

GUILHERME CONSTANTINO MEIRELLES

**METODOLOGIAS PARA QUANTIFICAÇÃO DE SILÍCIO NO SOLO E NA PLANTA
DE ARROZ EM SOLOS TROPICAIS**

Botucatu

2022

GUILHERME CONSTANTINO MEIRELLES

**METODOLOGIAS PARA QUANTIFICAÇÃO DE SILÍCIO NO SOLO E NA PLANTA
DE ARROZ EM SOLOS TROPICAIS**

Tese apresentada à Faculdade de Ciências Agronômicas da Unesp Câmpus de Botucatu, para obtenção do título de Doutor em Agronomia – Agricultura.

Orientador: Prof. Dr. Dirceu Maximino Fernandes

Coorientadora: Profa. Dra. Angélica Cristina Fernandes Deus

Botucatu

2022

M514m	<p>Meirelles, Guilherme Constantino</p> <p>Metodologias para quantificação de silício no solo e na planta de arroz em solos tropicais / Guilherme Constantino Meirelles. – Botucatu, 2022</p> <p>86 p.</p> <p>Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências Agrônômicas, Botucatu</p> <p>Orientador: Dirceu Maximino Fernandes</p> <p>Coorientadora: Angélica Cristina Fernandes Deus</p> <p>1. ácido acético. 2. cloreto de cálcio. 3. resina. 4. Oryza sativa. I. Título.</p>
-------	--

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de Ciências Agrônômicas, Botucatu. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO


TÍTULO DA TESE: METODOLOGIAS PARA QUANTIFICAÇÃO DE SILÍCIO NO SOLO E NA PLANTA DE ARROZ EM SOLOS TROPICAIS


AUTOR: GUILHERME CONSTANTINO MEIRELLES


ORIENTADOR: DIRCEU MAXIMINO FERNANDES


COORIENTADORA: ANGÉLICA CRISTINA FERNANDES DEUS

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em AGRONOMIA (AGRICULTURA), pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. DIRCEU MAXIMINO FERNANDES (Participação Virtual)
Ciência Florestal, Solos e Ambiente / Faculdade de Ciências Agrônômicas de Botucatu - UNESP

Prof. Dr. HÉLIO GRASSI FILHO (Participação Virtual) 
Ciência Florestal, Solos e Ambiente / Faculdade de Ciências Agrônômicas de Botucatu - UNESP

Prof. Dr. ROBERTO LYRA VILLAS BÔAS (Participação Virtual) 
Solos e Recursos Ambientais / Faculdade de Ciências Agrônômicas de Botucatu - UNESP

Prof. Dr. REGES HEINRICHS (Participação Virtual) 
Produção Vegetal / Faculdade de Ciências Agrárias e Tecnológicas de Dracena - UNESP

Prof. Dr. CARLOS SÉRGIO TIRITAN (Participação Virtual) 
Produção Vegetal / Universidade do Oeste Paulista

Botucatu, 24 de janeiro de 2022

À minha esposa Izabela, meu filho Francisco, minha mãe Vânia, minha irmã Flávia, a meus avôs, Agostinho e Dalva pelo incentivo, amor, carinho, pela paciência, apoio e força, DEDICO.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pelas oportunidades, saúde e proteção concedidas ao longo dessa caminhada.

A minha mãe Vânia, a minha irmã Flávia e meus avós Agostinho e Dalva pela dedicação, paciência, carinho e amor que contribuiu para minha formação;

A minha esposa Izabela e meu filho Francisco por todo companheirismo, amizade e paciência.

À Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, em especial à Faculdade de Ciências Agronômicas, Campus de Botucatu pela oportunidade e suporte.

Ao meu orientador Prof. Dr. Dirceu Maximino Fernandes por partilhar com generosidade seus conhecimentos, pelo apoio e oportunidades durante meu doutorado, pelos seus ensinamentos e paciência.

A minha co-orientadora Angélica Cristina Fernandes Deus por sua paciência, pela amizade, e pelos ensinamentos transmitidos, pela confiança e grande apoio no desenvolvimento dessa pesquisa.

Aos professores/pesquisadores que aceitaram compor as bancas de qualificação e defesa da tese.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Aos colegas e funcionários do Departamento de Solos que contribuíram no desenvolvimento deste trabalho, Adriana, José Carlos, Dorival, Marta, Jair e Sonia.

Aos funcionários da Fazenda Lageado por todos os serviços prestados.

Ao Programa de Pós-graduação em Agronomia (Agricultura) e à Faculdade de Ciências Agronômicas, pela oportunidade e formação.

Aos alunos e amigos pelo companheirismo e ajuda na execução dos trabalhos, em especial Katerine Andrade De Almeida e Lara Carlin Barbosa.

Aos meus familiares e amigos por fazerem parte da minha vida e tornarem os meus dias mais leves.

E por fim, a todos que de alguma forma contribuíram para a realização desta pesquisa. Muito obrigado!

RESUMO

Na agricultura brasileira há um aumento da utilização de fertilizantes silicatados, e para isso as metodologias de quantificação de Si foram estudadas visando obter maior correlação do silício extraído dos solos e plantas. O objetivo do estudo foi avaliar a capacidade de extração e a eficiência das diferentes metodologias buscando as que melhor correlacionem o Si disponível no solo com o Si absorvido pelas plantas. E para as metodologias de planta o objetivo foi identificar se com as modificações na metodologia de análise de silício na planta (método amarelo) possibilitaria maior estabilidade na leitura e comparar com a extração de silício pelo método da digestão úmida pelo método azul. Estudou-se modificações em metodologias de extração de Si do solo com os extratores cloreto de cálcio (CaCl_2), ácido acético e resina trocadora de íons. Para tanto utilizou-se 18 solos e as modificações foram feitas na velocidade, no período de agitação da solução solo/extrator e nas concentrações da solução extratora com leitura por colorimetria e plasma. O primeiro experimento conduzido em casa de vegetação com a cultura do arroz foi sem adubação silicatada, e foi realizada a frequência acumulada relativa e a correlação dos Si acumulado pela parte aérea da planta de arroz com o Si extraído do solo pelas diferentes metodologias. No segundo experimento analisou oito solos, que receberam três doses de Si ($120, 240$ e 480 kg ha^{-1}) tendo como fonte silicato de cálcio, mais o tratamento controle (0 kg ha^{-1}). Nesta etapa avaliou-se as metodologias de extração de Si selecionadas no primeiro experimento e foi realizada a frequência acumulada relativa e a correlação dos Si acumulado pela parte aérea da planta de arroz (método da autoclave) com o Si extraído do solo pelas diferentes metodologias e analisou-se os métodos de silício na planta (método da autoclave, autoclave com modificações e o método de digestão úmida). Concluiu-se no primeiro experimento que os extratores têm capacidades distintas de extrair o silício do solo e as metodologias do ácido acético, do cloreto de cálcio e da resina com 12 horas de agitação apresentaram alta correlação. No segundo experimento o extrator cloreto de cálcio teve maiores correlações, a metodologia da autoclave com modificações apresentou maior estabilidade, e o método da digestão úmida teve menor eficiência.

Palavras Chave: ácido acético; cloreto de cálcio; resina; *Oryza sativa*.

ABSTRACT

In Brazilian agriculture there is an increase in the use of silicate fertilizers, and for this the Si quantification methodologies were studied in order to obtain a greater correlation between silicon extracted from soils and plants. The aim of the study was to evaluate the extraction capacity and efficiency of different methodologies, looking for those that better correlate the Si available in the soil with the Si absorbed by the plants. And for the plant methodologies, the objective was to identify if with the modifications in the methodology of silicon analysis in the plant (yellow method) it had greater stability in reading and to compare with the silicon extraction by the wet digestion method by the blue method. Modifications in soil Si extraction methodologies were studied using calcium chloride (CaCl_2), acetic acid and ion exchange resin extractors. For that, 18 soils were used and the modifications were made in the speed, in the agitation period of the soil/extractor solution and in the concentrations of the extracting solution with reading by colorimetry and plasma. The first experiment conducted in a greenhouse with the rice crop without silicate fertilization, and was performed the relative accumulated frequency and the correlation of Si accumulated by the aerial part of the rice plant with Si extracted from the soil by different methodologies. The second experiment analyzed eight soils, which received three Si doses (120, 240 and 480 kg ha⁻¹) having calcium silicate as a source, plus the control treatment (0 kg ha⁻¹). In this step, were evaluated the Si extraction methodologies selected in the first experiment and were realized the relative accumulated frequency and the correlation of Si accumulated by the aerial part of the rice plant (autoclave method) with the Si extracted from the soil by the different methodologies were performed and the silicon in the plant methods were analyzed (method autoclave, autoclave with modifications and the wet digestion method). It is concluded that in the first experiment that the extractors have different capacities to extract silicon from the soil and the methodologies of acetic acid, calcium chloride and resin with 12 hours of agitation showed a high correlation. In the second experiment, the calcium chloride extractor had higher correlations, the autoclave methodology with modifications showed greater stability, and the wet digestion method had lower efficiency.

Keywords: acetic acid; calcium chloride; resin; *Oryza sativa*.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	17
2.1	Metodologias de extração de silício do solo.....	17
2.2	Metodologia de extração de silício nas plantas.....	19
2.3	Silício na cultura do arroz.....	20
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	22
3.1	Seleção e caracterização dos solos.....	22
3.2	Primeiro Experimento.....	24
3.2.1	Experimento de casa de vegetação.....	24
3.2.2	Avaliação das metodologias de extração de silício do solo.....	26
3.2.2.1	<i>Extrator cloreto de cálcio, CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹.....</i>	<i>26</i>
3.2.2.2	<i>Ácido Acético.....</i>	<i>26</i>
3.2.2.3	<i>Resina Trocadora de Íons.....</i>	<i>26</i>
3.2.3	Quantificação do silício no solo.....	26
3.2.4	Análise estatística.....	27
3.3	Segundo Experimento.....	28
3.3.1	Extração do Silício no solo.....	29
3.3.2	Extrator cloreto de cálcio, CaCl ₂ 0,01 mol L ⁻¹	29
3.3.3	Ácido Acético.....	29
3.3.4	Resina Trocadora de Íons.....	30
3.3.5	Quantificação do silício no solo.....	30
3.4	Análise do teor de Si no tecido vegetal.....	30
3.5	Análise Estatística e Correlações.....	32
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
4.1	Primeiro experimento.....	34
4.2	Segundo Experimento.....	62
5	CONCLUSÃO.....	81
	REFERÊNCIAS.....	83

1 INTRODUÇÃO

A formação dos solos ocorre pela ação do clima, do tempo e de organismos sobre o material de origem, no qual em sua grande parte das alterações químicas ocorrem nos minerais silicatados, assim a quantidade de Si no solo sofre alterações de acordo com a duração e intensidade dos fatores de formação do solo. Em locais com alta precipitação aliado a silicatos de pequena resistência há perda da sílica que geralmente é lixiviada para corpos de água, assim a aplicação de silício pode ter efeito positivo para plantas acumuladoras e não acumuladoras do elemento (KORNDÖRFER e LEPSCH, 2001).

No solo o Si se encontra na forma de ácido monossilícico (H_4SiO_4), forma essa que é absorvida pelas plantas, e está presente na forma amorfa nas paredes celulares das plantas. No tecido de algumas espécies de plantas são encontradas altas concentrações de silício, o que auxilia no crescimento e produtividade das plantas (DECHEN e NACHTIGALL, 2007).

Na determinação de recomendação de fertilizante é necessário ter o conhecimento dos limites críticos de certo nutrientes no solo para que haja crescimento e desenvolvimento das plantas e o conhecimento dos teores do elemento no tecido vegetal. Podendo assim quantificar o nível de deficiência do nutriente e quanto deve ser aplicado do fertilizante para suprir essa deficiência, neste estágio é imprescindível a utilização de uma metodologia adequada para a extração do nutriente. Fornecendo uma recomendação mais acertada com base que o elemento é fornecido via solo e necessita da correlação do teor disponível no solo com o que a planta necessita.

