila, mas sim mais jovens (MELO et al., 2003) e com mineralogia mais rica em bases e minerais 1:1 como caulinita, que podem liberar Si para a solução do solo (CAMARGO et al., 2005).

Ao contrário desta constatação, dois dos solos argilosos são Latossolos, mais intemperizados, com maiores teores de óxidos de Fe e Al (Tabelas 2 e 3), menor reserva de silício e, conseqüentemente, teores solúveis não tão elevados desse elemento. Embora com altos teores de argila, os teores de Si foram maiores que os dos solos de textura média e arenosa (Tabela 4). Ou seja, nesses solos de textura argilosa altamente intemperizados, a maior parte do Si disponível está adsorvido principalmente aos óxidos de Fe e Al (TOKURA et al., 2007).

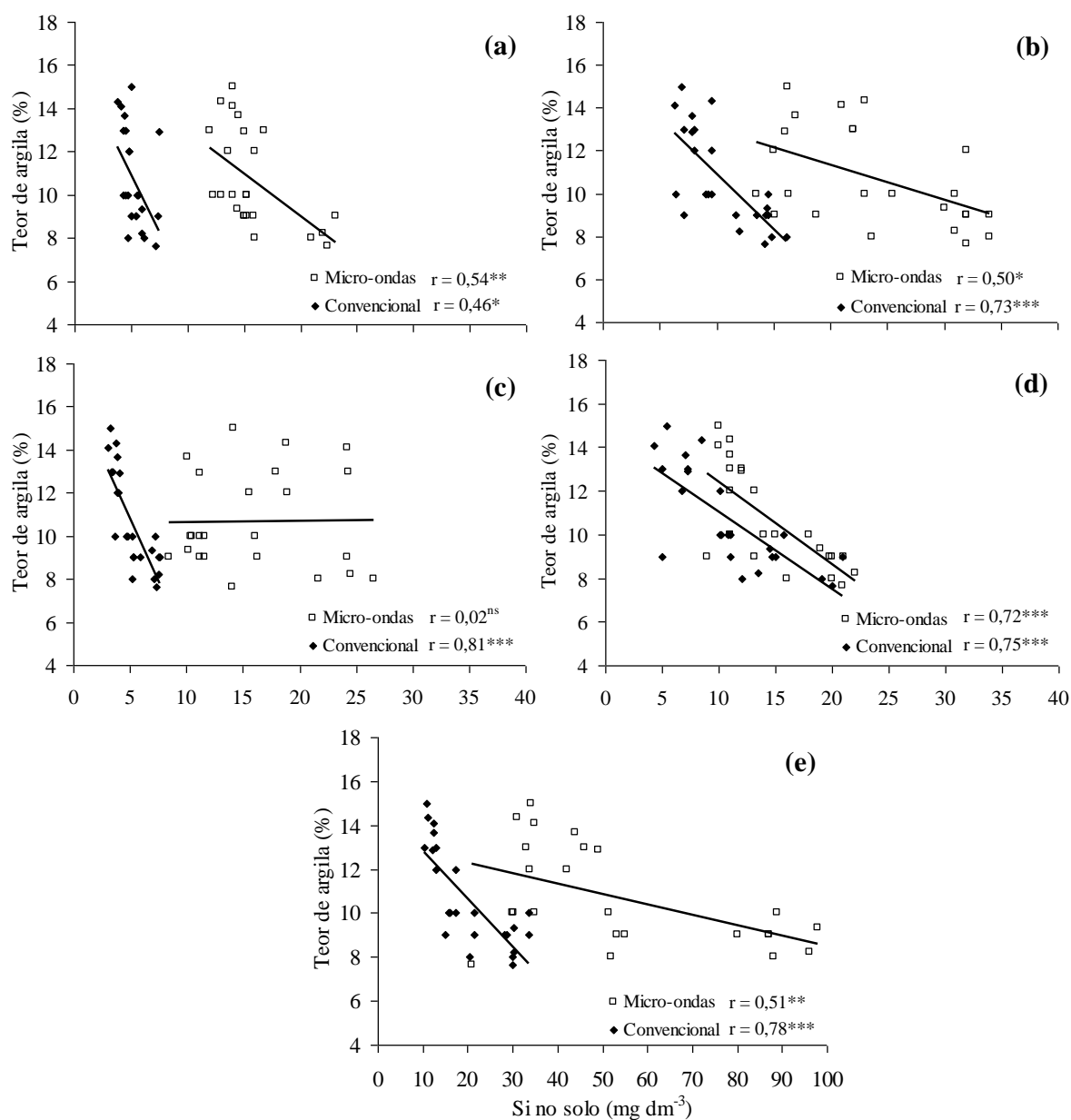


**Figura 3.** Correlação entre os teores de Si no solo e os teores de argila, em solos de textura argilosa, utilizando dois métodos de extração de Si e os extratores cloreto de cálcio (a), água (b), cloreto de potássio (c), tampão de acetato de sódio a pH 4,0 (d) e ácido acético (e). \*\* e \*\*\* são: significativo a 1% e 0,1% de probabilidade pelo teste t.





**Figura 4.** Correlação entre os teores de Si no solo e os teores de argila, em solos de textura média, utilizando dois métodos de extração de Si e extratores cloreto de cálcio (a), água (b), cloreto de potássio (c), tampão de acetato de sódio a pH 4,0 (d) e ácido acético (e). <sup>ns</sup> é: não significativo pelo teste t.



**Figura 5.** Correlação entre os teores de Si no solo e os teores de argila, em solos de textura arenosa, utilizando dois métodos de extração de Si e os extratores cloreto de cálcio (a), água (b), cloreto de potássio (c), tampão de acetato de sódio a pH 4,0 (d) e ácido acético (e). <sup>ns</sup>, \*, \*\* e \*\*\* são: não significativo e significativo a 5%, 1% e 0,1% de probabilidade pelo teste t.

#### 6.4 Teores de Si x teores de óxidos de Fe

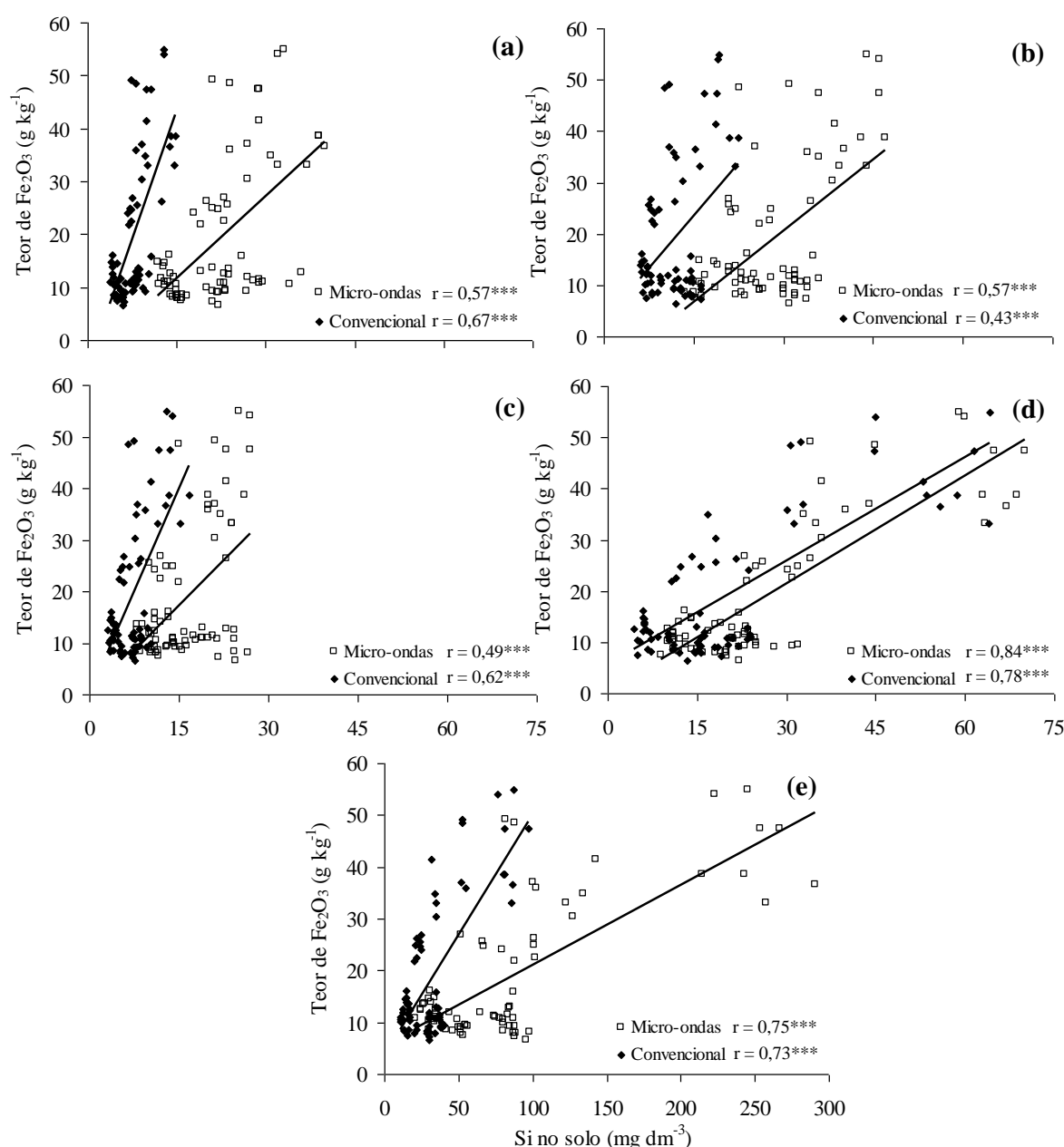
Analisando os resultados em conjunto das áreas de textura argilosa, média e arenosa, verificou-se que houve correlação positiva e significativa entre os teores de Si e os teores de óxidos de Fe para todos os extratores estudados em ambos os métodos

de extração empregados (Figura 6). Isso indica que solos com maior teores de óxidos de Fe apresentam maiores teores de Si disponível, pois observou-se que com o aumento nos teores de óxidos de Fe do solo houve aumento nos teores de Si disponível.

O extrator tampão de acetato de sódio a pH 4,0, proporcionou os maiores valores de coeficiente de correlação entre os teores de Si do solo e os teores de óxido de Fe (micro-ondas  $r = 0,84^{***}$ ; convencional  $r = 0,78^{***}$ ), sendo que quando este extrator foi utilizado com o método do micro-ondas observou-se melhor correlação do que com o método convencional (Figura 6).

O extrator ácido acético também proporcionou elevados valores de coeficiente de correlação, mas menores que os obtidos para o extrator tampão de acetato de sódio a pH 4,0. Porém, os dois extratores sempre extraíram mais Si do solo quando foram utilizados com o método do micro-ondas em relação ao método convencional (Tabela 4 e Figura 6). Para os outros três extratores houve correlação positiva e significativa entre os teores de Si do solo e os teores de óxidos de Fe, mas com valores de coeficiente de correlação menores que os obtidos com os extratores tampão de acetato de sódio a pH 4,0 e ácido acético.

Diferente do que foi observado para os extratores tampão de acetato de sódio a pH 4,0 e ácido acético, os coeficientes de correlação entre os teores de Si e os teores de óxidos de Fe para os extratores cloreto de cálcio e de potássio, no método de extração com micro-ondas não superou aquele o método convencional (Figura 6).



**Figura 6.** Correlação entre os teores de Si no solo e os teores de óxidos de Fe, em solos de textura argilosa, média e arenosa, utilizando dois métodos de extração de Si e os extratores cloreto de cálcio (a), água (b), cloreto de potássio (c), tampão de acetato de sódio a pH 4,0 (d) e ácido acético (e). \*\*\* é: significativo a 0,1% de probabilidade pelo teste t.

Analisando apenas os solos de textura argilosa, foi possível observar que houve correlação positiva e significativa entre os teores de Si e de óxidos de Fe, para todos os extratores e métodos de extração utilizados (Figura 7). Nos solos argilosos, os maiores valores de correlação entre os teores de Si e de óxidos de Fe foram

obtidos com os extratores ácido acético ( $r = 0,75^{***}$ ), tampão de acetato de sódio a pH 4,0 ( $r = 0,70^{***}$ ) e água ( $r = 0,61^{***}$ ), pelo método convencional, e cloreto de potássio ( $r = 0,68^{***}$ ) e tampão de acetato de sódio a pH 4,0 ( $r = 0,67^{***}$ ), pelo método do micro-ondas.

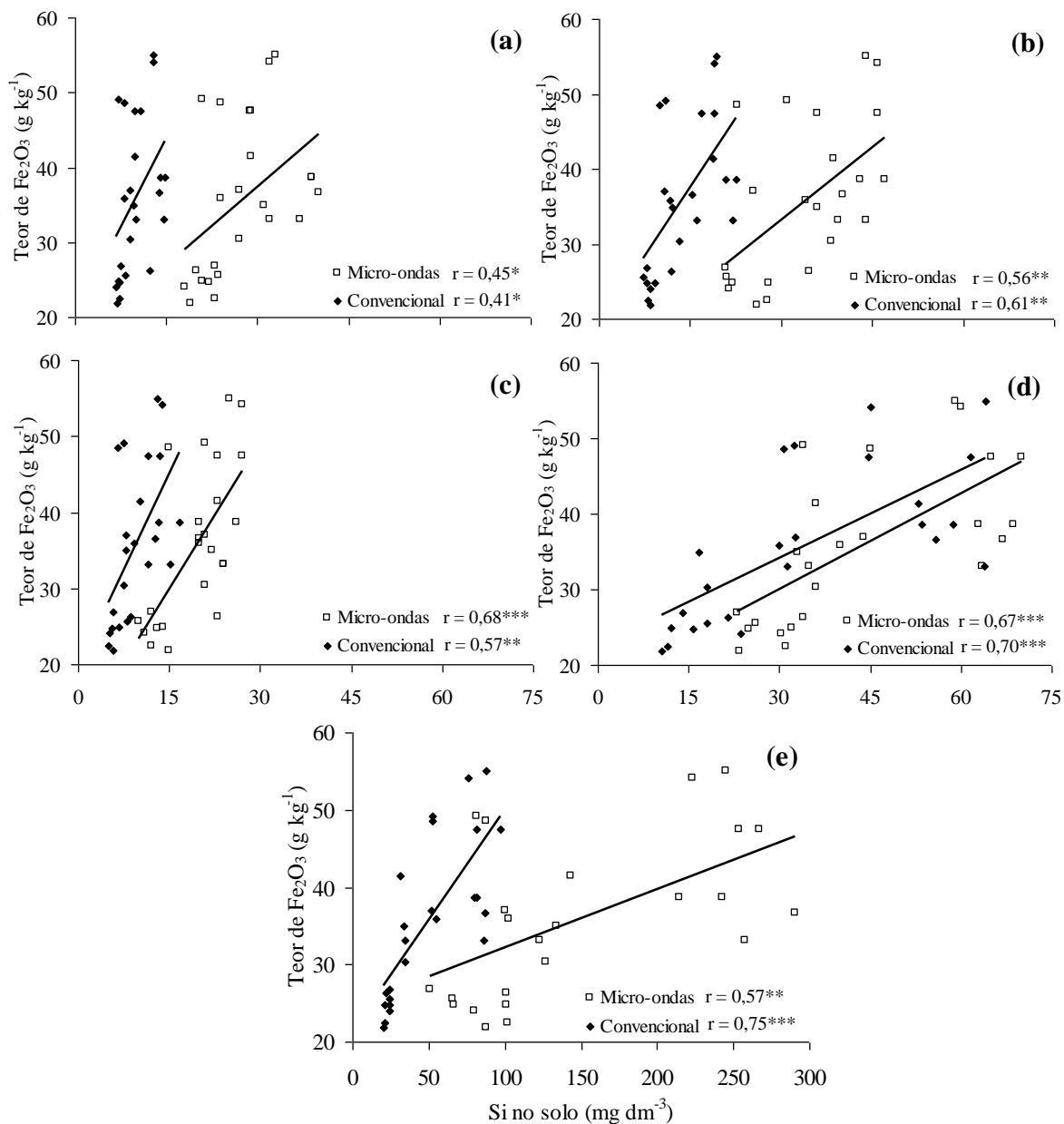
No solo de textura média não houve correlação entre os teores de Si e de óxidos de Fe, quando se utilizou o extrator cloreto de cálcio em ambos os métodos de extração e os extratores água e cloreto de potássio com a extração pelo método do micro-ondas (Figura 8). Para os demais extratores utilizados no solo de textura média, observou-se que independentemente do método de extração, houve correlação negativa e significativa entre os teores de Si e os teores de óxidos de Fe do solo, com destaque para a extração pelo método do micro-ondas com o uso da solução tampão de acetato de sódio a pH 4,0 que proporcionou o maior valor de coeficiente de correlação ( $r = 0,77^{***}$ ).