No Brasil, utiliza-se os extratores cloreto de cálcio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e ácido acético $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (KORNDÖRFER et al., 2004) para extração de Si no solo. A grande variação que se tem na extração do Si se deve principalmente a dissolução do Si solúvel e a dissolução de formas que são indisponíveis as plantas e que estão presentes no solo, fatores como o pH do extrator utilizado aliado a relação do solo e solução em conjunto com o tempo de agitação também interferem na extração do elemento (SAUER et al., 2006). Assim como a textura do solo pode ter influência na extração de silício, em solos de textura argilosa os teores de silício são maiores do que em solos de textura arenosa (NOLLA et al., 2012).

Os períodos e velocidade de agitação da solução solo/extrator e concentração da solução extratora influenciam no processo de extração do Si, deste modo, surge a hipótese de que a combinação de diferentes períodos e velocidades de agitação possa ser mais eficiente do que as usualmente utilizadas nas metodologias existentes.

A metodologia utilizada para extração de Si no tecido vegetal consiste na digestão do material vegetal com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e hidróxido de sódio (NaOH) por banho-maria e posteriormente na autoclave e a quantificação do Si é realizada por colorimetria (ELLIOT e SNYDER, 1991; KORNDÖRFER et al., 2004).

O método da autoclave apresenta a formação de espumas durante o processo de banho Maria que pode ocasionar na digestão incompleta da amostra (TUBANA et al., 2016). A adição de álcool octílico antes do da de extração do Si pelo método da autoclave diminui a formação de espuma, além disso, a adição do fluoreto de amônio (NH_4F) auxilia na estabilidade da cor pelo método azul (KRASKA E BREITENBECK 2010).

Contudo a adição de NH_4F ainda não foi testada no método da autoclave, pelo método amarelo, deste modo surge a hipótese que os mesmos efeitos favoráveis observados no método de digestão úmida também possam ser verificados no método autoclave.

Deste modo, o objetivo do estudo foi avaliar a capacidade de extração e a eficiência das diferentes metodologias buscando as que melhor correlacionem o Si disponível no solo com o Si absorvido pelas plantas.

E para as metodologias de planta o objetivo foi identificar se com as modificações na metodologia de análise de silício na planta (método amarelo) teve maior estabilidade na leitura e comparar com a extração de silício pelo método da digestão úmida pelo método azul.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Metodologias de extração de silício do solo

Existem várias metodologias de extração de silício no solo as quais apresentam variação na capacidade de extração do elemento, como observado por BABU et al., (2018) que na avaliação da extração de silício por ácido acético a 0,5 M com uma hora de agitação, ácido acético a 0,5 M com 24 horas de agitação, cloreto de cálcio a 0,01M, água deionizada, acetato de amônio a 0,5M, acetato de sódio a 1M, ácido cítrico a 0,1M, observaram valores de Si que variaram de 0 a 3323 $\mu\text{g g}^{-1}$. Os extratores ácidos apresentaram maiores quantidade de silício extraído quando comparados a água deionizada e ao cloreto de cálcio. Assim a seleção de determinado extrator deve levar em consideração a sua praticidade para ser utilizada em laboratório, bem como apresentar adequada correlação dos teores encontrados no solo com o absorvido pelas plantas (BABU et al., 2018).

Em relação ao Si disponível em um Neossolo Quartzarênico, o extrator ácido acético 0,5 mol L^{-1} , proporcionou maior extração de Si, com valores entre 20 e 38 mg kg^{-1} e o CaCl_2 0,01 mol L^{-1} , apresentou menor extração com teores variando entre 1,2 e 2,3 mg kg^{-1} (PEREIRA et al., 2007), os autores concluíram que a utilização do extrator ácido acético não foi seguro para determinar o teor no solo, especialmente quando algum fertilizante silicatado é aplicado. O cloreto de cálcio foi melhor para quantificar o silício do solo, entretanto tem limitações pela pequena faixa de determinação (PEREIRA et al., 2007).

Em estudo com extratores observou que a água e o cloreto de cálcio dissolvem o silício solúvel que está no solo, e quando se utiliza outros extratores como o ácido acético, o ácido sulfúrico e o ácido cítrico há a dissolução de silício das frações que não estão disponíveis para as plantas, que estão nas formas estruturais do solo, na forma amorfa, microcristalina e cristalinas, e ainda a variação da dissolução do silício no solo depende do pH do extrator, período de agitação e a proporção do solo e da solução extratora (NARAYANASWAMY e PRAKASH, 2010).

O ácido acético apresenta uma maior quantidade de silício extraído do solo em comparação a extração por cloreto de cálcio, a solução tampão pH 4 e a água, e ainda o ácido acético apresentou o maior valor de coeficiente de determinação dentre esses extratores estudados (KORNDÖRFER et al., 1999).

Os extratores podem ter variação na capacidade de extração do silício presente no solo como em estudo com os extratores ácido acético, o acetato de sódio e o extrator CaCl_2 0,01M na determinação do Si em 137 tipos de solos, os resultados mostraram que o acetato extraiu maior quantidade de Si, variando de 0 a 509 mg kg^{-1} , a extração com ácido acético foi de 1 a 239 mg kg^{-1} e com o cloreto de cálcio houve menor extração de Si comparado aos outros métodos, com teores de Si entre 3 a 109 mg kg^{-1} (RODRIGUES et al., 2003).

A grande variação que se tem na extração do Si, observada com as diferentes metodologias, se deve principalmente a dissolução do Si solúvel e a dissolução de formas que são indisponíveis as plantas, dependendo do extrator utilizado, mas que estão presente no solo. Fatores como o pH do extrator utilizado aliado a relação do solo e solução em conjunto com o tempo e velocidade de agitação interferem na extração do elemento (SAUER et al., 2006). Existe interferência da proporção entre a solução e extratora e o peso do solo na extração de silício, no qual quanto maior a relação entre o solo e a solução há uma redução da extração de silício do solo (KORNDÖRFER et al., 1999).

Dependendo do pH do extrator e o período de agitação da solução solo/extrator ocorre a extração do silício disponível na solução do solo, do adsorvido no solo e do elemento presente na estrutura do solo, como no caso da utilização de extratores ácidos aliado a um longo período de agitação, como no caso de um extrator com característica de baixo pH da solução e devido o desgaste por atrito ocasionado pelo grande período de agitação (SAUER et al., 2006).

Em estudo com diferentes classes de solos a extração de silício foi maior com a utilização do extrator ácido acético $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, de forma especial para solos com alto teor de argila, isso em relação a extratores como o cloreto de cálcio, a água deionizada, o cloreto de potássio e o acetato de sódio, além disso, observou-se que os extratores estudados não conseguiram estimar de forma eficaz o silício presente no solo para a cana de açúcar (CRUSCIOL et al., 2018).

Assim diferentes extratores têm distintas capacidades de extração do silício do solo, podendo ser maior ou menor de acordo com as características do extrator e dos solos estudados.

2.2 Metodologia de extração de silício nas plantas

A metodologia de extração de Si no tecido vegetal empregada no Brasil consiste na digestão do material vegetal com peróxido de hidrogênio e hidróxido de sódio por banho-maria e autoclave e a quantificação do Si é feita por colorimetria (KORNDÖRFER et al., 2004). A vantagem desse método é a rapidez e a necessidade de equipamentos que não tem custo elevado (ELLIOT e SNYDER, 1991, KRASKA e BREITENBECK, 2010, TUBANA et al., 2016). Contudo, o método de digestão induzida pela autoclave apresenta uma menor extração de Si no tecido vegetal comparado a outros métodos (TABER et al., 2002).

O método da autoclave apresenta algumas dificuldades, como a formação de espumas durante o processo de banho Maria, que favorece a aglutinação da amostra à parede do tubo, deste modo a amostra que está aderida ao tubo, no processo de autoclavagem perde o contato com o hidróxido de sódio e o peróxido de hidrogênio, fazendo com que a digestão da amostra não seja completa (TUBANA et al., 2016). Além de apresentar um pequeno tempo de estabilidade da coloração durante o processo de leitura.

No método da autoclave é recomendada a leitura após 2 minutos da adição do último reagente, não devendo exceder o período de 15 minutos (KORNDÖRFER et al., 2004). Essa instabilidade da coloração requer cuidados no preparo das amostras para leitura, afim de não acarretar sub ou superestimação na leitura das amostras.

Adaptações em metodologia de extração e quantificação de Si foram propostas por Kraska e Breitenbeck (2010), sugerindo que a adição de álcool octílico, antecedendo o processo de extração do Si pelo método da autoclave diminui a formação de espuma, favorecendo a liberação de Si das amostras de forma completa. Ainda observaram que a adição de 1 mL de NH_4F (5mM) antes da diluição das amostras digeridas utilizada no método de digestão úmida favoreceu a liberação do ácido monossilícico, e ainda o 1 mL de NH_4F (5mM) auxilia na estabilidade da cor pelo método azul, oque resultou em leituras de absorbância colorimétrica do método azul de molibdênio que se estabilizaram dentro de 1 h e permaneceram estáveis por 5 h, proporcionando assim menor variação nos resultados (KRASKA E BREITENBECK 2010).

2.3 Silício na cultura do arroz

O silício (Si) está presente em rochas, areia e argila, ocupando 27,7% da crosta terrestre, e ainda pode estar presente em algumas plantas fazendo parte de tecidos e compostos orgânicos. O Si é considerado como um elemento benéfico às plantas, especialmente em plantas que são acumuladoras do elemento, nas quais vão proporcionar crescimento, desenvolvimento e por consequência incremento de produtividade. No solo esse elemento pode estar ligado com o alumínio, magnésio, cálcio, sódio, potássio ou ferro na formando os silicatos (DECHEN e NACHTIGALL, 2007).

Em diversos países o silício é utilizado como fertilizantes, como exemplo no Brasil, Japão, Estados Unidos, Austrália e África do Sul, e em alguns países como o Japão a adubação com silício já é utilizada a algum tempo nas culturas de arroz e nos Estados Unidos já é utilizado no arroz e na cana de açúcar, aplicado na forma de silicato de cálcio e magnésio (RODRIGUES et al., 2011). O silicato pode ser utilizado como fertilizante para auxiliar no fornecimento de cálcio, magnésio e silício, e ainda pode ser utilizado como corretivo de acidez do solo e contribuir no manejo integrado de pragas, principalmente pela indução de resistência às plantas (RODRIGUES et al., 2011).

O silício não é considerado um elemento essencial, mas é um elemento benéfico para as plantas de arroz, pois tem aplicação direta na proteção das plantas contra doenças e pragas, e ainda promove o crescimento, o desenvolvimento e ganho no rendimento de grãos (BARBOSA FILHO E PRABHU, 2002).

Como o arroz é uma planta que acumula o silício, assim deve se atentar a nutrição desse elemento, pois os solos dos trópicos e subtropicais possuem pequena quantidade do elemento disponível para as plantas, isso pelo fato dos solos ter elevado grau de intemperismo, para arroz o silício trás diversos benefícios e auxilia na maior resistência das plantas ao acamamento, nos estresses bióticos e abióticos, tornando assim importante o manuseio do elemento para manter a elevada produtividade do arroz (RAO, PI e SYRIAC, 2017).

A utilização de doses de fertilizante silicatado (wollastonita) promove maior quantidade de silício disponível no solo, proporcionando maior absorção do elemento pelas raízes do arroz e gerando um acúmulo no tecido foliar (RAMOS, KORNDÖRFER e NOLLA, 2008). Quando incrementando as doses de wollastonita

de 50 mg kg⁻¹ para 400 mg kg⁻¹ proporciona elevação nos teores do elemento na parte aérea, tendo um acúmulo de 0,2 g de silício por vaso sem a aplicação da fonte silicatada e com adubação de 400 mg kg⁻¹ chegou a 0,7 g de silício por vaso (RAMOS, KORNDÖRFER e NOLLA, 2008).

A aplicação da wollastonita apresentou tendência linear na disponibilidade do elemento no solo e na absorção pela cultura do arroz em doses crescentes (RAMOS, KORNDÖRFER e NOLLA, 2008). Na cultura do arroz o silício tem a possibilidade de ser absorvido em quantidades superiores aos dos macronutrientes essenciais como o N, P, K, Ca, Mg e S (BARBOSA FILHO E PRABHU 2002). Nas plantas de arroz o teor de silício tem uma amplitude que pode ser de 8,8 a 66,4 mg L⁻¹, mostrando assim que em algumas regiões há possibilidade de deficiência do elemento para a cultura do arroz (BARBOSA FILHO E PRABHU, 2002).

O silício aliado à adubação com os outros nutrientes promove resultados positivos nas características agrônômicas, produtividade e a absorção de nutrientes na cultura do arroz (COUNG et al., 2017). A aplicação de doses de silicato de cálcio aumenta a quantidade de silício disponível no solo, acarretando em aumento da concentração desse elemento na parte aérea do arroz. Em solos de textura argilosa os teores de silício foram maiores do que em solos de textura arenosa, isso para as diferentes doses de 0, 200, 400 e 600 kg ha⁻¹ de silicato de cálcio, e ainda as doses incrementaram a produção de grãos de arroz (NOLLA et al., 2012).

O aumento do teor de silício no solo com a aplicação da wollastonita favoreceu a absorção do elemento pelas raízes, que foi transportado e depositado no tecido foliar, e o incremento das quantidades do fertilizante proporcionou aumento da concentração do elemento nas plantas de arroz com doses de 200 e 800 kg ha⁻¹ de silício, que refletiu em maior produção de massa seca da parte aérea, e massa de grãos de arroz (SANTOS et al., 2010).

A aplicação de silício em solos com baixo a médio teor do elemento disponível para as plantas de forma geral apresenta aumento na produção de grãos, no entanto em solos com altos teores do elemento no solo há uma resposta moderada a aplicação de fertilizantes silicatados (NARAYANASWAMY; PRAKASH 2009). Segundo Savant, Datnoff e Snyder (1997) o silício teria que ser introduzido na nutrição das plantas de arroz, por auxiliar na sustentação de altas produtividades da cultura, levando em consideração a ciclagem do elemento pela palha ao próximo cultivo.

3 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi realizado nas dependências do Departamento Ciência Florestal, Solos e Ambientes da Faculdade de Ciências Agronômicas (FCA), campus de Botucatu – UNESP, o qual consistiu em dois experimentos.

No primeiro experimento houve a seleção e caracterização de 18 solos, nos quais fez-se a extração de Si com as diferentes metodologias estudadas. Nesta etapa os solos não receberam fertilização silicatada, para que fosse avaliada a capacidade, das metodologias estudadas, em extrair o silício natural do solo, permitindo selecionar as metodologias com melhor eficiência. O segundo experimento, teve como objetivo avaliar a extração de silício no solo com as metodologias selecionadas no primeiro experimento e a extração de Si no tecido vegetal, com as variações nas metodologias de solo e planta. Nesta etapa os solos receberam fertilização silicatada.

3.1 Seleção e caracterização dos solos

Foi selecionado e identificado 18 solos do Estado de São Paulo sem aplicação de insumos ou manejo agrícola (Tabela 1). Foram selecionados solos de diferentes classes texturais, porcentagem de argila, teor de matéria orgânica, índices de acidez do solo, teor de Si e grau de intemperismo.

Os solos foram coletados na camada de 0-20 cm de profundidade, e apenas o solo 2 na camada de 0-20 cm e 20-40 cm. Os solos 1 e 12 tiveram os tratamentos com e sem calagem. Totalizando 21 descrições dos solos (tabela 4), que foram os 18 solos, mais dois com calagem e um com a profundidade de 20 a 40 cm.

As análises químicas para caracterização dos solos foram realizadas no Laboratório de Fertilidade do Solo do Departamento Ciência Florestal, Solos e Ambientes da FCA/Unesp, seguindo a metodologia descrita por Raij et al. (2001). A determinação granulométrica foi realizada pelo método da pipeta (EMBRAPA, 1997) no Laboratório de Física do Solo do mesmo Departamento (Tabela 2 e 3).

Para determinação do teor natural de Si dos solos utilizou-se o extrator CaCl_2 0,01 mol L⁻¹ e ácido acético 0,5 mol L⁻¹ de acordo com a metodologia descrita por Korndörfer et al. (2004) (Tabela 4).

Tabela 1 – Localização das áreas de coleta dos solos.

Solo	Cidade	Ponto GPS	UTM
1	São Manuel-SP (Fazenda)	22K 0749795	7479531
2	São Manuel-SP (Fazenda)	22k 0749795	7480028
3	São Manuel-SP (Fazenda)	22k 0749075	7480279
4	Vitoriana-SP	22 k 0770798	7481134
5	Botucatu-SP - FCA	22k 0763784	7470096
6	Botucatu-SP - FCA	22 k 0763794	7470122
7	Botucatu-SP - FCA	22 k 0763637	7470342
8	Botucatu-SP - FCA	22k 0764297	7472539
9	Botucatu-SP - FCA	22k 0764058	7475506
10	Botucatu - Fazenda Edgardia	22k 0764793	7474281
11	Botucatu-SP - FCA	22k 0764357	7474076
12	Botucatu-SP - FCA	22k 0765420	7474705
13	Botucatu- Fazenda Edgardia	22k 0765411	7474727
14	Piracicaba-SP	23k 0210219	7493771
15	Piracicaba-SP	23k 0230645	7487293
16	Botucatu -Fazenda Edgardia	22k 0766859	7474347
17	São Manuel-SP	22k 0765410	7464629
18	Dracena-SP	22k 0442061	7627515

Tabela 2 – Caracterização química dos solos.

Solo	pH	M.O.	P _{resina}	Al ³⁺	H+Al	K	Ca	Mg	SB	CTC	V%
	CaCl ₂	g dm ⁻³	mg dm ⁻³	----- mmolc dm ⁻³ -----			-----				
1	4,1	7	5	5	48	1,7	15	5	22	70	31
2(0-20 cm)	3,7	19	3	16	75	0,5	3	1	4	80	5
2(20-40 cm)	3,8	9	2	11	45	0,2	3	1	4	49	8
3	3,9	7	2	10	40	0,6	3	1	4	44	10
4	4,5	17	5	1	31	2,4	24	9	35	66	54
5	5,4	4	3	0	7	0,2	13	3	16	23	70
6	4,6	10	8	1	18	0,4	27	9	36	54	66
7	4,3	35	8	3	64	0,9	35	10	46	111	42
8	5,3	25	2	0	25	3,5	22	5	31	56	56
9	5,5	17	4	0	21	9,9	50	23	83	104	80
10	4,4	2	2	2	27	0,9	32	9	43	69	61
11	4,7	41	18	1	48	1,7	56	18	76	124	61
12	4,1	34	6	11	94	1,8	13	5	20	114	17
13	4,6	16	4	1	23	0,6	11	6	18	41	43
14	4,5	9	2	5	20	0,4	4	1	6	25	23
15	5,7	16	14	0	23	2,0	133	35	170	193	88
16	5,7	69	79	0	26	6,5	91	36	133	160	83
17	4,2	14	5	6	31	0,7	9	2	13	44	29
18	4,6	11	3	2	14	3,0	6	3	12	26	46

Tabela 3 – Classificação dos solos e sua caracterização granulométrica.

Solo	Textura	Classificação ¹	Areia	Argila	Silte
			g kg ⁻¹		
1	Arenosa	Latossolo Vermelho	876	94	30
2(0-20 cm)	Arenosa	Argissolo	884	95	21
2(20-40 cm)	Arenosa	Argissolo	855	116	29
3	Arenosa	Latossolo Vermelho Amarelo	858	100	42
4	Arenosa	Neossolo	944	52	4
5	Arenosa	Areia	971	24	5
6	Arenosa	Latossolo	847	101	52
7	Média	Latossolo	637	271	92
8	Média	Latossolo	809	159	32
9	Muito Arg.	Nitossolo	106	611	283
10	Média	Latossolo	804	160	36
11	Argilosa	Nitossolo	180	521	299
12	Argilosa	Latossolo Roxo	220	504	276
13	Arenosa	Neossolo Quartzarênico	882	82	36
14	Arenosa	Cambissolo	907	48	45
15	Média	Chernossolo	268	321	411
16	Média	Gleissolo	586	174	240
17	Arenosa	Argissolo	834	73	93
18	Arenosa	Argissolo	853	31	116

¹ Classificação de acordo com Embrapa (2018).

3.2 Primeiro Experimento

3.2.1 Experimento de casa de vegetação

Após a caracterização dos solos, os mesmos foram peneirados, secos e, foi conduzido experimento em casa de vegetação com o cultivo de plantas de arroz cultivar ANA 5015. Para tanto, 4 litros dos solos selecionados foram colocados em vasos plásticos, sendo conduzidas cinco plantas de arroz por vaso durante 60 dias. Nesta etapa não houve aplicação de Si no solo, para que pudesse ser feito a correlação do teor de Si do solo extraído pela planta com aquele extraído pelo extrator de acordo com as metodologias propostas. A incubação dos solos que receberam calagem ocorreu 15 dias antes da semeadura. O delineamento experimental foi em blocos casualizados com quatro repetições. Após a incubação e anterior a semeadura do arroz foi coletado 400 gramas de solo para as avaliações do teor de silício.

Fez-se correções de acidez para os solos 1, 2, 3, 12, 14 e 17, de acordo com a recomendação para a cultura do arroz, elevando a saturação por bases a 50% (RAIJ et al., 1996).

Tabela 4 – Identificação dos solos e descrição dos solos na casa de vegetação.

Solos	Realização de calagem	Descrição dos solos vasos na casa de vegetação	Si ¹ mg Kg ⁻¹	Si ² mg Kg ⁻¹
1	Não	1	3,8	4,8
1	Sim	2	4,4	7,7
2 camada de 0-20 cm	Sim	3	4,4	13,3
2 camada de 20-40 cm	Sim	4	3,6	11,8
3	Sim	5	2,3	6,1
4	Não	6	2,8	4,6
5	Não	7	3,7	14,1
6	Não	8	6,6,	19,7
7	Não	9	8,5	12,9
8	Não	10	3,6	7,4
9	Não	11	20,0	125,7
10	Não	12	8,7	18,8
11	Não	13	26,1	64,2
12	Sim	14	9,7	28,1
12	Não	15	14,0	34,8
13	Não	16	2,5	5,7
14	Sim	17	1,3	3,9
15	Não	18	57,0	289,7
16	Não	19	29,5	73,2
17	Sim	20	2,6	9,6
18	Não	21	2,6	5,7

¹ pelo extrator CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ por 1 hora de agitação a 220 rpm; ² pelo extrator ácido acético 0,5 mol L⁻¹ por 1 hora de agitação a 220 rpm.

A adubação dos solos foi igual para todos os solos e, a adubação de plantio constou na aplicação de 200 mg dm⁻³ de P, na forma de superfosfato triplo, 40 mg dm⁻³ de K, na forma de KCl e 40 mg dm⁻³ de nitrogênio como adubação em base no plantio. Aplicou em cobertura 40 mg dm⁻³ de K aos 15 e 30 dias após a emergência, totalizando 120 mg dm⁻³ de K na forma de KCl, e foi aplicado 120 mg dm⁻³ de N, dividido em três aplicações, aos 15, 30 e 45 dias após a emergência, na forma de ureia, sulfato de amônio e ureia, respectivamente. Após 60 dias de condução das plantas de arroz, as mesmas foram cortadas rentes ao solo, e foi determinado o peso de matéria seca e o teor de Si segundo a metodologia descrita por Konrdorfer et al. (2004). Foi calculado o acúmulo de Si multiplicando-se o teor de Si no tecido vegetal pelo peso de matéria seca.

3.2.2 Avaliação das metodologias de extração de silício do solo

Foram utilizados os extratores cloreto de cálcio, ácido acético e resina trocadora de íons, cada combinação teve quatro repetições. Como descrito a seguir.