A extração pelo método convencional, utilizando as soluções de ácido acético, tampão de acetato de sódio a pH 4,0, água e cloreto de potássio, também proporcionaram elevados coeficientes de correlação, cujos valores foram: 0,71, 0,62, 0,62 e 0,59, respectivamente (Figura 8).

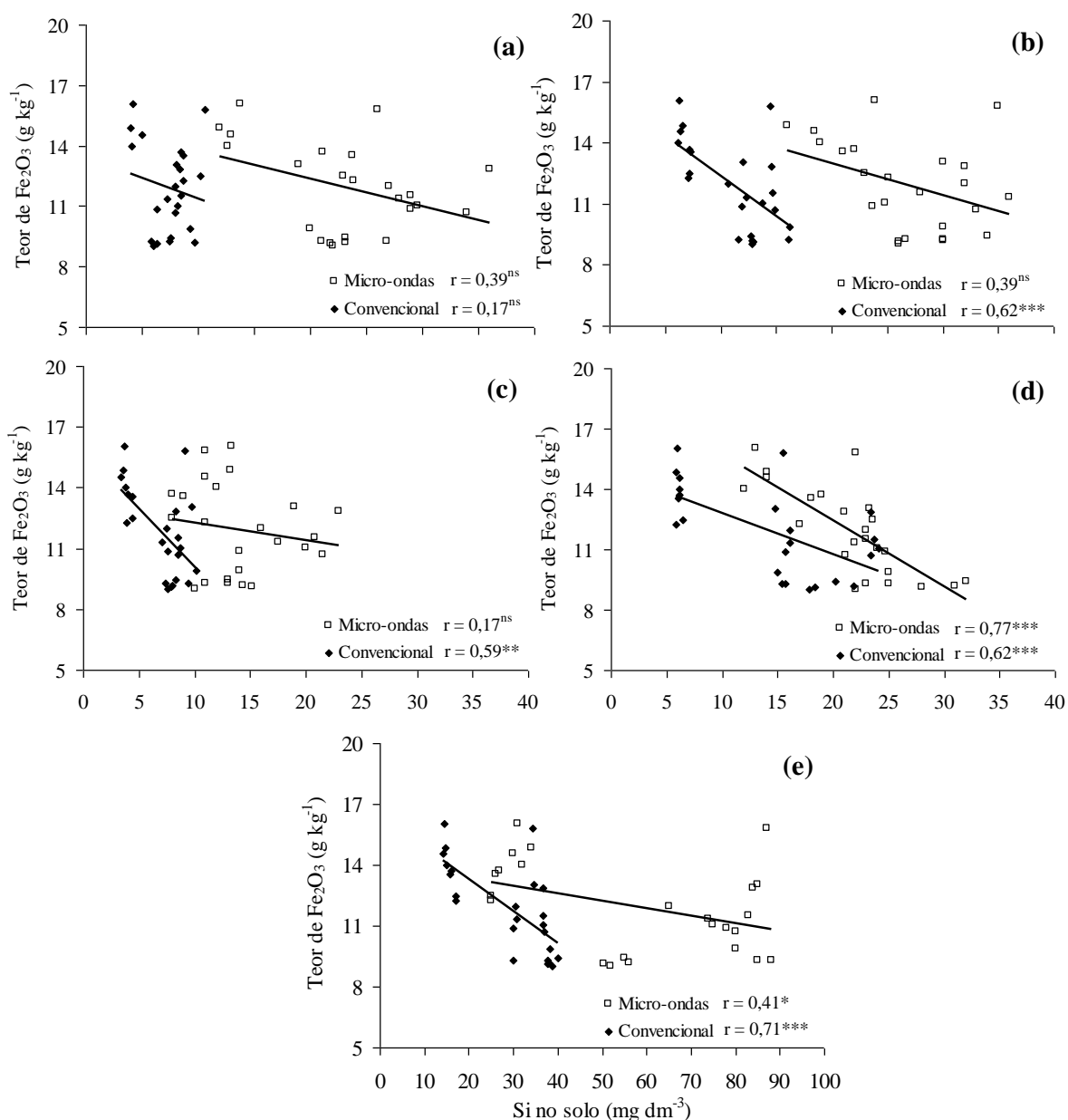
Nos solos arenosos, apenas o extrator ácido acético proporcionou correlação negativa e significativa entre os teores de Si e de óxidos de Fe do solo, para ambos os métodos de extração (Figura 9). Para os extratores água e cloreto de potássio houve correlação entre essas variáveis apenas quando se utilizou o método de extração convencional, enquanto que com o extrator tampão de acetato de sódio a pH 4,0 foi observada correlação negativa apenas quando se usou o método do micro-ondas. Quando se utilizou o extrator cloreto de cálcio não houve correlação entre os teores de Si e os teores de óxidos de Fe em ambos os métodos de extração (Figura 9).

Nos solos de textura média e arenosa, a correlação entre os teores de Si e de óxidos de Fe foram negativas, diferente do que foi observado no solo de textura argilosa e conjuntamente com todos os solos (Figuras 6, 7, 8 e 9). Isso ocorreu porque no solo, os óxidos de Fe e Al funcionam como fixadores de silicatos (PEREIRA et al., 2007), ou seja, a maior parte do Si disponível está adsorvido, principalmente, aos óxidos de Fe e Al (TOKURA et al., 2007). Assim, nos solos argilosos, em que os teores de óxidos de Fe são elevados (Tabelas 2 e 3), os teores de Si disponível foram maiores (Tabela 4), e este Si está ligado principalmente à estes óxidos, o que resultou em correlação positiva entre os teores de Si e óxidos de Fe do solo (Figuras 6 e 7). Enquanto que nos solos de textura

média e arenosa, os teores de óxidos de Fe foram de 3 a 4 vezes menores que no solo argiloso (Tabelas 2 e 3), mas os teores de Si não foram reduzidos nesta mesma proporção (Tabela 4). Isso demonstra que nos solos de textura média e arenosa, o Si disponível no solo não se encontra preferencialmente adsorvido aos óxidos de Fe, como pode ser constatado pelas correlações negativas ou pela ausência de correlação entre os teores de Si e os teores de óxidos de Fe do solo (Figuras 8 e 9).

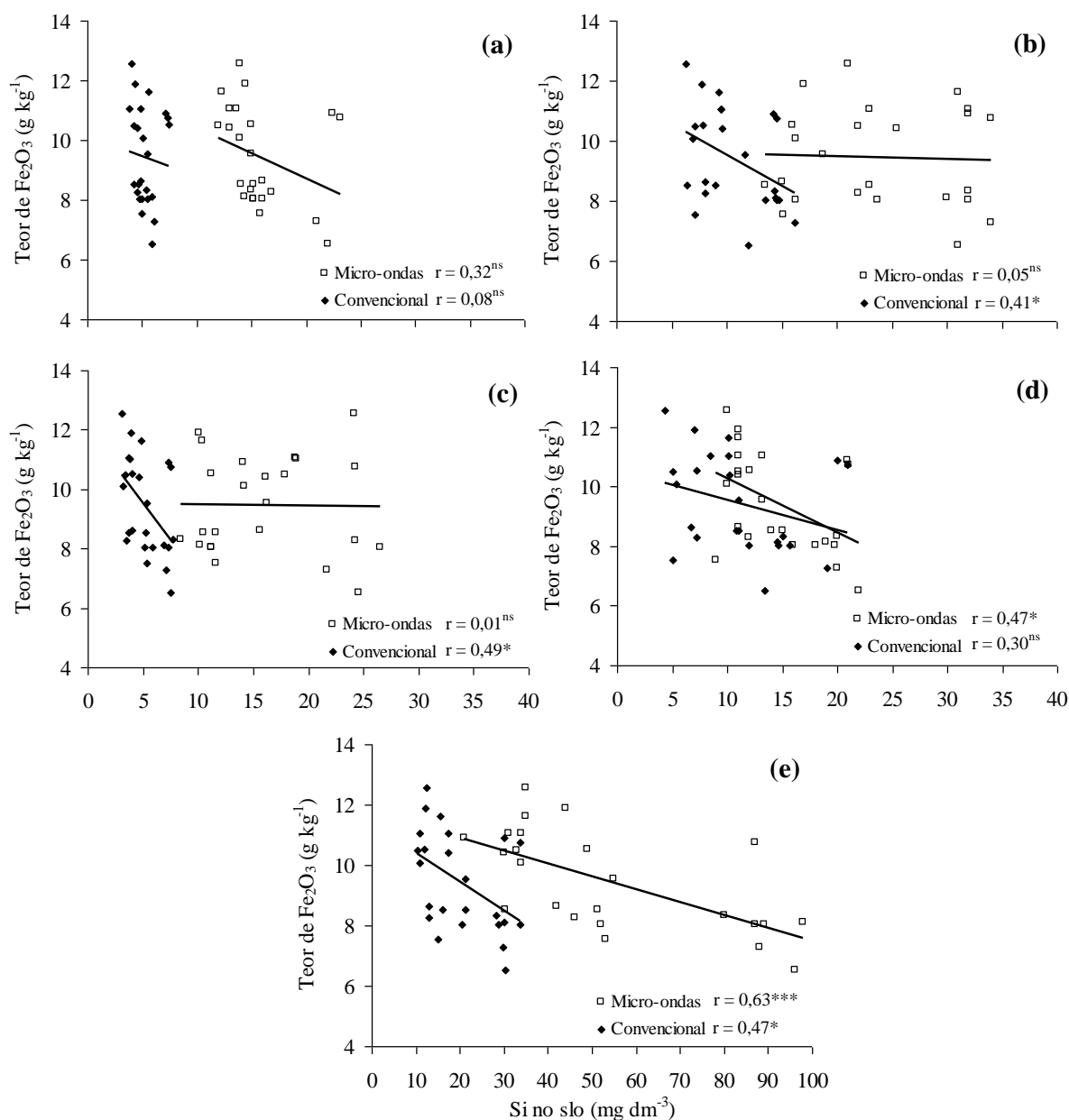


**Figura 7.** Correlação entre os teores de Si no solo e os teores de óxidos de Fe, em solos de textura argilosa, utilizando dois métodos de extração de Si e os extratores cloreto de cálcio (a), água (b), cloreto de potássio (c), tampão de acetato de sódio a pH 4,0 (d) e ácido acético (e). \*, \*\*, \*\*\* são: significativo a 5%, 1% e 0,1% de probabilidade pelo teste t.



**Figura 8.** Correlação entre os teores de Si no solo e os teores de óxidos de Fe, em solos de textura média, utilizando dois métodos de extração de Si e os extratores cloreto de cálcio (a), água (b), cloreto de potássio (c), tampão de acetato de sódio a pH 4,0 (d) e ácido acético (e). <sup>ns</sup>, \*, \*\*, \*\*\* são: não significativo e significativo a 5%, 1% e 0,1% de probabilidade pelo teste t.





**Figura 9.** Correlação entre os teores de Si no solo e os teores de óxidos de Fe, em solos de textura arenosa, utilizando dois métodos de extração de Si e os extratores cloreto de cálcio (a), água (b), cloreto de potássio (c), tampão de acetato de sódio a pH 4,0 (d) e ácido acético (e). <sup>ns</sup>, \*, \*\*, \*\*\* são: não significativo e significativo a 5%, 1% e 0,1% de probabilidade pelo teste t.