3.2.2.1 Extrator cloreto de cálcio, $\text{CaCl}_2 0,01 \text{ mol L}^{-1}$

Na extração foi mantido a relação solo/solução 1:10, com a utilização de 2,5 gramas de solo e 25 mL de solução extratora. No qual foram avaliados 5 velocidades de agitação (50, 100, 150, 200 e 220 rpm) combinados com 5 períodos de agitação (1, 2, 4, 8 e 16 horas).

3.2.2.2 Ácido Acético

Na extração foi mantido a relação solo/solução foi 1:10, com a utilização de 2,5 gramas de solo e 25 mL de solução extratora. Com avaliação de cinco concentrações da solução extratora (0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 mol L^{-1}) combinado com quatro velocidades de agitação (50, 100, 150 e 220 rpm) e três tempos de agitação (20, 40 e 60 minutos).

3.2.2.3 Resina Trocadora de Íons

Foi realizado adaptações na metodologia utilizada para avaliar o P disponível no Estado de São Paulo pelo método resina descrita por Raj et al. (2001), no qual tiveram modificações no tempo de agitação da solução/solo, avaliando quatro tempos de agitação (4, 8, 12 e 16 horas), no qual foram utilizados 5,0 gramas de solo, 50 mL de água e 5,0 gramas de resina.

3.2.3 Quantificação do silício no solo

Para os solos estudados e as metodologias de extração, com os extratores cloreto de cálcio, ácido acético e resina, a quantificação de Si foi realizada por colorimetria (método azul) como descrito por Korndörfer et. al (2004) utilizando o aparelho espectrofotômetro.

Dos 18 solos, foram selecionados 8 solos para condução do segundo experimento, os quais foram selecionados com intuito de apresentarem diferentes classes texturais, porcentagem de argila, teor de matéria orgânica, índices de acidez do solo, teor de Si e grau de intemperismo, visto que tais aspectos interferem na extração de Si, além disso, esses solos apresentam alta representatividade no estado de São Paulo, os mesmos foram utilizados para as leituras pelo espectrofotômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP), série Optima 8300, no qual a leitura ocorreu sem adição de reagentes, para os solos 3,4,7,8,9,11,12 e 13 e a quantificação foi realizada para todas as metodologias de cloreto de cálcio, ácido acético e resina.

3.2.4 Análise estatística.

Foi utilizada a frequência acumulada relativa, pois, permite observar a representação das frequências acumuladas em relação ao eixo horizontal, pois, possibilita observar os valores maiores e menores dos dados, além de colaborar nas comparações dos dados (CORREA, 2003). A qual consiste na frequência acumulada dividida pela frequência total da distribuição dos dados (SILVA, FERNANDES, ALMEIDA, 2015).

Deste modo, foi realizada a frequência acumulada relativa em que consistiu da ordenação crescente dos teores de silício no solo, sendo expresso em porcentagem. Como na fórmula:

$$fr_i = F_i/f$$

No qual, fr_i = frequência relativa acumulada (%); F_i = amostras de solo; f = número total de amostras de solo.

A eficiência das metodologias de extração foi avaliada através da análise de correlação linear simples de Pearson, no qual foi correlacionada a extração de Si das plantas de arroz com o Si extraído do solo pelas diferentes metodologias.

A eficiência das metodologias de extração foi avaliada através da análise de correlação linear simples de Pearson, no qual foi correlacionando o acúmulo de Si pela cultura do arroz com o Si extraído do solo pelas diferentes metodologias, obtendo-se as curvas de correlação e o coeficiente de determinação. Para auxiliar na escolha das metodologias os dados foram realizadas quanto a normalidade e homogeneidade dos erros de variância e as análises foram realizadas utilizando

SISVAR® (FERREIRA, 2000), no qual os resultados foram submetidos a análise de variância e pelo teste SCOTT-KNOTT para comparação de médias a 5 % de probabilidade. Também foi realizado correlações, do teor de Si extraído pelas diferentes metodologias com o pH do solo, teor de argila, matéria orgânica (M.O), fósforo resina (P), alumínio (Al) e cálcio trocável (Ca).

3.3 Segundo Experimento

Neste experimento, os oito solos selecionados, solos 3, 4, 7, 8, 9, 11, 12 e 13, receberam doses crescentes de Si tendo como fonte o silicato de cálcio - wollastonita, conforme caracterizada na tabela 4 de acordo com o Brasil (2014).

O delineamento experimental foi em blocos casualizados, em esquema fatorial 8 x 4, sendo 8 solos e 4 doses de silício (0, 120, 240 e 480 kg ha⁻¹ de Si), com 4 repetições.

Os solos foram secos, peneirados e receberam as doses de Si de acordo com cada tratamento, o silicato de cálcio e os solos foram homogeneizados com o auxílio de uma betoneira. Utilizou-se o volume de solo de 8 L para incubação. Os tratamentos foram incubados por 60 dias em sacos plásticos com umidade mantida a 80% da capacidade de campo de cada solo. A incubação foi realizada para que houvesse tempo suficiente para a liberação de Si do silicato de cálcio para o solo.

Tabela 5 – Caracterização química, física e teor total de Si do silicato de cálcio.

CaO	Mg	RE ¹	PN ²	PRNT	Si total
%	%	%	%	% ECaCO ₃	%
47,6	2,3	99	80	79	27,4

(¹)RE= reatividade, expressa o percentual do corretivo que reage em três meses; (²)PN= poder neutralizante, expressa o potencial químico do corretivo, em equivalente de CaCO₃

Após o período de incubação os solos foram secos ao ar, e coletou-se 1 L de solo de cada tratamento para a determinação do pH, Al, Ca, P seguindo a metodologia proposta por Raji et al. (2001), e o teor de Si de acordo com as metodologias selecionadas do primeiro experimento.

Na sequência realizou-se a adubação de semeadura, igual para todos os solos, e constou da aplicação de 200 mg dm⁻³ de P, 40 mg dm⁻³ de K e 40 mg dm⁻³ de N, utilizando-se superfosfato triplo, cloreto de potássio e ureia como fonte,

respectivamente. A mistura entre o solo e o adubo foi feita com auxílio de uma betoneira.

Na adubação de cobertura aplicou-se 40 mg dm^{-3} de K aos 15 e 30 dias após a emergência, totalizando 120 mg dm^{-3} de K na forma de KCl, e foi aplicado 120 mg dm^{-3} de nitrogênio, dividido em três aplicações, aos 15 e 30 dias após a emergência, na forma de ureia e aos 51 DAE aplicou-se em todos os vasos 30 mg de N usando como fonte o sulfato de amônio e 10 mg de Mg tendo como fonte o sulfato de magnésio. A adubação com micronutrientes foi realizada aos 15 e 30 DAE por meio de solução nutritiva, aplicando por vaso $0,025 \text{ mg}$ de B, $0,001 \text{ mg}$ de Cu, $0,25 \text{ mg}$ de Fe, $0,25 \text{ mg}$ de Mn, $0,00005 \text{ mg}$ de Mo, $0,0025 \text{ mg}$ de Zn.

Foi conduzido oito plantas por vaso, duas para a avaliação do teor de Si no tecido vegetal, avaliado aos 60 dias, quatro para análise de Si na folha bandeira e duas plantas de arroz por vaso até o final do ciclo da cultura para avaliação do rendimento de grãos. A semeadura do arroz, cultivar ANA 5015, foi feita em vasos com 7 L de solo e os respectivos tratamentos. A umidade do solo foi mantida próxima a 70% da capacidade de campo.

3.3.1 Extração do Silício no solo

No segundo experimento foi avaliado 12 metodologias de extração.

3.3.2 Extrator cloreto de cálcio, CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$

Para o extrator cloreto de cálcio avaliou-se a combinação de tempos de agitação em horas (h) e velocidades de agitação em rotação por minuto (rpm). Consistindo em: $1 \text{ h } 50 \text{ rpm}$; $1 \text{ h } 220 \text{ rpm}$; $4 \text{ h } 50 \text{ rpm}$; $4 \text{ h } 220 \text{ rpm}$; $8 \text{ h } 220 \text{ rpm}$; $16 \text{ h } 220 \text{ rpm}$.

A relação solo/solução foi 1:10, sendo utilizado $2,5 \text{ gramas}$ de solo e 25 mL de solução extratora.

3.3.3 Ácido Acético

Para o extrator ácido acético avaliou-se a combinação de diferentes concentrações da solução extratora, tempo de agitação em minutos e diferentes velocidades de agitação em rpm. Consistindo em: concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ 20 minutos 100 rpm ; concentração $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ 20 minutos 100 rpm ; concentração $0,4$

mol L⁻¹ 40 minutos 100 rpm; concentração 0,5 mol L⁻¹ 60 minutos 50 rpm; concentração 0,5 mol L⁻¹ 60 minutos 220 rpm. A relação solo/solução foi 1:10, sendo utilizado 2,5 gramas de solo e 25 mL de solução extratora.

3.3.4 Resina Trocadora de Íons

A extração por resina foi realizada com 12 horas de agitação e 220 rpm de velocidade de agitação. A relação solo/solução foi 1:10, sendo utilizado 5,0 gramas de solo e 5,0 gramas de resina.

3.3.5 Quantificação do silício no solo

Para todas as extrações realizou-se a quantificação de Si por colorimetria (método azul) como descrito por Korndörfer et. al (2004) utilizando o aparelho espectrofotômetro. Para a extração por cloreto de cálcio com 16 h de agitação e 220 rpm foi realizada a quantificação do teor de Si pelo aparelho espectrofotômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP), no qual não houve adição de reagentes ao extrato.

3.4 Análise do teor de Si no tecido vegetal

Aos 60 DAE, fase de emissão da folha bandeira, duas plantas foram seccionadas rente à superfície do solo. O material vegetal foi lavado em água destilada foi seco em estufa de aeração forçada a 65°C ± 2 até peso constante para a obtenção da massa da matéria seca. Em seguida, o material vegetal foi moído e utilizado para a extração e quantificação do teor de Si. Ainda na fase de emissão da folha bandeira, coletou-se as folhas bandeiras de quatro plantas e dos seus perfilhos, que seguiram para ser analisadas o teor de silício na planta inteira (parte aérea de duas plantas) e o teor de silício na folha bandeira por três metodologias de extração de Si Como descrito:

a) Metodologia da autoclave (Metodologia A)

Segundo a metodologia proposta por Korndörfer et al., 2004, como descrito com a pesagem de 0,1000 g do material vegetal moído foi colocado em tubos de polipropileno de 50 mL; e adicionado 2 mL de H₂O₂ (300 ou 500 g L⁻¹), as amostras

foram agitadas, em agitador magnético por alguns segundos. Em seguida foi adicionado 3 mL de NaOH (500 g L⁻¹) e novamente agitado. Na sequência os tubos foram colocados em banho-maria por aproximadamente 1 hora. Quando ocorria a formação excessiva de espuma as amostras eram agitadas em agitador magnético por alguns segundos.

Quando as amostras não liberavam mais gases, estas foram retiradas do banho Maria, em seguida tampadas e levadas para a autoclave por 1h à 123°C e 1,5 atm.

Após resfriamento das amostras foi adicionado 45 mL de água destilada e as amostras foram deixadas em repouso até que os resíduos ficassem depositados no fundo do tubo.

Para a quantificação de Si foi utilizado 0,5 mL do sobrenadante do extrato, acrescidos de 9,5mL de água destilada, 0,5 mL de HCl(1:1 ou 500 g L⁻¹), e 1mL de molibdato de amônio. Após 5 a 10 minutos, foi adicionado 1 mL de ácido oxálico, agitado levemente a solução de acordo com a metodologia de Korndörfer et al., (2004), e após 2 minutos foi iniciada a leitura, e foi testado para as mesmas amostras avaliadas os intervalos de tempo, sendo eles: 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300 minutos após a adição de todos os reagentes. A leitura foi realizada em Espectrofotômetro UV Visível no comprimento de onda de 410 nm.

b) Metodologia da autoclave com modificações (Metodologia B)

Foi seguido a metodologia de análise de silício na planta pelo método amarelo proposta por Korndörfer et al., (2004) com adaptações propostas por Kraska e Breitenbeck (2010). Para tanto, 0,1000 g do material vegetal moído foi colocado em tubos de polipropileno de 50 mL; onde foi acrescentado cinco gotas de álcool octílico e 2 mL de H₂O₂(300 ou 500 g L⁻¹), posteriormente as amostras foram agitadas em agitador magnético por alguns segundos. Em seguida adicionou 3 mL de NaOH (500 g L⁻¹) e foi novamente agitado. Na sequência colocou em banho-maria 95 °C. Na sequência os tubos foram colocados na autoclave por 1h à 123°C e 1,5 atm. Após a digestão das amostras foi adicionado 1 mL de NH₄F (5 mM), e em seguida foi feito a diluição com 44 mL de água deionizada.

Para a quantificação foi utilizado 0,5mL do sobrenadante do extrato, acrescidos de 9,5 mL de água destilada, 0,5 mL de HCl(1:1 ou 500 g L⁻¹), e 1mL de molibdato de amônio. Após 5 a 10 minutos, foi adicionado 1 mL de ácido oxálico,

agitado levemente a solução. As leituras das amostras foram avaliadas em intervalos de: 2, 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300 minutos após a adição de todos os reagentes. A leitura foi realizada em Espectrofotômetro UV Visível no comprimento de onda de 410 nm.

c) Método da Digestão Úmida: Digestão induzida em estufa de circulação forçada de ar (Metodologia C)

Segundo o método da digestão úmida descrita por Kraska e Breitenbeck (2010), 0,1000 g do material vegetal foi colocado em tubos de polipropileno de 50 mL previamente lavados com hidróxido de sódio 0,1 M (NaOH), enxaguados com água deionizada e seco. Após adição do material vegetal ao tubo foi acrescentado cinco gotas de álcool octílico para reduzir a formação de espuma, em seguida foi adicionado 2 mL de H₂O₂ a 30%, o tubo foi fechado e colocado estufa de ventilação forçada de ar, com temperatura de 95°C por 30 minutos. Depois de retirado da estufa de ventilação forçada de ar, as amostras, ainda quente, receberam 4 mL de NaOH a 50% com posterior agitação suave. Após esse procedimento os tubos foram tampados e levados a estufa de ventilação forçada de ar, com temperatura de 95°C durante 4 horas. As amostras foram removidas e foi adicionado 1 mL de NH₄F (5 mM), na sequência houve a diluição para 50 mL.

A leitura foi realizada por colorimetria pelo método azul. Uma alíquota de 0,5 mL do extrato foi colocado em tubo de polipropileno de 50 mL onde foi acrescentou 5 mL de ácido acético a 20% com posterior agitação por 10 segundos, em seguida adicionou 2 mL de molibdato de amônio 0,3M. Após 5 minutos acrescentou 1 mL de ácido tartárico, os tubos foram tampados firmemente e agitados vigorosamente para misturar completamente os reagentes. Foi adicionado 1 mL de solução redutora (ácido ascórbico 3 g L⁻¹), com posterior agitação. Após estas etapas as amostras foram diluídas para um volume final de 15 mL com 20% de ácido acético e agitadas. A leitura foi realizada em Espectrofotômetro UV Visível no comprimento de onda de 630 nm.

3.5 Análise Estatística e Correlações

Foi utilizada a frequência acumulada relativa para observar a capacidade de extração das metodologias de solo e a eficiência das metodologias de extração foi

avaliada através da análise de correlação linear simples de Pearson, no qual foi correlacionando a extração de Si pela cultura do arroz com o Si extraído do solo, obtendo-se as curvas de correlação e o coeficiente de determinação, com os gráficos realizados com Sigmaplot (SYSTAT SOFTWARE, versão 12.5, San Jose). Também foi realizado correlações, do teor de Si extraído do solo pelas diferentes metodologias com o pH do solo, M.O., P resina, Al e Ca trocável no solo e as correlações com a produtividade da cultura do arroz. A Análise de Componente Principal (ACP) foi realizada utilizando o *software* R versão 4.1.0 (R Core Team, 2021), pacotes (devtools e ggbiplot).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Primeiro experimento

Foi utilizada a frequência acumulada relativa com intuito de observar a variação dos dados das metodologias de extração de silício do solo e verificar a capacidade de extração de cada metodologia.

Os dados das frequências acumuladas relativa dos teores de silício do solo (mg kg^{-1}) avaliados pelas metodologias do extrator ácido acético possibilitaram concluir que cerca de 80% dos valores apresentaram teor de silício abaixo de 50 mg kg^{-1} , porém, na frequência acima de 80% têm-se que as metodologias avaliadas obtiveram maior dispersão dos dados de extração de silício (Figura 1).

De forma geral, a utilização do extrator ácido acético variando as concentrações de 0,4 e 0,5 mol L^{-1} , a velocidade de 220 rpm e os tempos de agitação 40 ou 60 minutos observou extração superior a $200,00 \text{ mg kg}^{-1}$ de Si no solo, porém, os demais métodos estudados tiveram menor capacidade de extração (Figura 1).

No entanto, a diferenciação da capacidade de extração de silício no solo para a frequência acumulada relativa abaixo 80% apresenta uma menor dispersão dos dados, o que dificulta na distinção da capacidade de extração das metodologias do ácido acético.

Na frequência acumulada relativa acima de 80% apresenta uma maior diferenciação das metodologias de ácido acético quanto a capacidade de extração de silício, em que as maiores quantidade extraídas do elemento ocorreu para o ácido acético nas concentrações de 0,4 e 0,5 mol L^{-1} , na velocidade de 220 rpm e nos tempos de agitação 40 ou 60 minutos, e a menor capacidade de extração foi para a concentração de 0,1 mol L^{-1} , a velocidade de 100 rpm e o tempo de agitação de 20 minutos.

Com base na frequência acumulada relativa acima de 80% é possível visualizar as capacidades de extração de cada metodologia, temos que conforme há a redução na concentração da solução extratora, no tempo e na velocidade de agitação fazem com que haja menor extração do silício no solo.

Os dados das frequências acumulada relativa dos teores de silício do solo (mg kg^{-1}) nas metodologias do cloreto de cálcio houve uma similaridade no comportamento dos dados, entretanto, as metodologias de 16 horas nas velocidades

de 200 e 220 rpm apresentaram maior extração de silício, as quais obtiveram maior tempo e velocidade de agitação do solo/solução (Figura 2).

Todavia as metodologias que apresentaram menor extração de silício foram de 1 hora nas velocidades de 50 e 100 rpm e 2 horas na velocidade de 50 rpm, para o extrator cloreto de cálcio, em que o menor tempo de contato do solo com a solução extratora e agitação mais lenta acarreta em pequena ação química e mecânica (Figura 2).

As metodologias com maior tempo de agitação e de velocidade proporcionaram maior extração do silício no solo para os extratores ácido acético e cloreto de cálcio, além disso, observou que com o aumento da concentração do extrator ácido acético ocorreu uma maior extração do elemento, devido, tanto a ação química (concentração da solução extratora), quanto a mecânica (tempo de agitação).

Em relação às metodologias avaliadas para a resina, os dados da frequência acumulada relativa abaixo de 80% apresentam similaridade na extração de silício, sendo inferior a 4 mg kg^{-1} (Figura 3).

Conforme as frequências acumulada relativa, foi possível verificar a capacidade de extração das metodologias do extrator ácido acético para as combinações entre tempos, velocidades de agitação e concentrações da solução extratora, os teores variaram de $0,84 \text{ mg kg}^{-1}$ a $295,29 \text{ mg kg}^{-1}$ (Figura 1), enquanto, a capacidade de extração das metodologias do extrator cloreto de cálcio variou de $0,65 \text{ mg kg}^{-1}$ a $98,28 \text{ mg kg}^{-1}$ para todas as combinações de tempos e velocidades de agitação (Figura 2), e para a resina nos quatro tempos de agitação teve variação de 0 mg kg^{-1} a $13,04 \text{ mg kg}^{-1}$ do teor de silício no solo.

Os dados obtidos permitiram inferir que o extrator resina comparado ao ácido acético e o cloreto de cálcio extraiu menor quantidade de silício do solo, sendo este um extrator que apresentou baixa capacidade de extração, porém, o ácido acético extraiu maior quantidade de silício apresentando assim a maior capacidade de extração.

Os dados obtidos da frequência acumulada relativa no presente trabalho permitiram inferir que o extrator ácido acético teve maior capacidade de extração do silício do solo quando comparado ao cloreto de cálcio, em relação às metodologias empregadas, que consistiu na diferenciação dos tempos e das velocidades de agitação, bem como das concentrações da solução extratora do ácido acético.

Corroborando com Babu et al. (2018) em que as várias metodologias de extração de silício no solo apresentam variação na capacidade de extração do elemento, como ácido acético, cloreto de cálcio, água deionizada, acetato de amônio, acetato de sódio e ácido cítrico, os quais apresentam variações nos valores de Si extraído, em que os extratores ácidos possuem maiores capacidade de extração, quando comparados à água deionizada e ao cloreto de cálcio.

Bem como os dados observados por Rodrigues et al. (2003) e Korndörfer et al., (1999), no qual o extrator ácido acético obteve maior teor de silício extraído do solo, em comparação com o cloreto de cálcio. Além destes, a extração realizada pela solução tampão pH 4 (ácido acético mais acetato de sódio) e a água destilada, apresentaram menor extração de silício comparada ao ácido acético (KORNDÖRFER et al., 1999).

Além disso, quanto maior o tempo que o solo e o extrator ficam em contato, maior será a quantidade de silício extraído, pois a agitação contínua por um longo período faz com que os minerais de argila silicatados sejam afetados, pela ação química e mecânica, podendo assim superestimar o teor de Si disponível principalmente em extratores fortes (SAUER et al., 2006) .

Deste modo, o longo tempo de agitação para os extratores como o ácido acético, cloreto de cálcio, ácido sulfúrico e ácido cítrico promoveu maior extração de silício do solo devido o tempo de contato (Narayanaswamy e Prakash 2010).

Sendo observado no presente trabalho o mesmo comportamento, onde o extrator utilizado, a concentração da solução extratora, tempo e velocidade de agitação do solo/solução interferiu na capacidade de extração do silício do solo.

A correlação de Pearson (r) entre o Si acumulado na parte aérea do arroz e o teor de Si do solo utilizando as metodologias do extrator cloreto de cálcio com quantificação por colorimetria apresentaram valores acima de 0,90 (Tabela 6). No qual, as metodologias tiveram valores semelhantes de correlação, independentemente da capacidade de extração do silício do solo observado pela frequência acumulada relativa, que nas metodologias com os tempos de 16 horas nas velocidades de 200 e 220 rpm, sendo as de maior extração, e a de 1 hora nas velocidades de 50 e 100 rpm e de 2 horas na velocidade de 50 rpm, as de menor extração (Figura 2).

Figura 1. Frequência acumulada (%) em função do teor de silício do solo pelo método colorimétrico com o extrator ácido acético em função dos métodos avaliados.