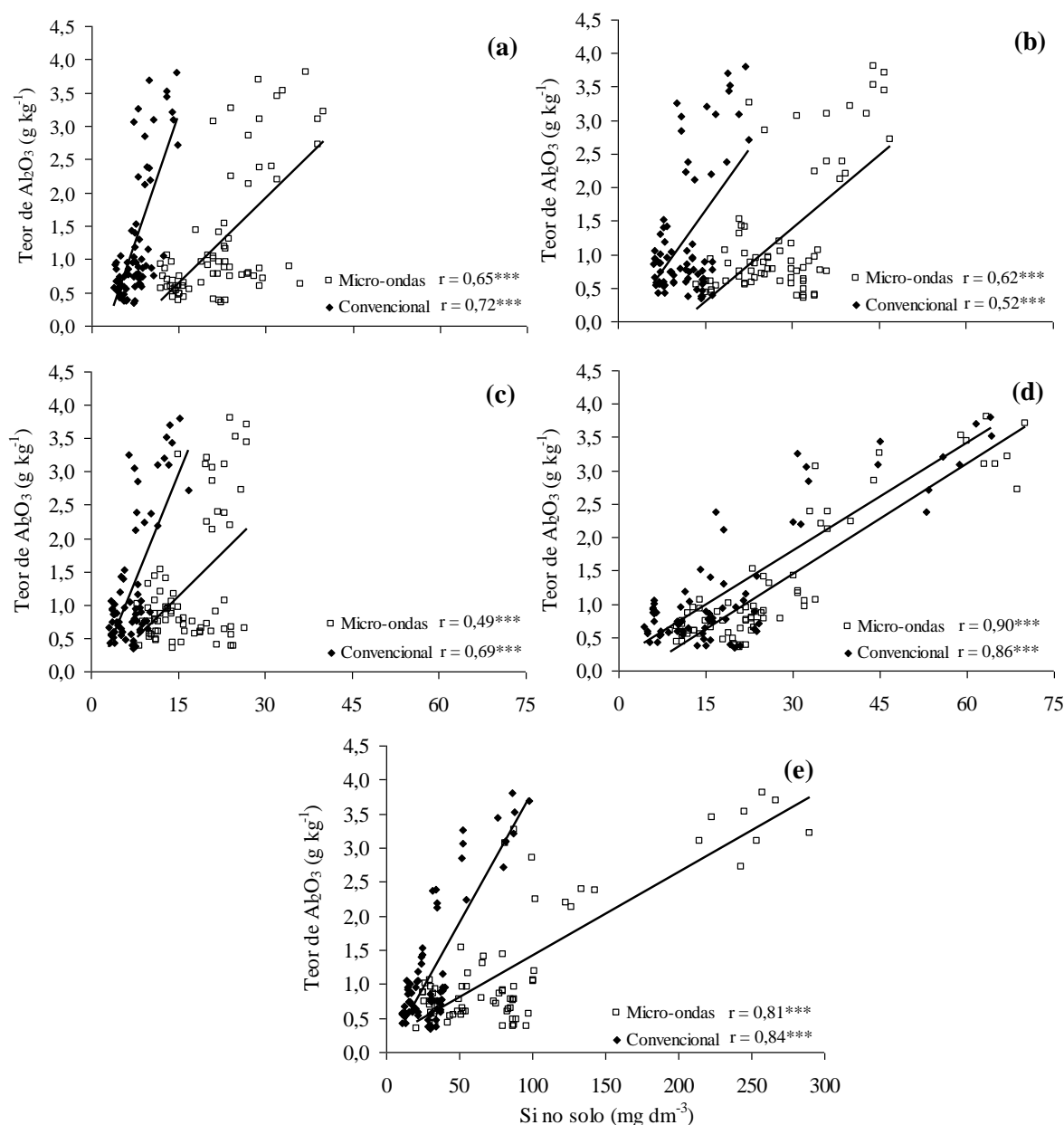
### 6.5 Teores de Si x teores de óxidos de Al

Analisando em conjunto os solos de textura argilosa, média e arenosa é possível verificar a presença de correlações positivas e significativas entre os teores de Si e de óxidos de Al do solo, cujos maiores valores de coeficiente de correlação foram proporcionados pelo extrator tampão de acetato de sódio a pH 4,0 utilizado pelos métodos do micro-ondas ( $r = 0,90^{***}$ ) e convencional ( $r = 0,86^{***}$ ), respectivamente (Figura 10).

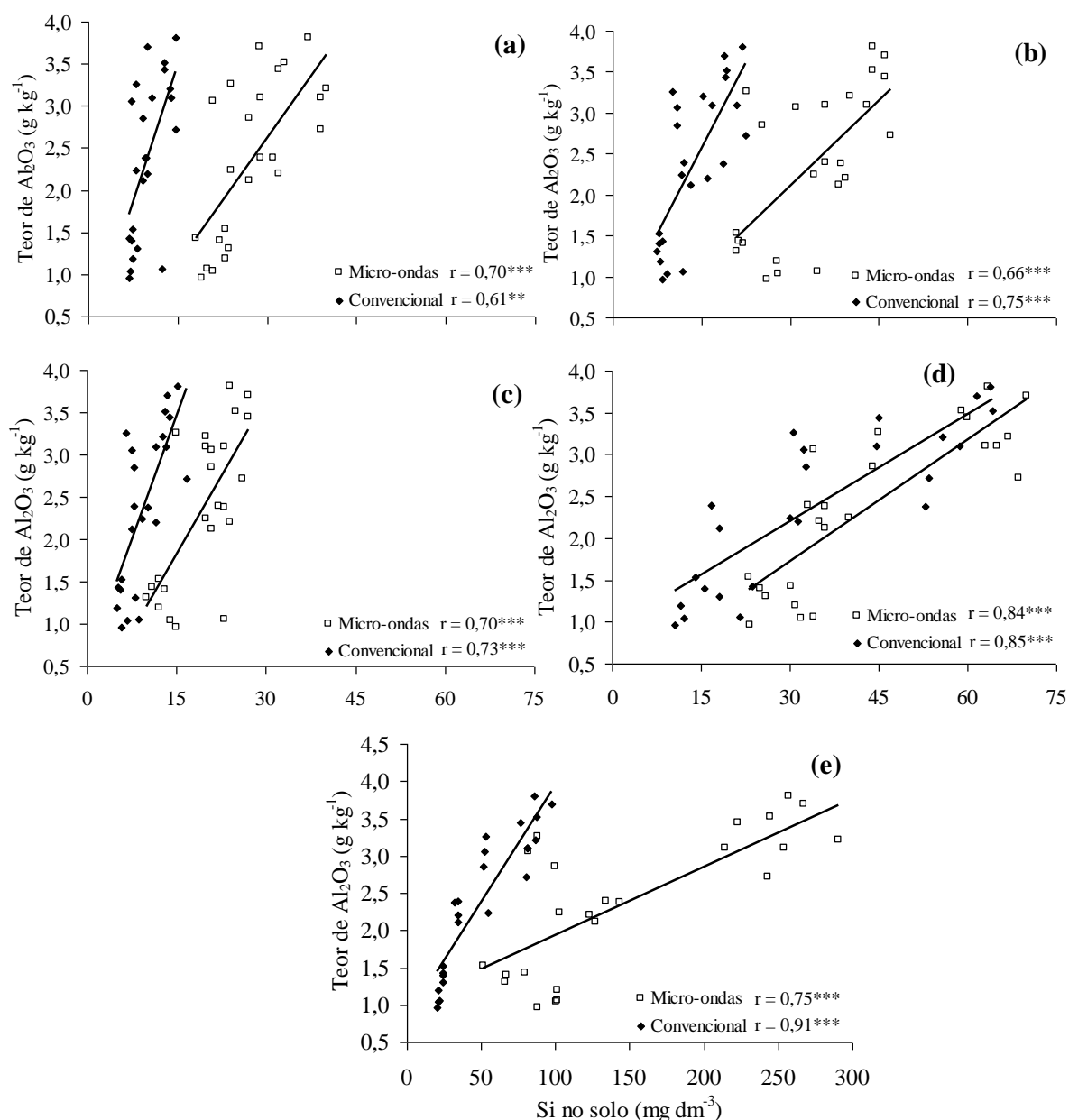
O extrator ácido acético também proporcionou elevados valores de coeficiente de correlação, cujos valores foram de 0,84 para o método de extração convencional e de 0,81 para o método do micro-ondas. Valores de coeficiente de correlação de 0,72; 0,69; 0,65 e 0,62 foram obtidos com o extrator cloreto de cálcio e cloreto de potássio, no método convencional, e cloreto de cálcio e água, no método do micro-ondas, respectivamente (Figura 10). Nas outras situações os coeficientes de correlação foram menores que 0,60 (água no método convencional e cloreto de potássio no método do micro-ondas).

Nos solos de textura argilosa, foram verificadas correlações positivas e significativas entre os teores de Si e de óxidos de Al do solo, cujos maiores coeficientes de correlação ocorreram com o uso do extrator ácido acético pelo método convencional ( $r = 0,91^{***}$ ) (Figura 11).

O extrator tampão de acetato de sódio a pH 4,0 proporcionou elevados valores de coeficiente de correlação entre os teores de Si e de óxidos de Al, com os maiores valores sendo obtidos com os métodos convencional e do micro-ondas, respectivamente. O teor de Si do solo extraído com o extrator água e cloreto de potássio pelo método convencional proporcionou coeficiente de correlação de 0,75 e 0,73, respectivamente. Coeficientes de correlação elevados, ou seja, de 0,70 também foram obtidos entre os teores de Si e de óxidos de Al do solo, quando foram utilizados os extratores salinos de Si, cloreto de cálcio e cloreto de potássio (Figura 11).



**Figura 10.** Correlação entre os teores de Si no solo e os teores de óxidos de Al, em solos de textura argilosa, média e arenosa, utilizando dois métodos de extração de Si e os extratores cloreto de cálcio (a), água (b), cloreto de potássio (c), tampão de acetato de sódio a pH 4,0 (d) e ácido acético (e). \*\*\* é: significativo a 0,1% de probabilidade pelo teste t.



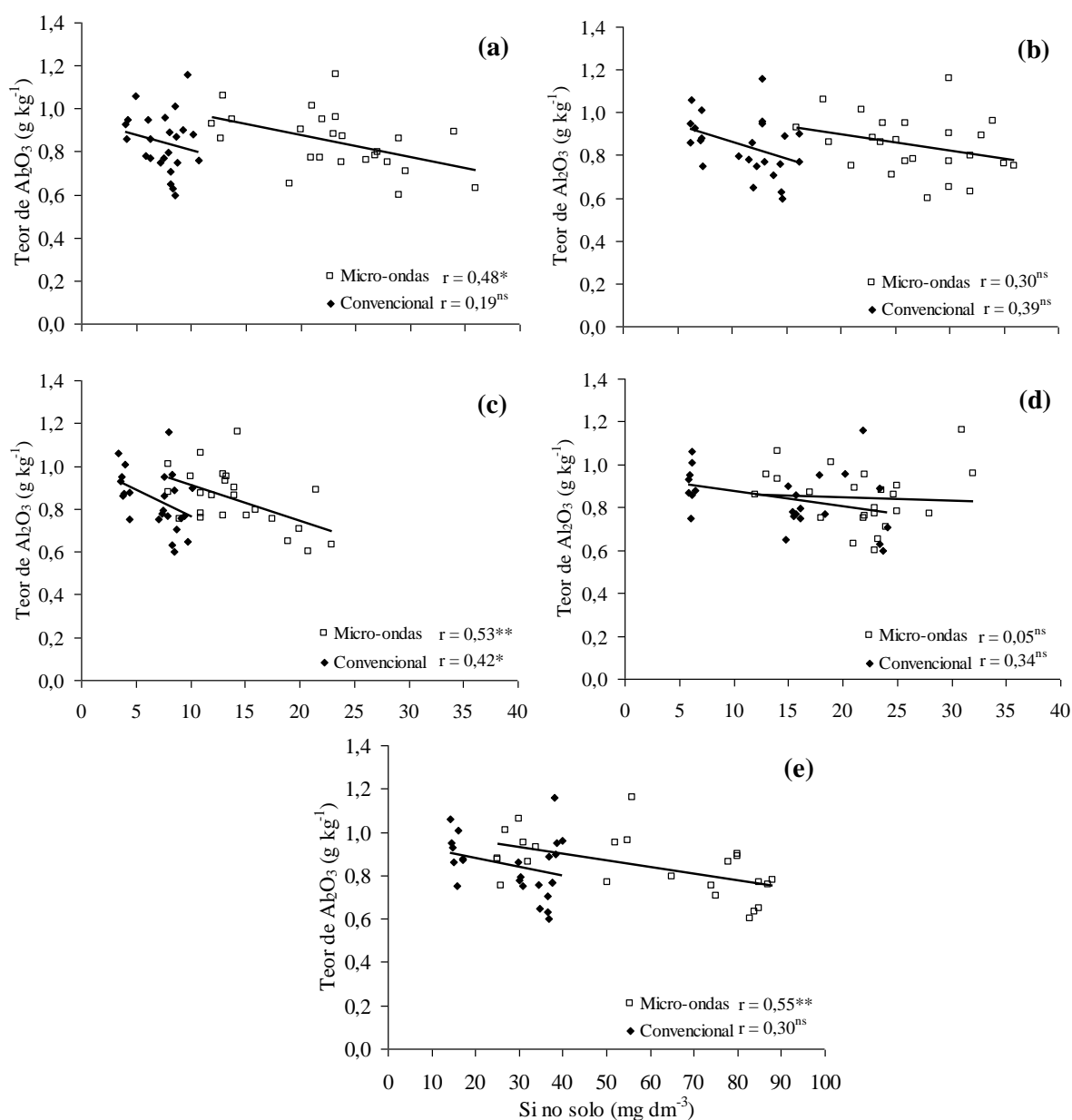
**Figura 11.** Correlação entre os teores de Si no solo e os teores de óxidos de Al, em solos de textura argilosa, utilizando dois métodos de extração de Si e os extratores cloreto de cálcio (a), água (b), cloreto de potássio (c), tampão de acetato de sódio a pH 4,0 (d) e ácido acético (e). \*\*, \*\*\* são: significativo a 1% e 0,1% de probabilidade pelo teste t.