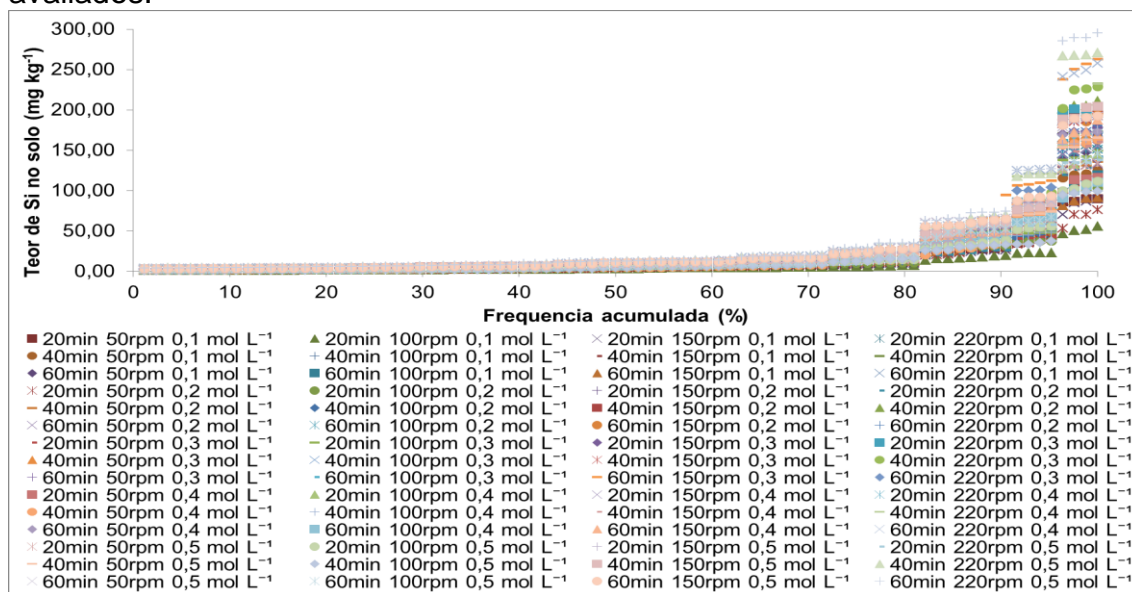


Figura 2. Frequência acumulada (%) em função do teor de silício do solo pelo método colorimétrico com o extrator cloreto de cálcio em função dos métodos avaliados.

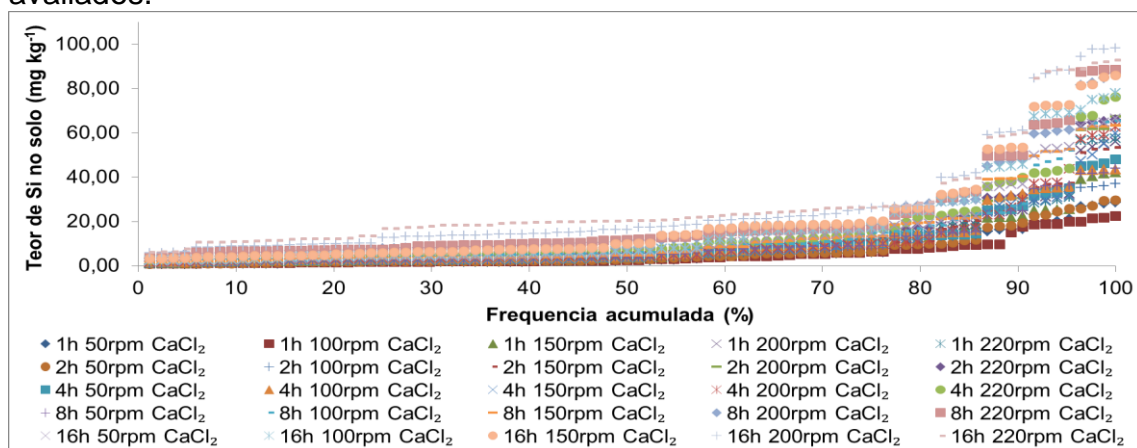
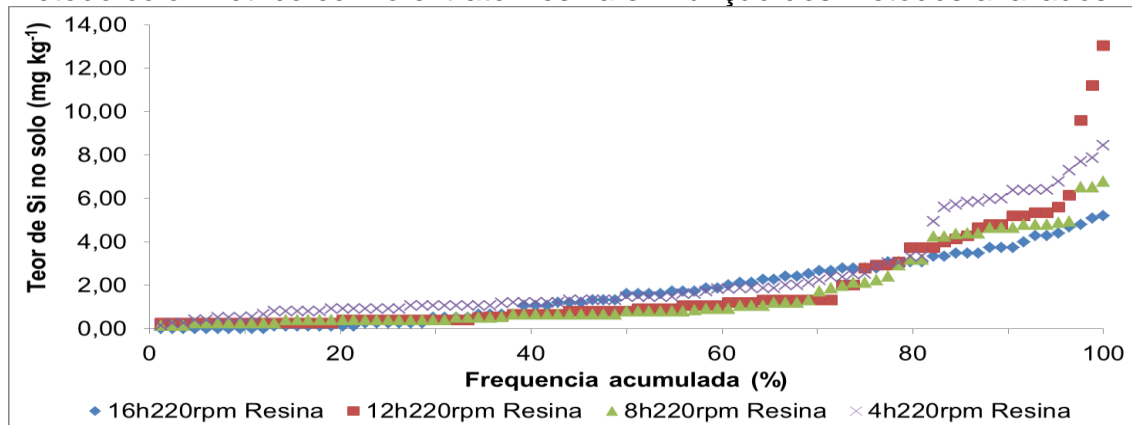


Figura 3. Frequência acumulada (%) em função do teor de silício do solo pelo método colorimétrico com o extrator resina em função dos métodos avaliados.



A resina por colorimetria apresentou média correlação para os tempos de agitação de 4, 8 e 16 horas, e teve alta correlação para a agitação com 12 horas (Tabela 6), e constatou com a frequência acumulada relativa que a faixa de extração é inferior em relação aos demais extratores analisados.

A correlação entre o Si acumulado na parte aérea do arroz e o teor de Si do solo para o extrator ácido acético quantificado por colorimetria teve valores acima de 0,78 (Tabela 7), no entanto, as quatro metodologias de maior capacidade de extração de silício de acordo com a frequência acumulada relativa, foram nas concentrações de 0,4 e 0,5 mol L⁻¹, na velocidade de 220 rpm e nos tempos de agitação 40 ou 60 minutos, e as de menor extração foram para a concentração de 0,1 mol L⁻¹, as velocidades de 50 e 100 rpm e o tempo de agitação 20 minutos (Figura 1) com correlações semelhantes, independente da capacidade de extração do elemento no solo.

As metodologias do extrator cloreto de cálcio obtiveram correlações de até 0,96 do Si extraído do solo com o Si acumulado na planta (Tabela 6), e para as metodologias do ácido acético tiveram correlação de até 0,91 (Tabela 7), enquanto que as metodologias da resina teve correlação de até 0,849 (Tabela 6), no qual o ácido acético teve a maior capacidade de extração do silício do solo, e a resina baixa capacidade de acordo com os dados da frequência acumulada relativa (Figura 1 – 3).

A correlação do teor de silício no solo pelo equipamento ICP com o acúmulo de silício na planta foi maior para os métodos de 16 horas a 220 rpm e 16 horas a 200 rpm do extrator cloreto de cálcio, e para extrator resina observou baixa correlação (tabela 6 a 8), já o extrator ácido acético teve média correlação.

A escolha de metodologias que apresentam adequada correlação dos teores encontrados no solo e com o absorvido pelas plantas contribui para a seleção de um determinado extrator, além disso, deve levar em consideração a sua praticidade para ser utilizada em laboratório (BABU et al., 2018).

Como no presente trabalho em que a agitação do extrator cloreto para maior praticidade pode ser utilizada a metodologia de uma hora de agitação em vez de 16 horas, pelo fato de apresentarem alta capacidade de extração do silício do solo e alta correlação.

No presente estudo as correlações do teor de silício do solo com o acúmulo na planta permite inferir que a extração de silício do solo por colorimetria com o

extrator cloreto de cálcio apresentou maiores correlações do que o ácido acético e a resina trocadora de íons. A frequência acumulada relativa contribui para a seleção de metodologias com alta correlação e, além disso, estas podem apresentar baixa, média ou alta capacidade de extração de silício, dependendo das características de cada extrator. Sendo possível selecionar uma metodologia que apresente alta correlação do silício do solo com a planta, entretanto que apresenta uma baixa extração de silício no solo.

Corroborando com Pereira et al. (2007) em que o extrator cloreto de cálcio apresentou maior eficiência na determinação do teor de Si no solo para a cultura do arroz, mesmo apresentando uma pequena faixa de determinação.

No presente trabalho como as metodologias de cloreto de cálcio apresentaram alta correlação, e quanto maior os tempos de agitação para o cloreto de cálcio há maior extração de silício, no entanto, para maior agilidade da realização de análise pode utilizar o menor tempo de agitação, pois apresentou boa capacidade de extração do elemento do solo, assim como observado por Miles et al. (2011) em que o cloreto de cálcio pode ser útil para quantificação do silício disponível para as plantas, e ainda que a agitação por 16 horas pode ser desnecessária, podendo ser utilizado tempos menores para a extração o que pode ser apropriado para o uso na rotina de laboratório que tem um grande volume de amostras.

Para o ácido acético no presente trabalho em que não houve fertilização silicatada esse extrator foi apropriado para determinar o teor de Si no solo, bem como em um estudo em solos com e sem a aplicação de fertilizantes silicatados para a cultura do arroz em que o extrator ácido acético apresentou boa eficiência mesmo em solos que não receberam aplicação de silício Barbosa Filho et al. (2001).

Deste modo, pelas correlações do extrator cloreto de cálcio teve inicialmente 8 metodologias escolhidas, as quais foram 1 h 50 rpm, 2 h 220 rpm, 4 h 50 rpm, 4 h 220 rpm, 8 h 150 rpm, 8 h 200 rpm, 8 h 220 rpm e 16 h 150 rpm os quais apresentaram correlações acima de 0,95 (Tabela 6).

Tabela 6 – Correlação de Pearson (r) do teor de silício no solo extraído com cloreto de cálcio e resina (mg kg^{-1}) com os diferentes tempos e velocidades de agitação com acúmulo de Si (g vaso^{-1}) pela planta de arroz.

Tempo (horas)	Velocidade de agitação (rpm)	Correlação (Quantificação: método colorimétrico) ¹	Correlação (Quantificação: método ICP) ²
Cloreto de cálcio			
1	50	0,9512	0,7342
1	100	0,9169	0,7032
1	150	0,9435	0,6932
1	200	0,9496	0,7216
1	220	0,9498	0,6736
2	50	0,9420	0,7796
2	100	0,9348	0,5490
2	150	0,9399	0,7811
2	200	0,9181	0,6411
2	220	0,9526	0,5166
4	50	0,9538	0,7086
4	100	0,9435	0,7380
4	150	0,9411	0,5802
4	200	0,9380	0,7438
4	220	0,9548	0,7668
8	50	0,9476	0,1292
8	100	0,9476	0,6994
8	150	0,9503	0,6863
8	200	0,9573	0,7629
8	220	0,9608	0,7292
16	50	0,9491	0,7224
16	100	0,9373	0,0617
16	150	0,9555	0,7661
16	200	0,9483	0,8505
16	220	0,9352	0,8676
Resina			
16	220	0,5905	0,1428
12	220	0,8490	0,3404
8	220	0,6441	0,1180
4	220	0,7532	0,2096

¹ correlação com 21 condições de solos; ² correlação com 8 tipos de solos.

Tabela 7 – Correlação de Pearson (r) do teor de silício no solo extraído com ácido acético (mg kg^{-1}) com os diferentes concentrações, tempos e velocidades de agitação com acúmulo de Si (g vaso^{-1}) pela planta de arroz.