Nos solos de textura média não foi observada correlação entre os teores de Si e de óxidos de Al do solo, quando se utilizou os extratores cloreto de cálcio e ácido acético pelo método convencional de extração, e os extratores água e tampão de acetato de sódio a pH 4,0 para ambos os métodos de extração (Figura 12). Os teores de Si do solo foram correlacionados negativamente com os teores de óxidos de Al, quando o Si

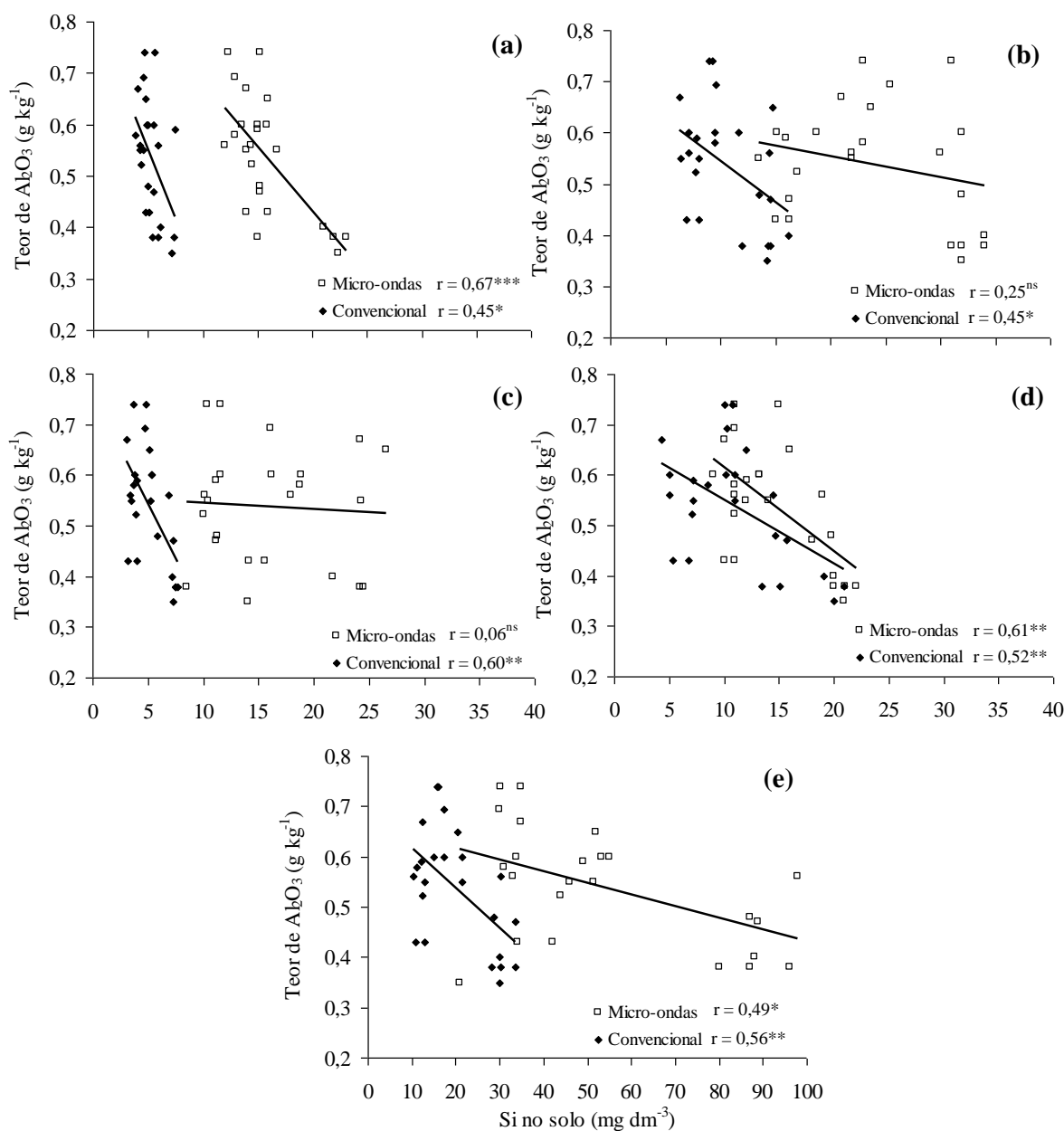
foi extraído pelo método do micro-ondas utilizando os extratores ácido acético ( $r = 0,55^{**}$ ), cloreto de potássio ( $r = 0,53^{**}$ ) e cloreto de cálcio ( $r = 0,48^*$ ). Quando a extração de Si foi feita pelo método convencional, houve correlação negativa entre os teores de Si e de óxidos de Al do solo, apenas quando utilizou-se o extrator cloreto de potássio (Figura 12), ou seja, daquele extrator que extraiu as menores quantidades de Si do solo (Tabela 4). Apesar do cloreto de cálcio também ter extraído baixas quantidades de Si do solo, a extração com cloreto de potássio, proporcionou uma melhor distribuição dos pontos ao longo da reta o que resultou numa correlação negativa e significativa.

Nos solos de textura arenosa não houve correlação entre os teores de Si e de óxidos Al do solo apenas quando utilizou o método do micro-ondas e os extratores água e cloreto de potássio (Figura 13). Observa-se que houve correlação negativa e significativa entre os teores de Si e de óxidos de Al do solo, quando foi feita a extração pelo método do micro-ondas, utilizando os extratores cloreto de cálcio e tampão de acetato de sódio a pH 4,0, nos quais os valores de coeficiente de correlação foram de 0,67 e 0,61, respectivamente. No método convencional de extração, foram observados elevados valores de coeficiente de correlação entre os teores de Si e de óxidos de Al do solo, principalmente quando foram utilizados os extratores cloreto de potássio ( $r = 0,60^{**}$ ), ácido acético ( $r = 0,56^{**}$ ), e tampão de acetato de sódio a pH 4,0 ( $r = 0,52^{**}$ ) (Figura 13).

Nos solos de textura média e arenosa, a correlação entre os teores de Si e de óxidos de Al se tornaram negativas, diferente do que foi observado no solo de textura argilosa e na conjunta de todas as texturas (Figuras 10, 11, 12 e 13). Isso ocorre porque no solo, os óxidos de Fe e Al funcionam como fixadores de silicatos (PEREIRA et al., 2007), ou seja, a maior parte do Si disponível está adsorvido principalmente aos óxidos de Fe e Al (TOKURA et al., 2007). Assim, nos solos argilosos, em que os teores de óxidos de Fe e Al são elevados (Tabelas 2 e 3), os teores de Si disponível foram maiores (Tabela 4), e este Si estava ligado principalmente à estes óxidos, o que resultou em correlação positiva entre os teores de Si e óxidos de Fe e Al do solo (Figuras 6, 7, 10 e 11). Contudo, nos solos de textura média e arenosa, os teores de óxidos de Fe e Al foram de 3 a 4 vezes menores que no solo argiloso (Tabelas 2 e 3), mas os teores de Si não reduziram na mesma proporção (Tabela 4). Isso demonstra que nos solos de textura média e arenosa, o Si disponível no solo não se encontra preferencialmente adsorvido aos óxidos de Fe e Al, como pode ser constatado pelas correlações negativas ou pela ausência de correlação entre os teores de Si e os teores de óxidos de Fe e Al do solo (Figuras 8, 9, 12 e 13).



**Figura 12.** Correlação entre os teores de Si no solo e os teores de óxidos de Al, em solos de textura média, utilizando dois métodos de extração de Si e os extratores cloreto de cálcio (a), água (b), cloreto de potássio (c), tampão de acetato de sódio a pH 4,0 (d) e ácido acético (e). <sup>ns</sup>, \*, \*\*, \*\*\* são: não significativo e significativo a 5%, 1% e 0,1% de probabilidade pelo teste t.



**Figura 13.** Correlação entre os teores de Si no solo e os teores de óxidos de Al, em solos de textura arenosa, utilizando dois métodos de extração de Si e os extratores cloreto de cálcio (a), água (b), cloreto de potássio (c), tampão de acetato de sódio a pH 4,0 (d) e ácido acético (e). <sup>ns</sup>, \*, \*\*, \*\*\* são: não significativo e significativo a 5%, 1% e 0,1% de probabilidade pelo teste t.

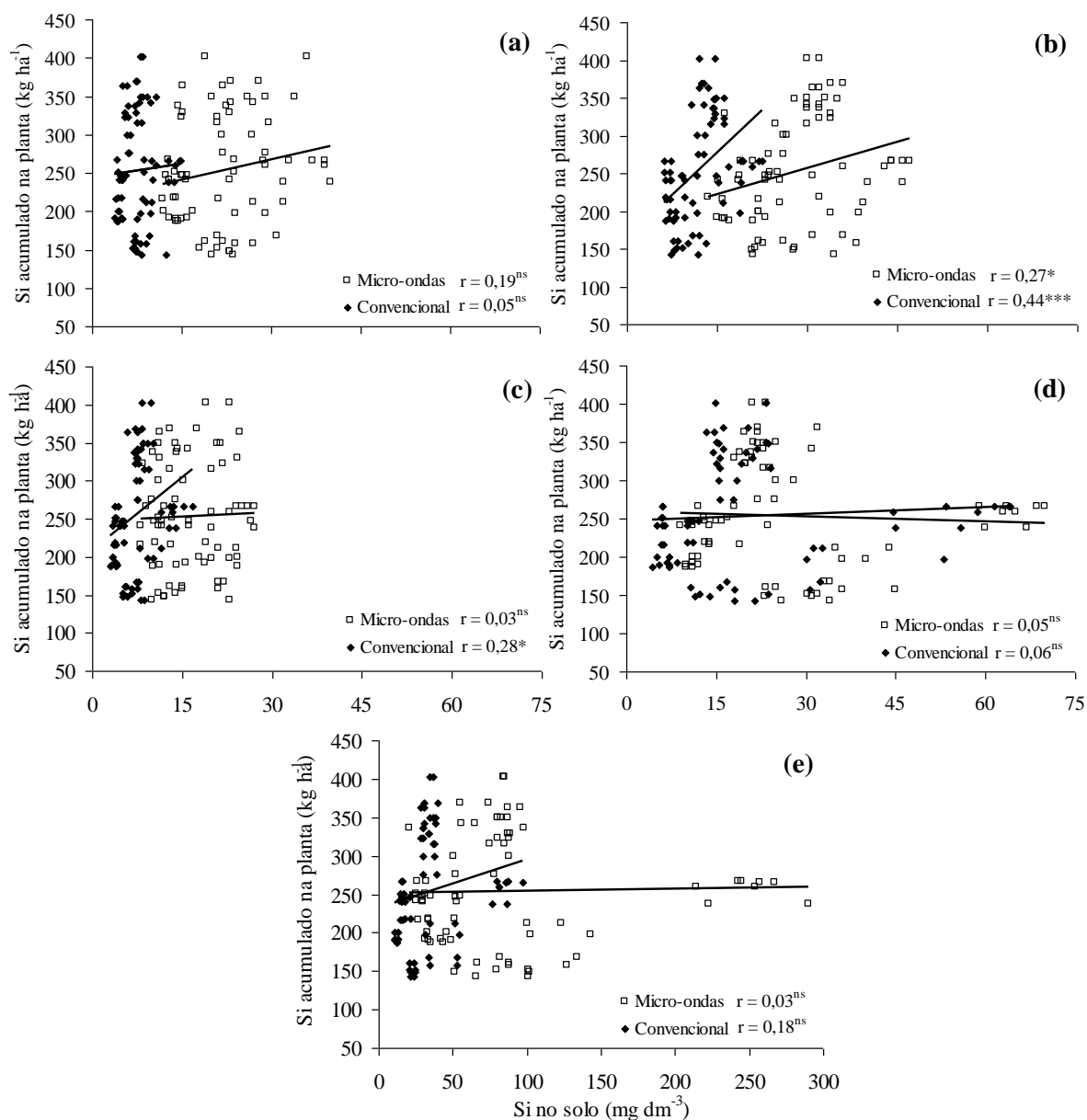
## 6.6 Teores de Si no solo x Si acumulado na planta

Na figura 14 estão contidos os resultados da análise de correlação entre os teores de Si no solo e as quantidades de Si acumuladas nas plantas de cana-de-açúcar para os solos de textura argilosa, média e arenosa. Verificou-se que quando foram utilizados os extratores cloreto de cálcio, tampão de acetato de sódio a pH 4,0 e ácido acético, não houve correlação significativa independente do método de extração (Figura 14). Houve contudo, correlação positiva entre os teores de Si no solo e as quantidades de Si acumuladas pelas plantas quando se utilizou o extrator água, em ambos os métodos, e o extrator cloreto de potássio, no método convencional. Os maiores valores de coeficiente de correlação ocorreram na seguinte ordem: os extratores água ( $r = 0,44^{***}$ ) e cloreto de potássio ( $r = 0,28^*$ ), ambos pelo método convencional, e o extrator água, pelo método do micro-ondas ( $r = 0,27^*$ ). Esses resultados indicam que não é possível utilizar apenas um extrator ou método de extração de Si capaz de determinar com precisão a disponibilidade de Si em solos com diferentes texturas.

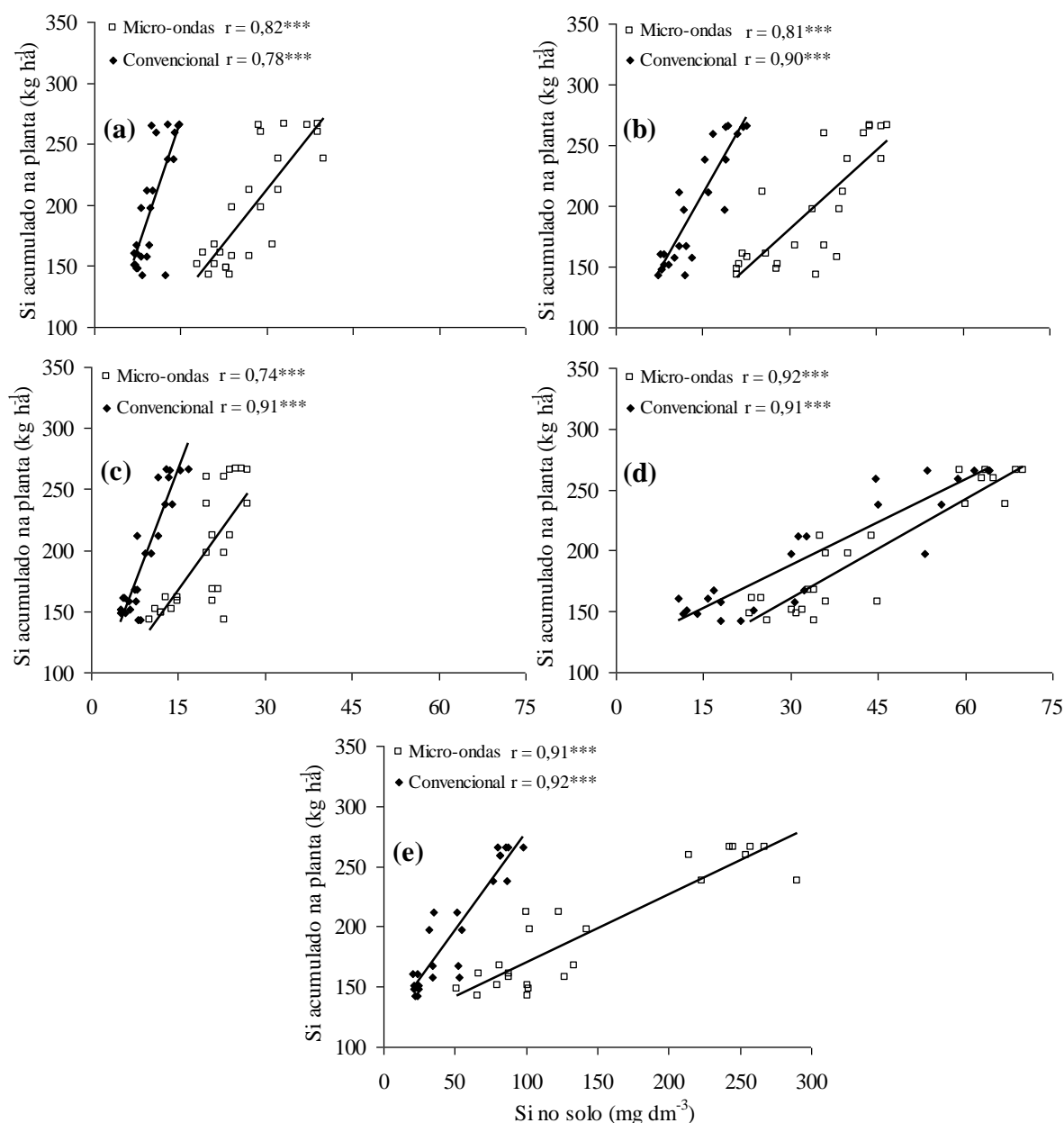
Nos solos de textura argilosa as correlações foram positivas e significativas, entre os teores de Si do solo e as quantidades de Si acumuladas nas plantas de cana-de-açúcar, para todos os extratores e ambos os métodos (Figura 15). O maior valor de coeficiente de correlação foi de 0,92; o qual foi obtido quando utilizaram-se os extratores tampão de acetato de sódio a pH 4,0 (método do micro-ondas) e ácido acético (método convencional). A extração de Si com o extrator tampão de acetato de sódio a pH 4,0 e a extração com cloreto de potássio, utilizando o método convencional, e a extração com ácido acético, utilizando o micro-ondas, resultaram em coeficiente de correlação de 0,91 (Figura 15). Os extratores cloreto de cálcio e água, em ambos os métodos, proporcionaram valores de coeficiente de correlação variando de 0,78 a 0,90.

Nos solos argilosos todos os extratores e os dois métodos de extração refletiram bem a disponibilidade de Si para as plantas, no entanto, a extração com tampão de acetato de sódio a pH 4,0, em micro-ondas, e a extração com ácido acético, no método convencional, proporcionaram maiores valores de coeficientes de correlação (Figura 15). A maior capacidade de extração da solução tampão de acetato de sódio e do ácido acético pode explicar, em parte, o maior coeficiente de determinação, já que quanto maior concentração de Si na solução extratora menos erros de leitura são registrados durante a determinação (KORNDÖRFER et al., 1999).





**Figura 14.** Correlação entre os teores de Si no solo e as quantidades de Si acumuladas nas plantas de cana-de-açúcar, em solos de textura argilosa, média e arenosa, utilizando dois métodos de extração de Si e os extratores cloreto de cálcio (a), água (b), cloreto de potássio (c), tampão de acetato de sódio a pH 4,0 (d) e ácido acético (e). <sup>ns</sup>, \*, \*\*, \*\*\* são: não significativo e significativo a 5%, 1% e 0,1% de probabilidade pelo teste t.



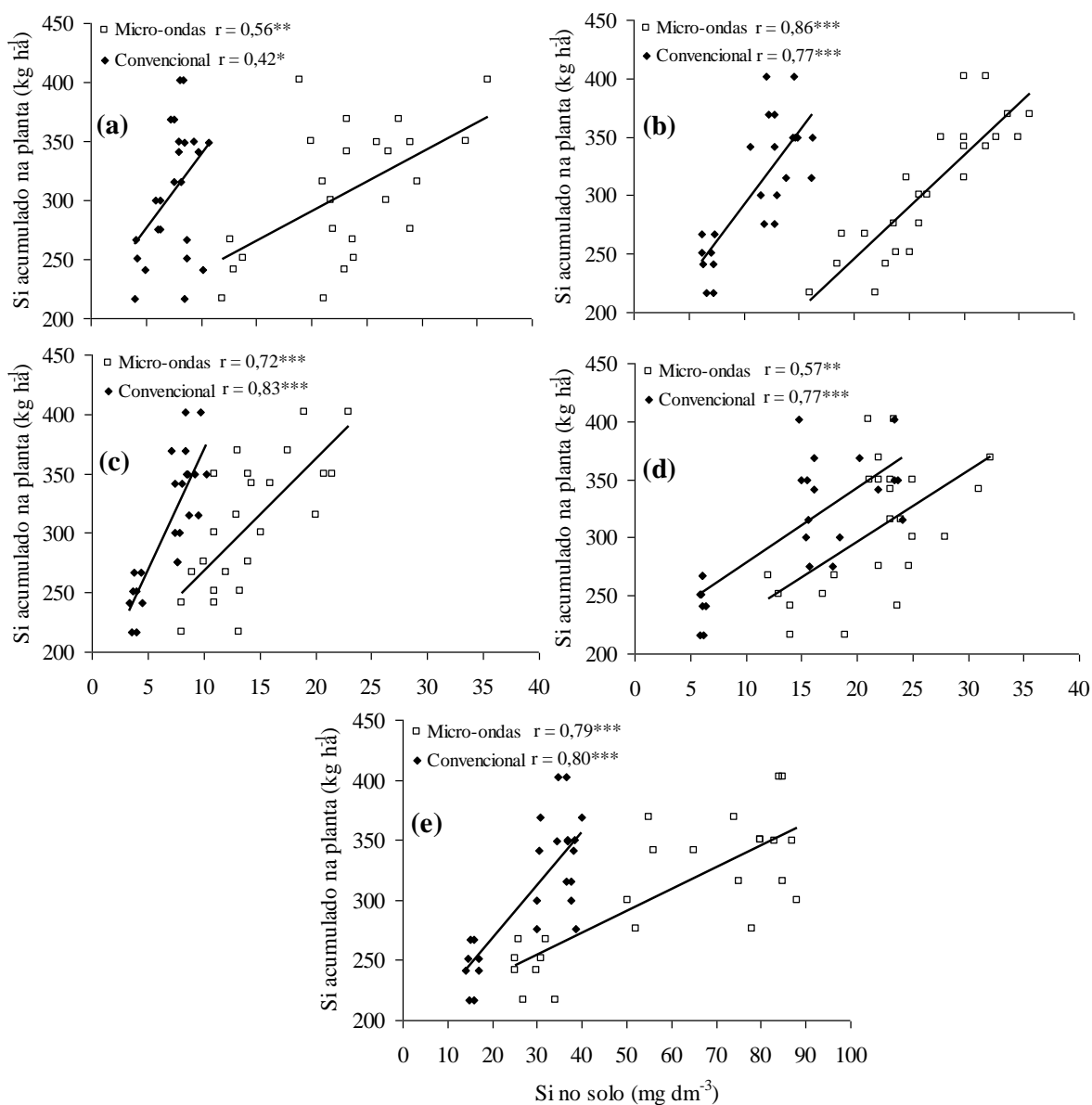
**Figura 15.** Correlação entre os teores de Si no solo e as quantidades de Si acumuladas nas plantas de cana-de-açúcar, em solos de textura argilosa, utilizando dois métodos de extração de Si e os extratores cloreto de cálcio (a), água (b), cloreto de potássio (c), tampão de acetato de sódio a pH 4,0 (d) e ácido acético (e). \*\*\* é: significativo a 0,1% de probabilidade pelo teste t.

Nos solos de textura média, independentemente do extrator ou método de extração de Si do solo, foram constatadas correlações positivas e significativas entre os teores de Si do solo e as quantidades de Si acumuladas nas plantas de cana-de-açúcar (Figura 16). A extração de Si pelo método do micro-ondas, com o extrator água, proporcionou os maiores coeficientes de correlação ( $r = 0,86^{***}$ ), seguidos do método

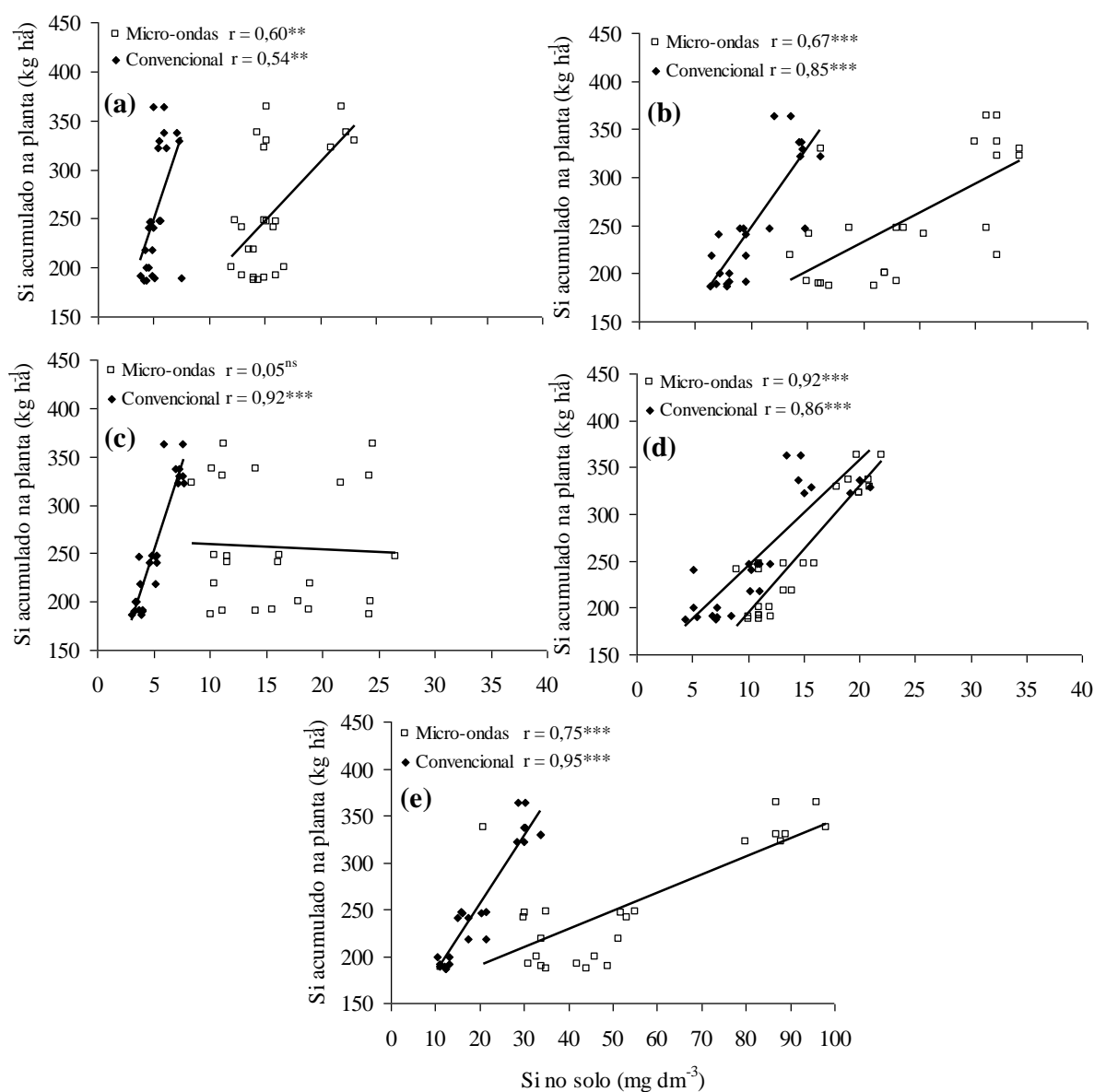
convencional, utilizando o extrator cloreto de potássio ( $r = 0,83^{***}$ ) e o ácido acético ( $r = 0,80^{***}$ ) (Figura 16). Esses resultados indicam que maiores coeficientes de correlação entre os teores de Si no solo e as quantidades de Si absorvidas pelas plantas não estão necessariamente relacionadas com a maior capacidade de extração da solução extratora e/ou do método de extração como foi sugerido por Korndörfer et al. (1999), haja visto que a extração pelo método do micro-ondas com o extrator água não proporcionou os maiores teores de Si disponível no solo (Tabela 4).

Ainda, nos solos de textura média foi obtido valor de coeficiente de correlação entre os teores de Si no solo e as quantidades de Si acumuladas nas plantas de 0,79 com o método do micro-ondas, utilizando o extrator ácido acético, enquanto que a extração pelo método convencional, utilizando os extratores água e tampão de acetato de sódio a pH 4,0, proporcionaram coeficiente de correlação de 0,77 (Figura 16). A extração com cloreto de cálcio, por ambos os métodos, proporcionou os menores valores de coeficiente de correlação (micro-ondas  $r = 0,56^*$ ; convencional  $r = 0,42^*$ ).

Para os solos de textura arenosa, não foi observada correlação entre os teores de Si do solo e as quantidades de Si acumuladas nas plantas, quando se utilizou o extrator cloreto de potássio pelo método do micro-ondas (Figura 17). Nas demais condições de extração houve correlação positiva e significativa entre essas variáveis. A extração de Si com ácido acético, pelo método convencional, proporcionou o maior valor de coeficiente de correlação entre os teores de Si do solo e as quantidades de Si acumuladas nas plantas ( $r = 0,95^{***}$ ) (Figura 17). Coeficientes de correlação de 0,92, entre essas variáveis, foram obtidos quando a extração de Si do solo foi realizada pelo método do micro-ondas usando o extrator tampão de acetato de sódio a pH 4,0 e pelo método convencional utilizando o extrator cloreto de potássio. A extração com água pelo método convencional e a extração com ácido acético pelo método do micro-ondas proporcionaram coeficientes de correlação de 0,85 e 0,75, respectivamente. A extração com cloreto de cálcio, em ambos os métodos de extração, resultou nos menores valores de coeficiente de correlação.



**Figura 16.** Correlação entre os teores de Si no solo e as quantidades de Si acumuladas nas plantas de cana-de-açúcar, em solos de textura média, utilizando dois métodos de extração de Si e os extratores cloreto de cálcio (a), água (b), cloreto de potássio (c), tampão de acetato de sódio a pH 4,0 (d) e ácido acético (e). <sup>ns</sup>, \*, \*\*, \*\*\* são: não significativo e significativo a 5%, 1% e 0,1% de probabilidade pelo teste t.



**Figura 17.** Correlação entre os teores de Si no solo e as quantidades de Si acumuladas nas plantas de cana-de-açúcar, em solos de textura arenosa, utilizando dois métodos de extração de Si e os extratores cloreto de cálcio (a), água (b), cloreto de potássio (c), tampão de acetato de sódio a pH 4,0 (d) e ácido acético (e). <sup>ns</sup>, \*, \*\*, \*\*\* são: não significativo e significativo a 5%, 1% e 0,1% de probabilidade pelo teste t.

Em geral, observa-se que não houve um único extrator e/ou método de extração que representasse de forma adequada a disponibilidade de Si para as plantas nos solos de textura argilosa, média e arenosa (Figuras 14, 15, 16 e 17). No entanto, verifica-se que, nos solos de textura argilosa, os maiores coeficientes de correlação ocorreram quando a extração foi feita com micro-ondas, utilizando a solução tampão de

acetato de sódio a pH 4,0, e quando a extração foi feita pelo método convencional, utilizando o ácido acético (Figura 15). No solo de textura média, a extração com água pelo método do micro-ondas proporcionou os maiores valores de coeficientes de correlação (Figura 16), no entanto, de acordo com Korndörfer et al. (1999) esse extrator tem como inconveniência a dispersão que provoca nas partículas de argila, exigindo um tempo muito maior de decantação, antes da filtração.