Tempo (minutos)	Velocidade de agitação (rpm)	Correlação (Quantificação: método colorimétrico) ¹	Correlação (Quantificação: método ICP) ²
Concentração 0,1 mol L⁻¹			
20	50	0,8810	0,5553
20	100	0,8804	0,5388
20	150	0,8566	0,4945
20	220	0,8470	0,4503
40	50	0,8650	0,5475
40	100	0,8797	0,5458
40	150	0,8708	0,5169
40	220	0,8509	0,4752
60	50	0,8780	0,3607
60	100	0,8759	0,5424
60	150	0,8730	0,5205
60	220	0,8500	0,4495
Concentração 0,2 mol L⁻¹			
20	50	0,8669	0,5381
20	100	0,8855	0,5876
20	150	0,8642	0,4739
20	220	0,8037	0,4375
40	50	0,8710	0,4916
40	100	0,8782	0,5738
40	150	0,8651	0,5064
40	220	0,8468	0,4423
60	50	0,8608	0,5184
60	100	0,8882	0,5719
60	150	0,8595	0,4031
60	220	0,8478	0,4519
Concentração 0,3 mol L⁻¹			
20	50	0,8787	0,5296
20	100	0,8829	0,5694
20	150	0,8594	0,4687
20	220	0,8434	0,4287
40	50	0,8743	0,5274
40	100	0,8774	0,5327
40	150	0,8702	0,5200
40	220	0,8442	0,4405
60	50	0,8788	0,5588
60	100	0,8716	0,5029
60	150	0,8620	0,4506
60	220	0,8326	0,4399

¹ correlação com 21 condições de solos; ² correlação com 8 tipos de solos.

Tabela 8 – Correlação de Pearson (r) do teor de silício no solo extraído com ácido acético (mg kg^{-1}) com os diferentes concentrações, tempos e velocidades de agitação com acúmulo de Si (g vaso^{-1}) pela planta de arroz.

Tempo (minutos)	Velocidade de agitação (rpm)	Correlação (Quantificação: método colorimétrico) ¹	Correlação (Quantificação: método ICP) ²
Concentração 0,4 mol L⁻¹			
20	50	0,8737	0,5341
20	100	0,8889	0,5239
20	150	0,8413	0,4317
20	220	0,8675	0,4284
40	50	0,8188	0,5288
40	100	0,9130	0,5326
40	150	0,8467	0,4300
40	220	0,7832	0,4468
60	50	0,8644	0,5152
60	100	0,8418	0,5270
60	150	0,8447	0,4444
60	220	0,8362	0,4479
Concentração 0,5 mol L⁻¹			
20	50	0,8776	0,5709
20	100	0,8648	0,4799
20	150	0,8514	0,4335
20	220	0,8513	0,4350
40	50	0,8877	0,5590
40	100	0,9001	0,5597
40	150	0,8747	0,4876
40	220	0,8475	0,4306
60	50	0,8862	0,5809
60	100	0,8885	0,5497
60	150	0,8756	0,5116
60	220	0,8529	0,4401

¹ correlação com 21 condições de solos; ² correlação com 8 tipos de solos.

E selecionou 11 metodologias para o ácido acético, sendo 20 min 50 rpm 0,1 mol L⁻¹; 20 min 100 rpm 0,1 mol L⁻¹; 20 min 100 rpm 0,2 mol L⁻¹; 60 min 100 rpm 0,2 mol L⁻¹; 20 min 100 rpm 0,3 mol L⁻¹; 20 min 100 rpm 0,4 mol L⁻¹; 40 min 100 rpm 0,4 mol L⁻¹; 40 min 50 rpm 0,5 mol L⁻¹; 40 min 100 rpm 0,5 mol L⁻¹; 60 min 50 rpm 0,5 mol L⁻¹; 60 min 100 rpm 0,5 mol L⁻¹, as quais apresentaram correlação acima de 0,88 (Tabela 7 e 8). E a resina com 12 horas de agitação que apresentou a maior correlação.

Por meio dos critérios adotados foram selecionadas 19 metodologias, entretanto, representa um grande número, sendo inviável para realização no

segundo experimento. Deste modo, para refinar a seleção das metodologias utilizou um segundo critério a utilização do teste Scott-Knott.

O teste de Scott-Knott foi realizado para cada extrator (cloreto de cálcio e ácido acético), que foram separados em grupos pela descrição dos solos, de acordo com a Tabela 4. Para o extrator cloreto de cálcio as descrições dos solos foram separadas em quatro grupos de teores, sendo as faixas de Si de 0-5; 6-10; 11-20 e maior que 20 mg kg⁻¹, ou seja, para a faixa de Si de 0-5 mg kg⁻¹ estava presente as descrição dos solos 1-7; 10; 16; 17 e 20 e 21; na faixa de 5-10 mg kg⁻¹ estavam as descrições solos 8, 9, 12 e 14; faixa de 10-20 mg kg⁻¹ estavam as descrições solos 11 e 15 e na faixa maior que 20 mg kg⁻¹ estavam as descrições solos 13, 18 e 19. Este teste foi realizado pois os solos apresentavam ampla variação do teor de silício, deste modo os valores das faixas de teores de Si foram estabelecidos visando reunir os grupos mais homogêneos de solos.

O mesmo procedimento foi realizado para o extrator ácido acético, no entanto, foram utilizadas faixas de teores diferentes das adotadas para o extrator cloreto de cálcio devido o ácido acético ter extraído maior quantidade silício do solo, assim estabeleceu-se as faixas de 0-10; 11-30; 31-100 e maior que 100 mg kg⁻¹ Si, com base na Tabela 4. Para a faixa de Si de 0-10 mg kg⁻¹ estava presente as descrição dos solos 1; 2; 5; 6; 10; 16; 17, 20 e 21, na faixa de 11-30 mg kg⁻¹ estavam as descrição dos solos 3; 4; 7; 8; 9; 12 e 14; faixa de 31-100mg kg⁻¹ foram as descrição dos solos 13; 15 e 19 e na faixa maior que 100 mg kg⁻¹ para o 11 e 18.

O teste estatístico Scott-Knott foi empregado, pois possibilita fragmentar as metodologias em grupos, visando obter metodologias que apresentam diferença na capacidade de extração do silício do solo nas diferentes faixas adotadas, para que não fosse adotada metodologias com semelhantes capacidade extração (tabelas 9 e 10), além disso, a metodologia escolhida levou em consideração menor tempo de agitação e rotação próxima a 220 rpm, sendo essa uma rotação utilizada para as análises de rotina em laboratórios de fertilidade.

Deste modo, na Tabela 9, o extrator cloreto de cálcio com agitação de 8 horas na velocidade de 200 e de 220 rpm não diferiram significativamente, indicando que ambas as metodologias tem capacidade semelhante de extrair o Si, deste modo, selecionou para ser realizada no segundo experimento a metodologia com 8 horas de agitação à 220 rpm, da mesma forma foi realizado para as demais metodologias.

Considerando o teste de Scott-Knott e a praticidade de realização das metodologias no laboratório foi selecionada 8 metodologias de extração de silício do solo, e para o cloreto de cálcio foram: 1h 50 rpm; 4h 50 rpm; 4h 220 rpm; 8h 220 rpm; e para o ácido acético foram: concentração 0,1 mol L⁻¹ 20 minutos 100 rpm; concentração 0,2 mol L⁻¹ 20 minutos 100 rpm; concentração 0,4 mol L⁻¹ 40 minutos 100 rpm; concentração 0,5 mol L⁻¹ 60 minutos 50 rpm. Para a resina selecionou-se o tempo de 12h com agitação à 220rpm.

Tabela 9 – Teores de silício no solo por diferentes metodologias de cloreto de cálcio para cada faixa de teores de silício no solo.

Metodologias	Faixa de teores de Si (mg kg ⁻¹)			
	0-5	6-10	11-20	Maior que 20
1 hora 50 rpm	1,68 f	5,18 f	5,18 f	21,29 d
2 horas 220 rpm	4,08 d	9,77 d	9,77 d	43,69 c
4 horas 50 rpm	3,05 e	8,51 e	8,51 e	35,11 c
4 horas 220 rpm	5,35 c	12,40 b	12,40 b	50,71 b
8 horas 150 rpm	3,56 d	11,28 c	11,28 c	51,25 b
8 horas 200 rpm	8,12 a	16,45 a	16,45 a	63,74 a
8 horas 220 rpm	8,64 a	16,29 a	16,29 a	67,40 a
16 horas 150 rpm	7,11 b	12,80 b	12,80 b	69,65 a

Letras distintas, dentro de cada faixa de teor de Si, diferem pelo teste Scott-Knott ao nível de 5% de probabilidade de erro. Grupos de solos separados de acordo com as faixas de Si obtidas com o extrator cloreto de cálcio com agitação de 60 minutos a 220 rpm.

Tabela 10 – Teores de silício no solo por diferentes metodologias de ácido acético para cada faixa de teores de silício no solo.

Metodologias	Faixa de teores de Si (mg kg ⁻¹)			
	0-10	11-30	31-100	Maior que 100
0,1 mol L ⁻¹ 20 minutos 50 rpm	2,35 c	6,09 d	21,75 c	63,13 b
0,1 mol L ⁻¹ 20 minutos 100 rpm	1,82 d	4,62 e	13,02 d	36,98 b
0,2 mol L ⁻¹ 20 minutos 100 rpm	2,55 c	10,47 c	22,91 c	68,09 b
0,2 mol L ⁻¹ 60 minutos 100 rpm	3,56 b	7,26 d	39,74 b	106,94 a
0,3 mol L ⁻¹ 20 minutos 100 rpm	3,17 b	8,95 c	30,35 c	94,80 a
0,4 mol L ⁻¹ 20 minutos 100 rpm	3,40 b	10,15 c	34,16 b	95,12 a
0,4 mol L ⁻¹ 40 minutos 100 rpm	3,74 b	10,98 b	35,98 b	85,57 a
0,5 mol L ⁻¹ 40 minutos 50 rpm	3,50 b	11,39 b	41,98 b	115,37 a
0,5 mol L ⁻¹ 40 minutos 100 rpm	1,77 a	6,77 d	24,64 c	66,13 b
0,5 mol L ⁻¹ 60 minutos 50 rpm	4,69 a	13,69 a	51,41 a	136,42 a
0,5 mol L ⁻¹ 60 minutos 100 rpm	3,64 b	11,76 b	39,12 b	100,14 a

Letras distintas, dentro de cada faixa de teor de Si, diferem pelo teste Scott-Knott ao nível de 5% de probabilidade de erro. Grupos de solos separados de acordo com as faixas de Si obtidas com o extrator ácido acético na concentração de 0,5 mol L⁻¹ com agitação de 60 minutos a 220 rpm.

Foram selecionadas 9 metodologias, porém, adicionou-se mais três metodologias, das quais duas são referências, devido a sua utilização em pesquisas, sendo estas, o extrator cloreto de cálcio 1h 220 rpm e o ácido acético na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ 60 minutos 220 rpm. Totalizando 11 metodologias quantificação por colorimetria. Além disso, selecionou uma metodologia pelo equipamento ICP, com de cloreto de cálcio 16h e agitação a 220 rpm.

Relação linear positiva foi observada entre os teores de silício do solo para os extratores cloreto de cálcio, ácido acético e resina e as variações avaliadas (Figura 4 a 8). Deste modo conclui que quanto maior o teor de silício no solo, maior foi o acúmulo do elemento na planta.

A dispersão dos dados para o extrator cloreto de cálcio com as variações o coeficiente de determinação da reta variou de 0,8407 a 0,9231, porém, o ácido acético de forma geral obteve uma maior dispersão dos dados, com coeficiente de determinação entre 0,6459 a 0,8335, entretanto a resina teve maior dispersão comparada aos demais extratores com coeficiente de determinação de 0,3487 a 0,7208

Relação linear positiva foi observada entre os teores de silício do solo e o acúmulo do elemento na planta, isso para os extratores cloreto de cálcio, ácido acético, porém, o extrator resina apresentou uma correlação negativa para o tempo de agitação de 8 horas para os demais tempos de agitação houve relação positiva (Figura 9 a 13).

No entanto, foi observado menor dispersão dos dados para o extrator cloreto de cálcio que apresentou um coeficiente de determinação da reta que variou de 0,0167 a 0,7527, porém, o ácido acético de forma geral os dados apresentaram um coeficiente de determinação entre 0,1301 a 0,3453, apresentando maior dispersão dos dados do que o extrator anterior, entretanto a resina teve maior dispersão comparado aos demais extratores e apresentou coeficiente de determinação de 0,0139 a 0,1159.

Os dados permite concluir que o extrator cloreto de cálcio apresenta maior eficiência na extração de silício quando comparado ao ácido acético e a resina quando não há utilização de uma fonte de silício aplicada ao solo.