Nos solos arenosos, os maiores valores de coeficiente de correlação foram verificadas quando a extração foi realizada pelo método convencional, utilizando o ácido acético (Figura 17). Korndörfer et al. (1999) em estudo realizado em 4 solos, sendo 3 Latossolos argilosos (teor argila entre 52 e 78%) e um Neossolo Quartzarênico (teor de argila de 14%) verificaram que o extrator ácido acético ( $r = 0,88$ ), seguido da água ( $r = 0,84$ ) foram aqueles que proporcionaram os maiores coeficientes de correlação entre os teores de Si do solo e as quantidades de Si acumuladas nas plantas de arroz.

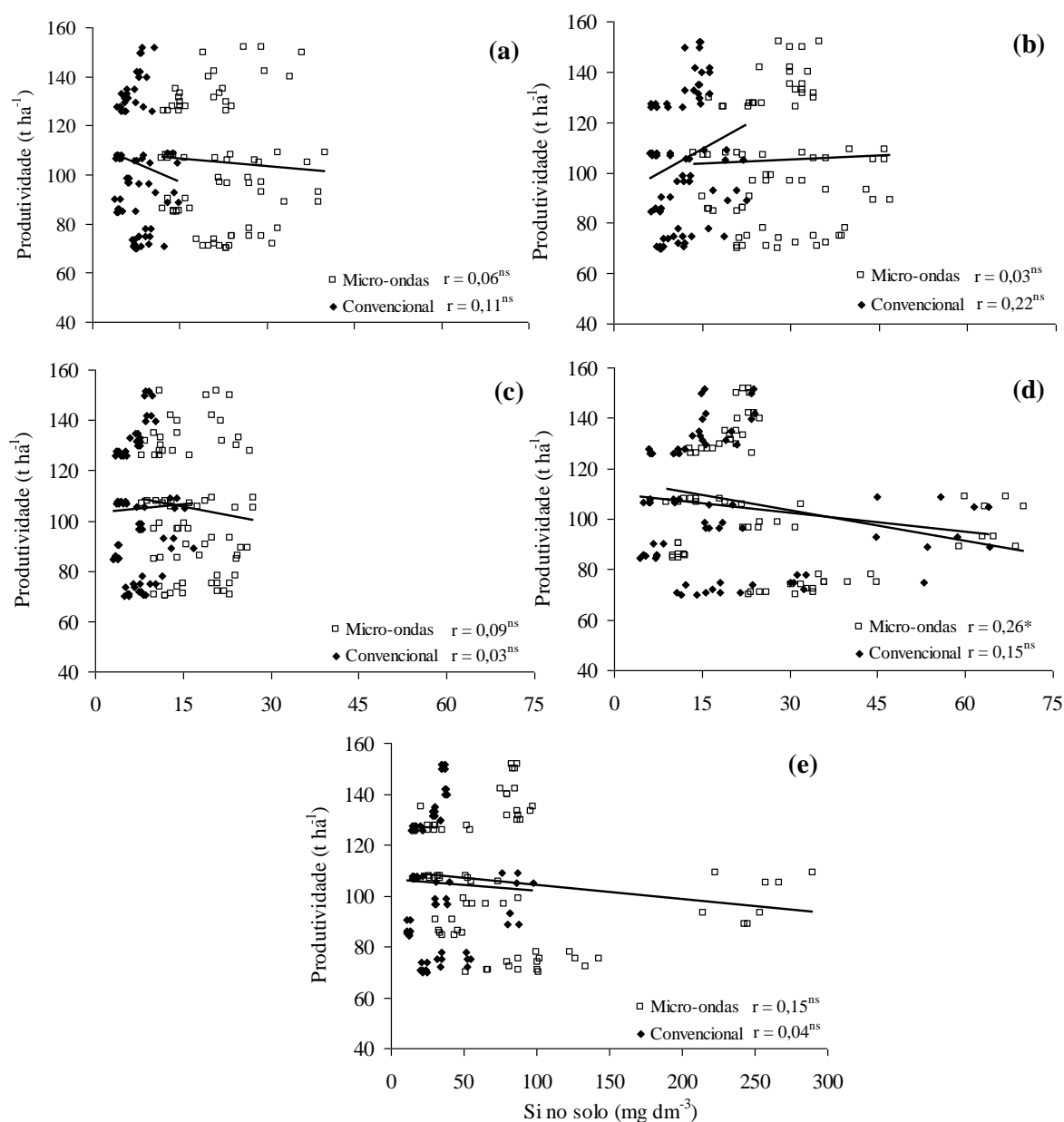
Apesar do ácido acético ter proporcionado elevados valores de coeficiente de correlação, pelo método convencional, nos solos argilosos e arenosos (Figuras 15 e 17), esse extrator normalmente superestima o teor de Si nos solos, principalmente nos corrigidos com calcário e naqueles que receberam a aplicação de fontes ricas em aluminossilicatos como as escórias de alto-forno (PEREIRA et al., 2004). Isto pode ser constatado mediante os resultados da Tabela 4, ou seja, esse extrator tem a capacidade de extrair Si de fontes presentes no solo que são de baixa solubilidade (PEREIRA et al., 2007) e da fonte de Si aplicada ao solo que ainda não está disponível às plantas, tal como formas polimerizadas (ácido polisilícico), que não são solúveis por outros extratores como o cloreto de cálcio (GUTIERREZ et al., 2011). A maior capacidade de extração do ácido acético pode ser devido ao pH deste extrator ser muito baixo (1,0 a 2,0) (KORNDÖRFER et al. 1999).

O uso do micro-ondas com a solução tampão de acetato de sódio de acetato de sódio a pH 4,0 também resultou em elevados valores de coeficiente de correlação, principalmente, nos solos argilosos e arenosos (Figuras 15 e 17). De acordo com Liang al. (1994), o método do acetato de sódio tamponado superestima a quantidade de Si disponível para as plantas, pois em solos calcários com altos teores de Si disponível, determinados por este método, as culturas ainda respondem ao fornecimento de Si. Porém, em solos tropicais (ácidos), o uso do acetato de sódio tamponado para extrair Si e para determinar a sua necessidade às plantas, não tem sido intensivamente estudado.

Independentemente do método de extração, os extratores salinos, cloreto de cálcio e cloreto de potássio, proporcionaram os menores valores de coeficiente de correlação, principalmente nos solos de textura média e arenosa (Figuras 16 e 17). De acordo com Berthelsen et al. (2002), os extratores tendem a atacar o Si em diferentes componentes da matriz do solo, sendo que soluções salinas diluídas, tais como cloreto de cálcio e cloreto de potássio, mensuram principalmente os teores de Si disponíveis na solução do solo. Assim, os menores coeficientes de correlação obtidos com esses extratores, podem ser atribuídos, em parte, a ineficiência destes extratores em solubilizar o Si adsorvido aos óxidos de Fe e de Al, como pode ser observado pelos menores teores de Si disponível no solo (Tabela 4).

### **6.7 Teores de Si x produtividade de colmos de cana-de-açúcar**

Quando foram considerados todos os solos (textura argilosa, média e arenosa), não houve correlações entre os teores de Si do solo e a produtividade de colmos da cana-de-açúcar, exceto para a extração de Si do solo feita pelo método do micro-ondas com o extrator tampão de acetato de sódio a pH 4,0 (Figura 18). Percebe-se para esse método de extração e extrator, que os pontos não estão distribuídos uniformemente ao longo da reta que compõe o gráfico, o que indica baixa precisão na extração de Si disponível, em comparação a produtividade das plantas de cana-de-açúcar. Esses resultados indicam que praticamente, nenhum dos métodos e/ou extratores utilizados são capazes de prever com exatidão a disponibilidade de Si para as plantas de cana-de-açúcar nos 3 tipos de solo estudados, ou seja, de textura argilosa, média e arenosa.



**Figura 18.** Correlação entre os teores de Si no solo e a produtividade de colmos da cana-de-açúcar, em solos de textura argilosa, média e arenosa, utilizando dois métodos de extração de Si e os extratores cloreto de cálcio (a), água (b), cloreto de potássio (c), tampão de acetato de sódio a pH 4,0 (d) e ácido acético (e). <sup>ns</sup>, \* são: não significativo e significativo a 5% de probabilidade pelo teste t.

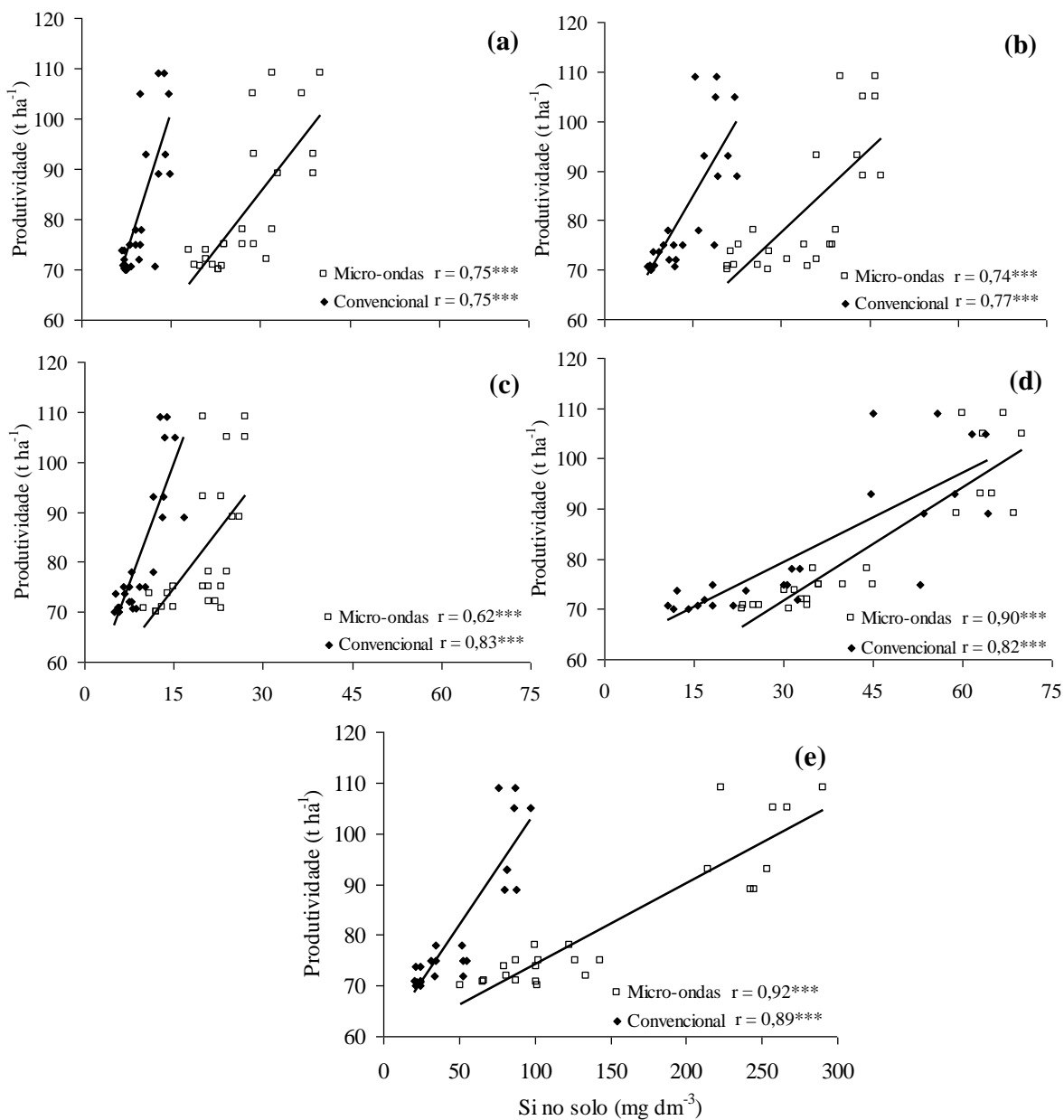
Para os solos de textura argilosa foram constatadas correlações positivas e significativas entre os teores de Si do solo e a produtividade da cana-de-açúcar para ambos os métodos de extração e em todos os extratores avaliados (Figura 19). Os maiores valores de coeficiente de correlação entre os teores de Si do solo e a produtividade



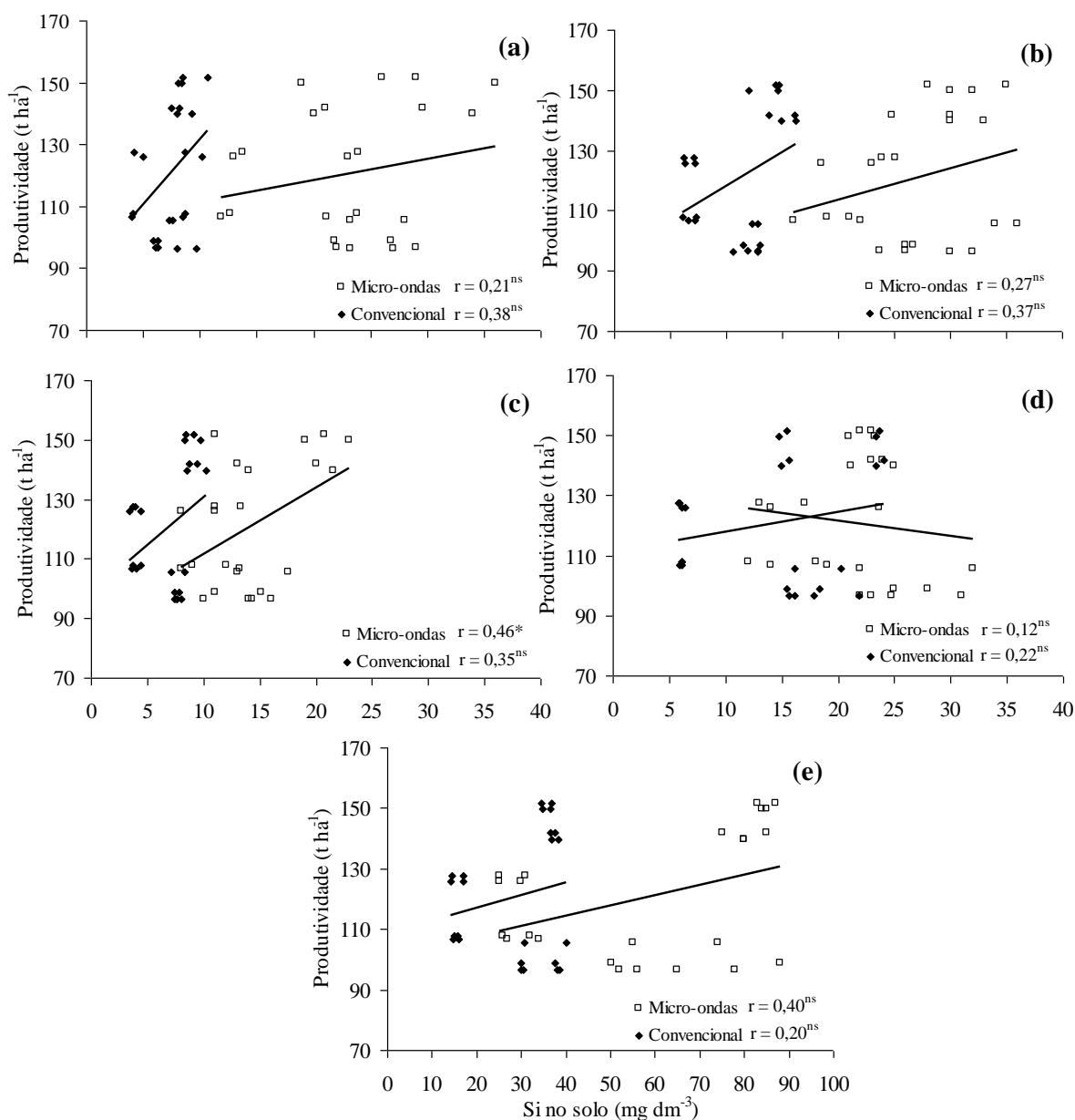
da cana-de-açúcar foram de 0,92 e 0,90, obtidos com a extração pelo método do micro-ondas, utilizando as soluções extratoras de ácido acético e tampão de acetato de sódio a pH 4,0. A extração de Si pelo método convencional, utilizando os extratores ácido acético, cloreto de potássio e tampão de acetato de sódio a pH 4,0 resultaram em coeficientes de correlação de 0,89; 0,83 e 0,82, ou seja, menores que os obtidos com o método do micro-ondas com os extratores ácido acético e tampão de acetato de sódio a pH 4,0. Independentemente do método de extração, os coeficientes de correlação obtidos com os extratores cloreto de cálcio e água foram similares e ficaram entre 0,74 e 0,77 (Figura 19).

Nos solos de textura média não houve correlações entre os teores de Si do solo e a produtividade da cana-de-açúcar para praticamente todos os métodos e extratores de Si (Figura 20). Houve correlação positiva e significativa entre os teores de Si do solo e a produtividade da cana-de-açúcar, apenas quando foi feita a extração pelo método do micro-ondas com o extrator cloreto de potássio ( $r = 0,46^*$ ). Entretanto houve baixa precisão entre a extração de Si disponível e a produtividade da cultura, como pode ser observado pela desuniformidade na distribuição dos pontos ao longo da reta que compõe o gráfico (Figura 20).

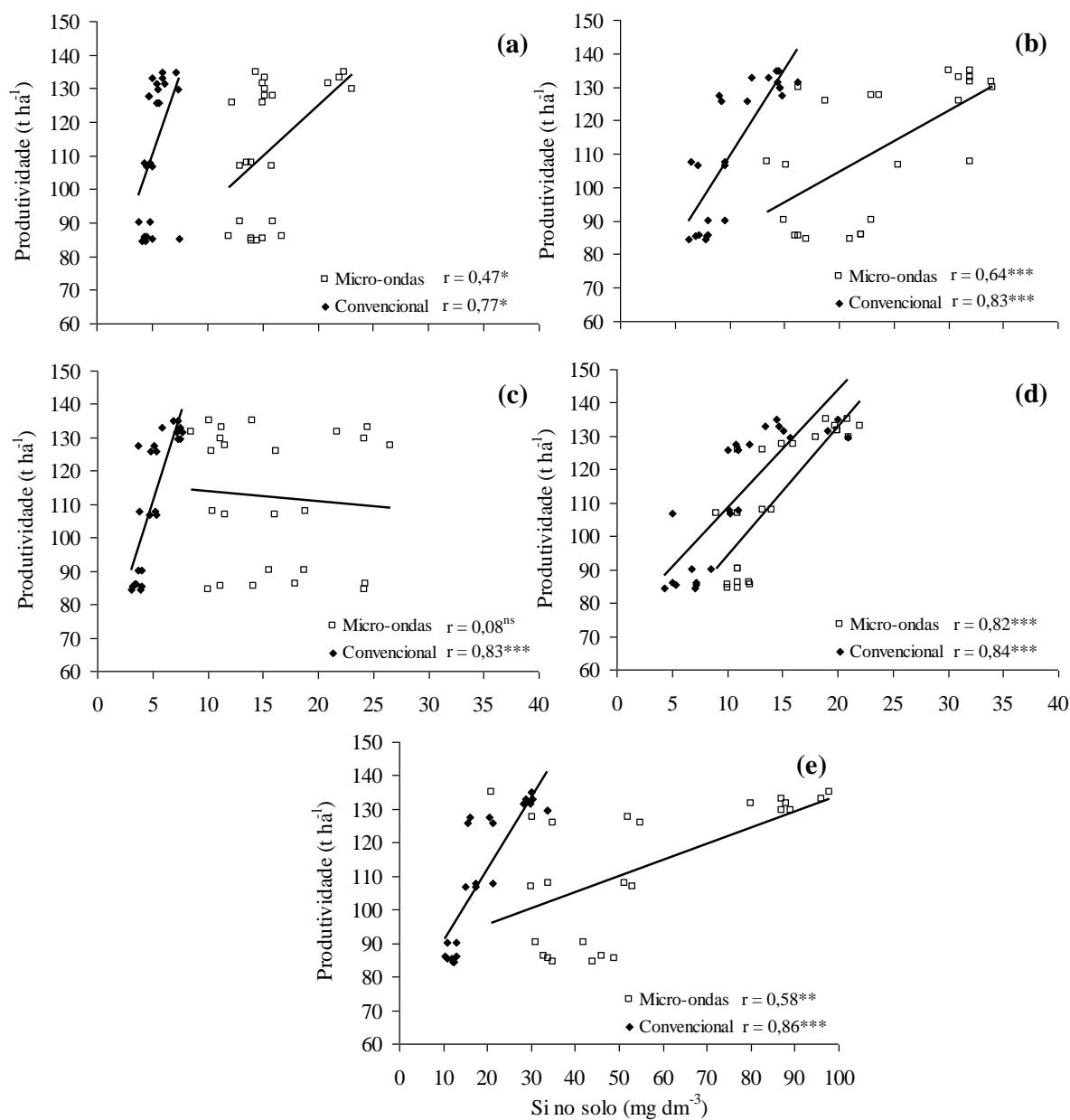
Nos solos arenosos, verificou-se que a extração de Si do solo pelo método do micro-ondas com a solução de cloreto de potássio não apresentou correlação com a produtividade de colmos (Figura 21). Nas demais condições de extração de Si do solo, houve correlações positivas e significativas entre os teores de Si do solo e a produtividade da cana-de-açúcar. A extração pelo método convencional, utilizando os extratores ácido acético, tampão de acetato de sódio a pH 4,0, cloreto de potássio, água e cloreto de cálcio proporcionaram os maiores coeficientes de correlação, cujos valores foram de 0,86; 0,84; 0,83; 0,83 e 0,77, respectivamente. Os maiores valores de coeficiente de correlação obtidos com o método do micro-ondas foram de 0,82; 0,64 e 0,58; obtidos com os extratores tampão de acetato de sódio a pH 4,0, água e ácido acético, respectivamente.



**Figura 19.** Correlação entre os teores de Si no solo e a produtividade de colmos da cana-de-açúcar, em solos de textura argilosa, utilizando dois métodos de extração de Si e os extratores cloreto de cálcio (a), água (b), cloreto de potássio (c), tampão de acetato de sódio a pH 4,0 (d) e ácido acético (e). \*\*\* é: significativo a 0,1% de probabilidade pelo teste t.



**Figura 20.** Correlação entre os teores de Si no solo e a produtividade de colmos da cana-de-açúcar, em solos de textura média, utilizando dois métodos de extração de Si e os extratores cloreto de cálcio (a), água (b), cloreto de potássio (c), tampão de acetato de sódio a pH 4,0 (d) e ácido acético (e). <sup>ns</sup>, \* são: não significativo e significativo a 5% de probabilidade pelo teste t.



**Figura 21.** Correlação entre os teores de Si no solo e a produtividade de colmos da cana-de-açúcar, em solos de textura arenosa, utilizando dois métodos de extração de Si e os extratores cloreto de cálcio (a), água (b), cloreto de potássio (c), tampão de acetato de sódio a pH 4,0 (d) e ácido acético (e). ns, \*, \*\*, \*\*\* são: não significativo e significativo a 5%, 1% e 0,1% de probabilidade pelo teste t.

## 7 CONCLUSÕES

Não houve um único extrator e/ou método de extração que representasse de forma adequada a disponibilidade de Si para a cultura da cana-de-açúcar nos solos de textura argilosa, média e arenosa.

Foi possível quantificar a disponibilidade de Si no solo pelo método do micro-ondas com um nível de precisão igual ou até superior ao obtido pelo método convencional. Contudo, assim como no método convencional, não se conseguiu estimar adequadamente a disponibilidade de Si em solos de diferentes texturas utilizando um único extrator.

A estimativa da disponibilidade de Si no solo pelo método do micro-ondas foi melhor utilizando os extratores tampão de acetato de sódio a pH 4,0 e ácido acético nos solos argilosos, água no solo de textura média e tampão de acetato de sódio a pH 4,0 nos solos arenosos.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADATIA, M. H.; BESFORD, R. T. The effects of silicon on cucumber plants grown in recirculating nutrient solution. **Annals of Botany**, v.58, n.3, p.343-351, 1986.

AGARIE, S.; HANAOKA, N.; UENO, O.; MIYAZAKI, A.; KUBOTA, F.; AGATA, W.; KAUFMAN, P.B. Effects of silicon on tolerance to water deficit and heat stress in rice plants (*Oryza sativa* L.), monitored by electrolyte leakage. **Plant Production Science**. v.1, p.96-103, 1998.

ALCARDE, J. C. **Corretivos da acidez dos solos**. São Paulo: ANDA, 1992. 26p. (Boletim Técnico, 6).

AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; COSTA, L. M.; DIAS, A.; BARROS, N. F. Aplicação de resíduo siderúrgico em Latossolo: efeitos na correção do solo e na disponibilidade de nutrientes e metais pesados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.17, p.229-304, 1993.

ARANTES, V. A. **Aplicação de silício para arroz de sequeiro cultivado em material de solos fase Cerrado**. 1997. 42p. Monografia (Graduação em Agronomia)- Universidade Federal de Uberlândia.

ARRUDA, D. P. **Avaliação de extratores químicos na determinação de silício disponível em solos cultivados com cana-de-açúcar**. 86p. 2009. Dissertação (Mestrado

em Agronomia/Energia na agricultura) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. 2009.

BARBOSA FILHO, M. P. Importância do silício para a cultura do arroz. **Informações Agrônômicas**, Piracicaba: Potafos, n.89, p.1-8, 2000. (Encarte técnico).

BARBOSA FILHO, M. P.; SNYDER, G. H.; PRABHU, A. S.; DATNOFF, L. E.; KORNDORFER, G. H. **Importância do silício para a cultura do arroz**. Piracicaba: Potafos, 2000. 8p. (Encarte técnico, 89).

BAYLIS, A. D.; GRAGOPONLON, C.; DAVIDSON, K. J. Effects of silicon on the toxicity of aluminium to soybean. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.25, p.537-546, 1994.

BERTHELSEN, S.; NOBLE, A.; KINGSTON, G.; HURNEY, A.; RUDD, A. (2002). Effect of Ca-silicate amendments on soil chemical properties under a sugarcane cropping system. In: 2<sup>th</sup> Silicon in Agriculture Conference, **Proceedings...** Tsuruoka, Japan. Japanese Society of Soil Science and Plant Nutrition. 2002. p.57.

BIRCH, H. F. Phosphate response, base saturation and silica relationship in acids soils. **Journal of Agricultural Science**, v.43, p.229-235, 1953.

BOAVENTURA, G. R.; RIBEIRO, R. L. V. Decomposição de silicatos usando forno de micro-ondas. **Geochimica Brasiliensis**, v.10, p.217-224, 1996.

CAMARGO, M. S. **Aplicação de silicato de cálcio na recuperação de pastagem degradada de Brachiaria decumbens**. 2003. 49p. Monografia (Graduação em Agronomia)-Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2003. 49p.

CAMARGO, M. S.; KORNDÖRFER, G. H.; CORRÊA, G. F.; PEREIRA, H. S.; BARBOSA, D. S.; RESENDE, R. H. Extratores de silício solúvel em solos: influência calcário e fósforo. **Bioscience Journal**, v.21, n.2, p.9-19, 2005.

CANTARELLA, H.; RAIJ, B. van.; COSCIONE, A. R.; ANDRADE, J. C. Determinação de alumínio, cálcio e magnésio trocáveis em extrato de cloreto de potássio. In: RAIJ, B. van.; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. (eds). **Análise química**

**para avaliação da fertilidade de solos tropicais.** Campinas: Instituto Agronômico, 2001. p.213-223.

CARVALHO, R.; FURTINI NETO, A. E.; CURI, N.; FERNANDES, L. A.; OLIVEIRA JÚNIOR, A. C. Dessorção de fósforo por silício em solos cultivados com eucalipto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.24, p.69-74, 2000.

CASTRO, G. S. A. **Alterações físicas e químicas do solo em função do sistema de produção e da aplicação superficial de silicato e calcário.** 2009. 150p. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Agricultura) - Faculdade de Ciências Agronômicas, Botucatu, 2009. 150p.

COCKER, K. M.; EVANS, D. E.; HODSON, M. J. The amelioration of aluminium toxicity by silicon in higher plants: solution chemistry or an in plant mechanism. **Plant physiology**, v.104, p.608-614, 1998.

CORRALES, I.; POSCHENRIEDER, C.; BARCELÓ, J. Influence of silicon pretreatment on aluminium toxicity in maize roots. **Plant and Soil**, v.190, p.203-209, 1997.

CRUSCIOL, C.A.C.; PULZ, A.L.; LEMOS, L.B.; SORATTO, R.P.; LIMA, G.P.P. Effects of silicon and drought stress on tuber yield and leaf biochemical characteristics in potato. **Crop Science**, v.49, n.3, p.949-954, 2009.

DALTO, G. **Manejo de silicato e calcário em soja cultivada sobre palhada de cana-de-açúcar.** 2003. 102p. Tese (Doutorado)-Universidade Federal Uberlândia, 2003. 102p.

DATNOFF, L. E; SNYDER, G. H; KORNDÖRFER, G. H. **Silicon in agriculture.** Amsterdam: Elsevier science, 2001. v.8, 424p.

ELLIOT, 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.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisas de Solos. **Manual de métodos de análise de solo.** 2. ed. EMBRAPA: Rio de Janeiro, 1997. 212p.



EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. EMBRAPA: Rio de Janeiro, 1979. 80p.

ENGEL, W. Contribution to the function of silica in plant tissues. **Naturwissenschaften**, v.45, p.316-317, 1958.

EPSTEIN, E. **The anomaly of silicon in plant biology**. Washington: Proceedings of the National Academy of Sciences. v.91, n.1, p.11-17, 1994.

FARIA, R. **Efeito da acumulação de silício e a tolerância das plantas de arroz do sequeiro ao déficit hídrico do solo**. 2000. 125p. Dissertação (Mestrado)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2000. 125p.

FREITAS, L. C.; COSTA FILHO, J. F.; ALOISI, R. R.; MELO, W. J. Contribuição ao estudo da sílica solúvel em alguns perfis de solos. **Científica**, v.5, n.2, p.296-305, 1977.

GALVEZ, L.; CLARK, R. B.; GOURLEY, L. M.; MARANVILLE, J. W. Silicon interactions with manganese and aluminum toxicity in sorghum. **Journal of Plant Nutrition**, v.10, p.1139-1147, 1987.

GIBSON, J. A. E. Kinetics of silicon and aluminum release from soils during extraction with 0,01 M calcium chloride. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.25, p.3393-3403, 1994.

GIFFORD, R. D.; FRUGOLI, D. M. Silica sources in soil solution. **Nature**, v.145, p.386-388, 1964.

GUTIERREZ, R. S.; INOCÊNCIO, M. F.; NOVELINO, J. O. Extração de silício em solos fertilizados com fosfato e silicato. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v.41, n.1, p.1-7, 2011.

HALLMARK, C. T.; WILDING, L. P.; SMECK, N. E. Silicon. In: PAGE, A. L.; MILLER, R. H.; KEENEY, D. R. (eds.) **Methods of Soil Analysis, Chemical and Microbiological Properties**. Madison: American Society of Agronomy-Soil Science Society. 1982. p.263-273.

HODSON, M. J.; SANGSTER, A. G. The interaction between silicon and aluminium in *Sorghum bicolor* (L.) Moench: growth analysis and x-ray microanalysis. **Annals of Botany**, v.72, p.389-400, 1993.

HOLMGREN, G. G. S. A rapid citrat-dithionite extractable iron procedure. **Soil Science Society of American Proceedings**, v.31, p.210-211, 1967.

HORIGUCHI, T. Mechanism of manganese toxicity and tolerance of plants. VI. Effect of silicon on alleviation of manganese toxicity of rice plants. **Soil Science Plant Nutrition**, v.34, n.1, p.65-73, 1988.

ILER, R. K. The Chemistry of Silica: Solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry of silica. **Wiley Interscience**, 1979.

IMAIZUMI, K.; YOSHIDA, S. Edaphological studies on silicon supplying power of paddy soils. **Bulletin of the National Institute of Agricultural Sciences**, v.8, p.261-304, 1958.

JACKSON, M. L. Clay transformation in soil genesis during the quaternary. **Soil Science**, v.99, p.15-22, 1965.

JACKSON, M. L. **Soil chemical analysis**: Advanced course. Madison, Univ. of Wisconsin, Department. Soils, 1958. 991p.

JANKOWIAK, M. E.; LEVIER, R. R. Elimination of phosphorus interference in the colorimetric determination of silicon in biological materials. **Analytical Biochemistry**, v.44, p.462-472, 1971.

JONES, L. H. P.; HANDRECK, K. A. Silica in soils, plants and animals. **Advances in Agronomy**, v.19, p.107-149, 1967.

KATO, N.; OWA, N. Evaluation of Si availability in slag fertilizers by an extraction method using a cation exchange resin. **Soil Science & Plant Nutrition**, v.43, p.351-359, 1997.

KILMER, V. J. Silicon. In: BLACK, C. A. (eds). **Methods of soil analysis**. Madison: American Society of Agronomy, 1965. 63p. (Monograph, 9).

KORNDÖRFER, G. H.; COELHO, N. M.; SNYDER, G. H.; MIZUTANI, C.T. Avaliação de métodos de extração de silício em solos cultivados com arroz de sequeiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.23, n.1, p. 101-106, 1999.

KORNDÖRFER, G. H.; PEREIRA, H. S.; CORRÊA, G. F. Disponibilidade de silício em solos: efeito do pH, Si e extratores. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 29. 2003. **Anais...** Ribeirão Preto, UNESP, 2003, CD-Rom.

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

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

LEITE, P. C. **Interação silício-fósforo em Latossolo Roxo cultivado em casa-de-vegetação**. 1997. 87p. Tese (Doutorado), Universidade Federal de Viçosa, 1997. 87p.

LIANG, Y. C.; MA, T. S.; LI, F. J.; FENG, Y. J. Silicon availability and response of rice and wheat to silicon in calcareous soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.25, p.2285-2297, 1994.

LIMA FILHO, O. F.; LIMA, M. T. G.; TSAI, S. M. O silício na agricultura. **Informações Agrônomicas**, Potafós: Piracicaba, n.87. 7p. 1999. (Encarte técnico).

LOPES, A. S. **Solos sob cerrado: características, propriedades e manejo**. Piracicaba: Potafos, 1983. 162p.

LOPES, M.S. **Relações entre pH e adsorção de P e Si em solos**. 1977. 117f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas)-Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1977.

MA, J.; TAKAHASHI, E. Effect of silicate on phosphate availability for rice in a P-deficient soil. **Plant and Soil**, v.133, n.2, p.151-155, 1991.

MA, J.F.; TAKAHASHI, E. **Soil, fertilizer and plant silicon research in Japan**. Amsterdam: Elsevier Science, 2002. 274p.

MA, J.F.; TAMAI, K.; YAMAJI, N.; MITANI, N.; KONISHI, S.; KATSUHARA, M.; ISHIGURO, M.; MURATA, Y.; YANO, M. A silicon transporter in rice. **Nature**, v.440, p.688-691, 2006.

MALAVOLTA, E. **Elementos de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Agronômica Ceres, 1980. 251p.

MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants**. 2 ed. New York: Academic Press, 1995. 889p.

MATICHENKOV, V. V.; AMMOSOVA, Y. A. M.; BOCHARNIKOVA, E. A. The method for determining of plant available silica in soil. **Agrochemistry**, n.1, p.76-84, 1997.

MAUAD, M.; CRUSCIOL; C. A. C. GRASSI FILHO, H.; MACHADO, S. R. Deposição de sílica e teor de nitrogênio e silício em arroz. **Semina: Ciências Agrárias**, v.34, n.4, p.1653-1662, 2013.

MCKEAGUE, J. A.; CLINE, M. G. Silica in soils. **Advances in Agronomy**, v.15, p.339-397, 1963.

MEHRA, O. P.; JACKSON, M. L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: **CLAYS & CLAY MINERAL CONFERENCE**, 7., London, 1960. **Proceedings**. London, v.7, 1960. p.317-327.

MELO, V. F.; CORRÊA, G. F.; RIBEIRO, A. N.; MASCHIO, P. A.; LIMA, V. C. Importância das espécies minerais no K total da fração argila de solos do Triângulo Mineiro, **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.27, n.5, p.09-10, 2003.

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

NONAKA, K.; TAKAHASHI, K. A method of assessing the need of silicate fertilizers in paddy soils. In: **XIV INTERNATIONAL CONGRESS OF SOIL SCIENCE**, 14, Kioto, 1990. **Proceedings**. Kioto, 1990. p.513-514.

NOVAIS, R. F.; BARROS, N. F.; LEITE, F. P.; TEIXEIRA, J. L.; LEAL, P. G. L. Eficiência agrônômica de escórias da Siderúrgica Pains. Viçosa-MG, Universidade Federal de Viçosa, 1993. 110p.

NOVOZAMSKY, I.; VANECK, R.; HOUBA, V. J. G. A rapid determination of silicon in plant material. **Communication in Soil Science and Plant Analysis**, v.15, p.205-211, 1984.

OLIVEIRA, E. L., MUZILLI, O.; IGUE, K.; TORNERO, M. T. T. Avaliação da eficiência agrônômica dos fosfatos naturais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.8, p.63-67, 1984.

PEREIRA, C. M.; HANSEL, F. A.; RADOMSKI, M. I.; VERDECKIN, M. G. Micro-ondas como alternativa na abertura de amostras para dosagem de silício em tecido foliar de espécies florestais por determinação colorimétrica. **Pesquisa Florestal Brasileira**, n.56, p.105-109, 2008.

PEREIRA, H. S.; ASSIS, M. H.; KORNDÖRFER, G. H. Métodos para análise de solos e fertilizantes para silício. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO SOBRE SILÍCIO NA AGRICULTURA, 5, 2010, Viçosa-MG. **Anais...** Viçosa: Suprema Gráfica, 2010. p.155-169.

PEREIRA, H. S.; BARBOSA, N. C.; CARNEIRO, M. A. C.; KORNDÖRFER, G. H. Avaliação de fontes e extratores de silício no solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 42, n. 2, p. 239-247, 2007.

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.

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

PIAU, W. C. **Viabilidade do uso de escórias como corretivo e fertilizantes**. 1991. 99p. Dissertação (Mestrado) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1991.

PLUNCKNETT, D. L. The use soluble silicate in Hawaiian agriculture. **University of Queensland Papers**, Brisbane, Australia. v.1, n.6, p.203-233, 1972.

PULZ, A. L.; CRUSCIOL, C. A. C.; LEMOS, L. B.; SORATTO, R. P. Influência de silicato e calcário na nutrição, produtividade e qualidade da batata sob deficiência hídrica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.32, p.1651-1659, 2008.

QUEIROZ, A. A. **Reação de fontes de silício em quatro solos de cerrado**. 2003. 40p. Monografia (Graduação em Agronomia) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia. 2003.

RAIJ, B. van.; QUAGGIO, J. A.; CANTARELLA, H.; ABREU, C. A. Os métodos de análise química do sistema IAC de análise de solo no contexto nacional. In: RAIJ, B. van.; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. (eds). **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônômico, 2001. p.5-39.

RAIJ, B. van; CAMARGO, O. A. Sílica solúvel em solos. **Bragantia**, v.32, n.3, p.223-231, 1973.

RAMOS, L. A **Corretivos e condicionadores na correção do solo através de colunas de lixiviação**. 2003. 43p. Monografia (Graduação em Agronomia) - Universidade Federal de Uberlândia, 2003.

RAVEN, J. A. The transport and function of silicon in plants. **Biological Reviews of Cambridge Philosophical Society**, v.58, p.179-207, 1983.

ROTHBUHR, L.; SCOTT, F. A study of the uptake of silicon and phosphorus by wheat plants with radio chemical methods. **Biochemie Journal**, v.65, p.641-645, 1957.

ROY, A. C. Influence of calcium silicate on phosphate solubility and availability in Hawaiian latossols. In: SYMPOSIUM ON SOIL FERTILITY AND EVALUATION, 1971, Honolulu. **Proceedings...** New Delhi: University of Hawaii, 1971. p.756-765.

SANCHEZ, P.; UEHARA, G. Management considerations for acid soils with high phosphorus fixation capacity. IN: KHASAWNECH, F. E.; SAMPLE, E. C.; KAMPRATH, E. J. (Eds.). **The role of phosphorus in agriculture**. Madison, 1980. p.471-514.

SANTOS, A. P. **Espectroscopia de infravermelho próximo em análises de solos e plantas**. 2011. 73p. Dissertação (Mestrado em Solos)-Universidade Federal de Uberlândia. 2011.

SAVANT, N. K.; KORNDORFER, G. H.; DATNOFF, L. E.; SNYDER, G. H. Silicon nutrition and sugarcane production: a review. **Journal Plant Nutrition**. v.12, n.22, p.1853-1903, 1999.

SHERMAN, G. D. Crop growth response applications of calcium silicate to tropical soil in Hawaiian Islands. **Agricultural Digest**, v.18, p.11-19, 1969.

SILVA, F.; SOUZA, S. S. Calibração de forno de microondas - Experimento 1. In: WORKSHOP SOBRE PREPARO DE AMOSTRAS – MÉTODOS DE DECOMPOSIÇÃO DE AMOSTRAS, 3., 2000, São Carlos, SP. **Anais...** São Carlos: Embrapa Pecuária Sudeste, 2000.

SNYDER, G. H. Development of a silicon soil test for Histosolgrown rice. **Belle Glade**, Univ. Florida, 1991. (EREC Res. Report.).

SNYDER, G. H. Methods for silicon analysis in plants, soils and fertilizers. In: DATNOFF, L. E.; SNYDER, G. H.; KORNDÖRFER, G. H. **Silicon in agriculture**. Amsterdam: Elsevier, 2001. p.185-196.

SUMIDA, H. Silicon supplying capacity of paddy soils and characteristics of silicon uptake by rice plants in cool regions in Japan. **Bulletin of the Tohoku National Agricultural Experiment Station**, v.85, p.1-46, 1992.

TAKAHASHI, E. Uptake mode and physiological functions of silica. **Science of the rice plant**. v.2, p.58-71, 1995.

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.**, v.38, p.75-114, 1981.

TOKURA, A. M.; FURTINI NETO, A. E.; CURI, N.; CARNEIRO, L. F.; ALOVISI A. A. Silício e fósforo em diferentes solos cultivados com arroz de sequeiro. **Acta Scientiarum Agronomy**, v. 29, n. 1, p. 9-16, 2007.

VIDAL, A. A. **Fontes de silício para a cultura do arroz**. Uberlândia, Universidade Federal de Uberlândia, 2003. 34p.

VISSOCKII, Z. Z.; POLIAKOV, V. M. The change of pore structure of silica-gel under the form created substances in steam forms. **Doklady Academic Science**, v.129, p.831-834, 1959.

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

WEAVER, R. M.; SYERS, J. K.; JACKSON, M. L. Determination of silica in citrate-bicarbonate-dithionite extracts of soils. **Proceedings of the Soil Science Society of America**, v.32, n.5, p.497-501, 1968.

XU, G.; ZHAN, X.; CHUNHUA, L.; BAO, S.; LIU, X.; CHU, T. Assessing methods of available silicon in calcareous soils. **Communication in Soil Science and Plant Analysis**, v.32, p.787-801, 2001.

YOSHIDA, S. Chemical aspects of the role of silicon in physiology of the rice plant. **Bulletin of the National Institute of Agricultural Sciences**, Ibaraki, v.15, p.1-58, 1965.

YOSHIDA, S.; FORNO, D.A.; COOK, J.H.; GOMEZ, K.A. **Laboratory manual for physiological studies of rice**. 3. ed. Los Banos: IRRI, 1976. 83p.