Figura 4. Relação entre o Si na planta com Si no solo (método colorimétrico).

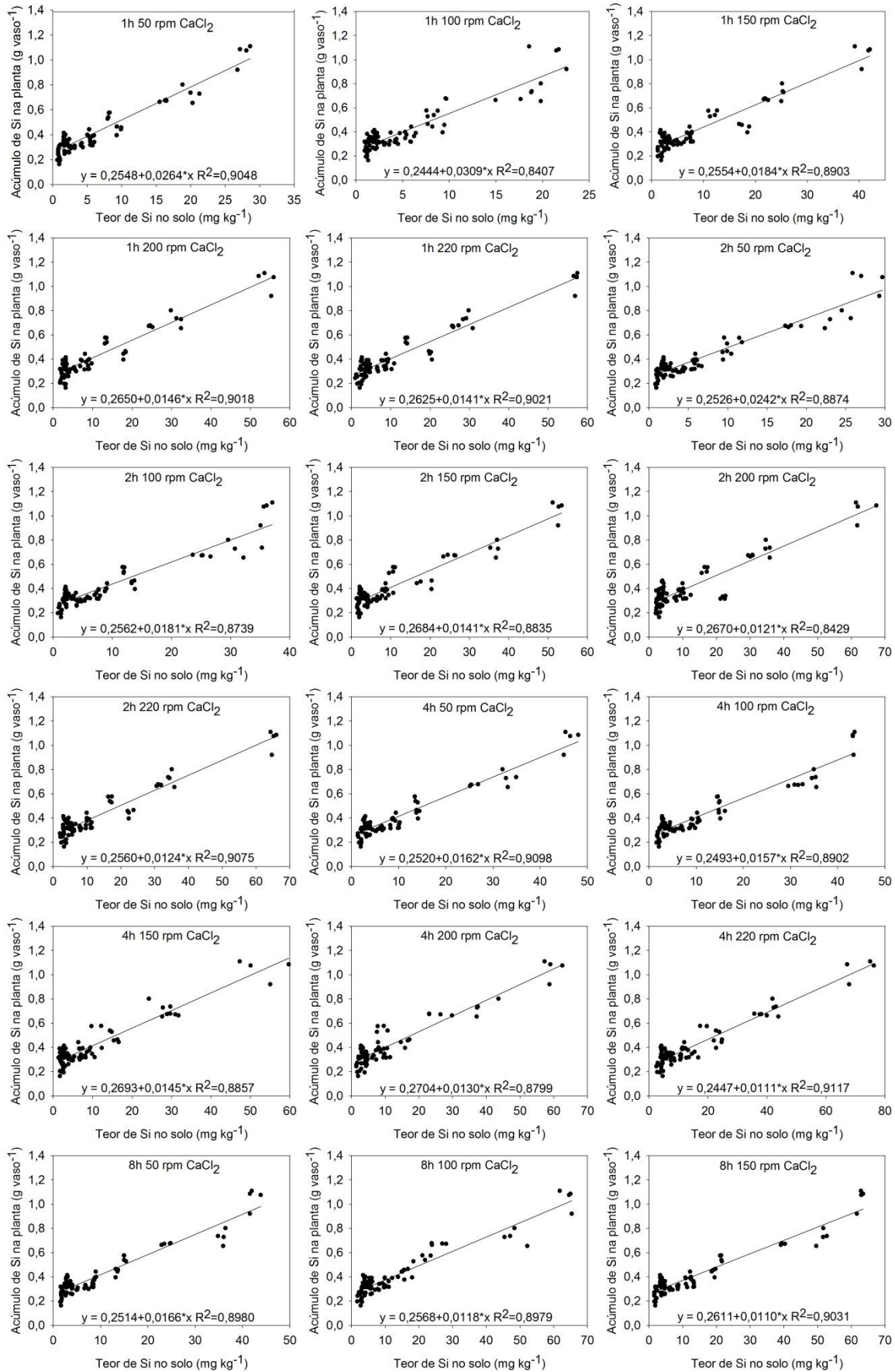


Figura 5. Relação entre o Si na planta com Si no solo (método colorimétrico).

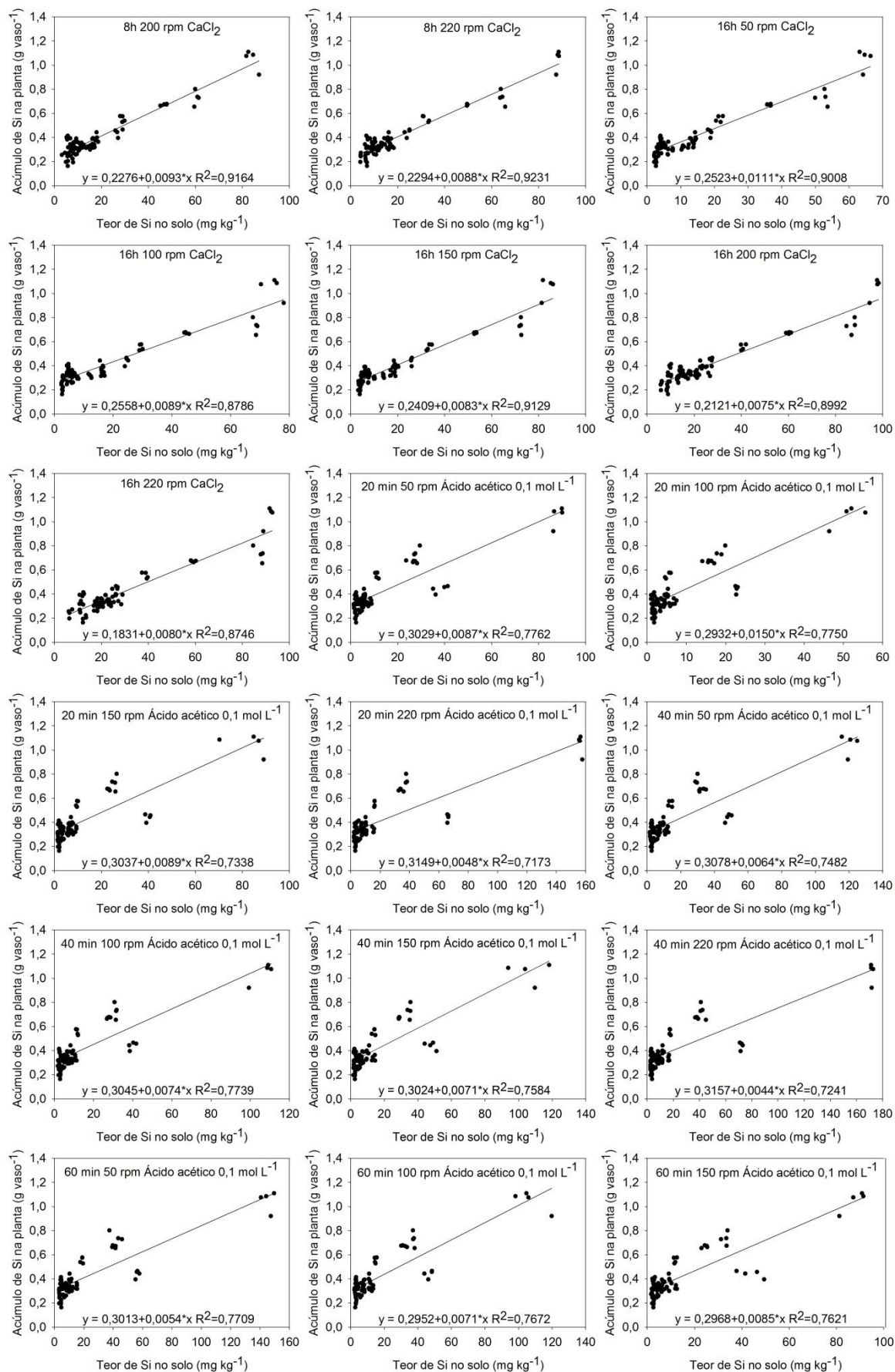


Figura 6. Relação entre o Si na planta com Si no solo (método colorimétrico).

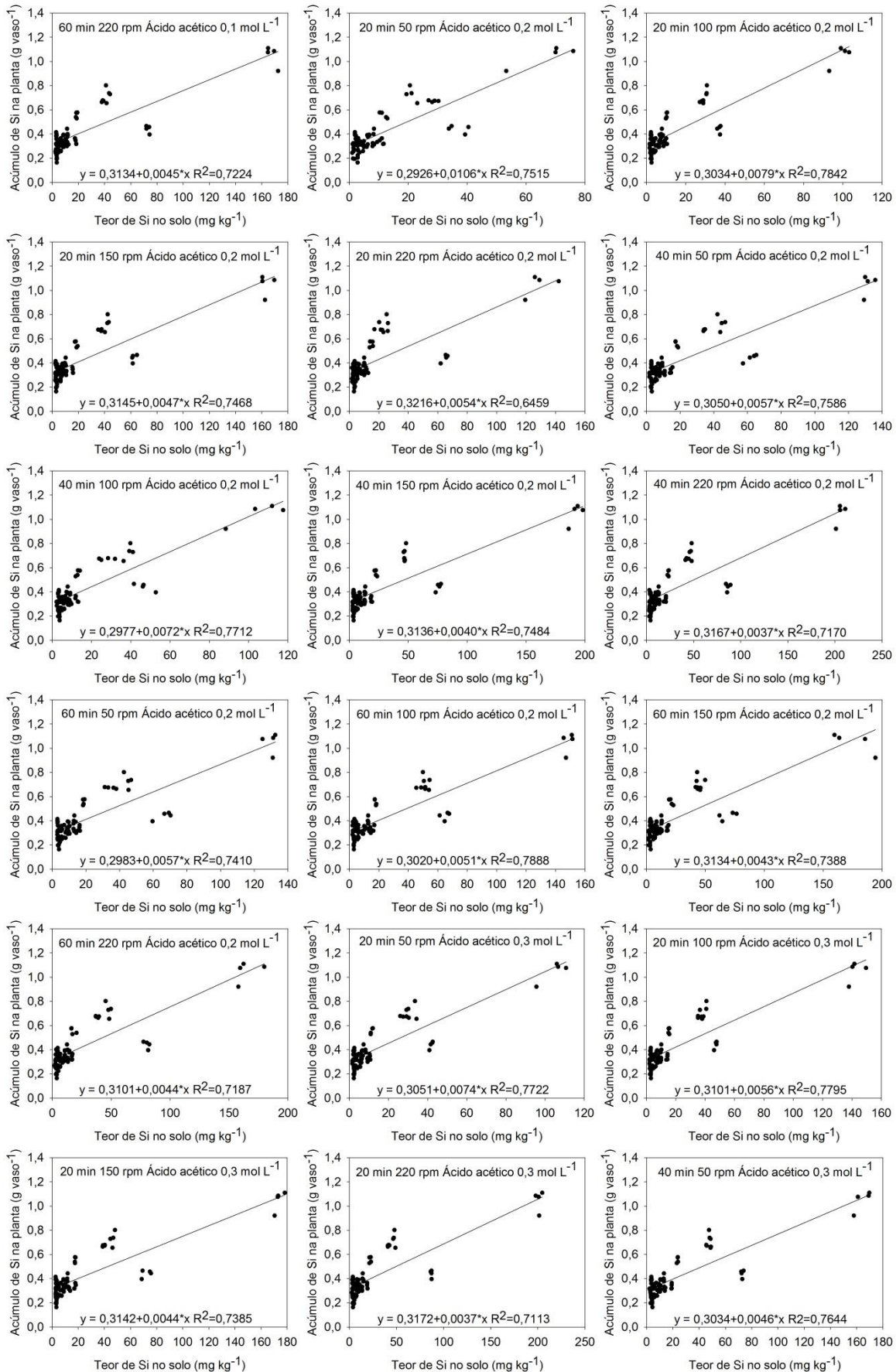


Figura 7. Relação entre o Si na planta com Si no solo (método colorimétrico).

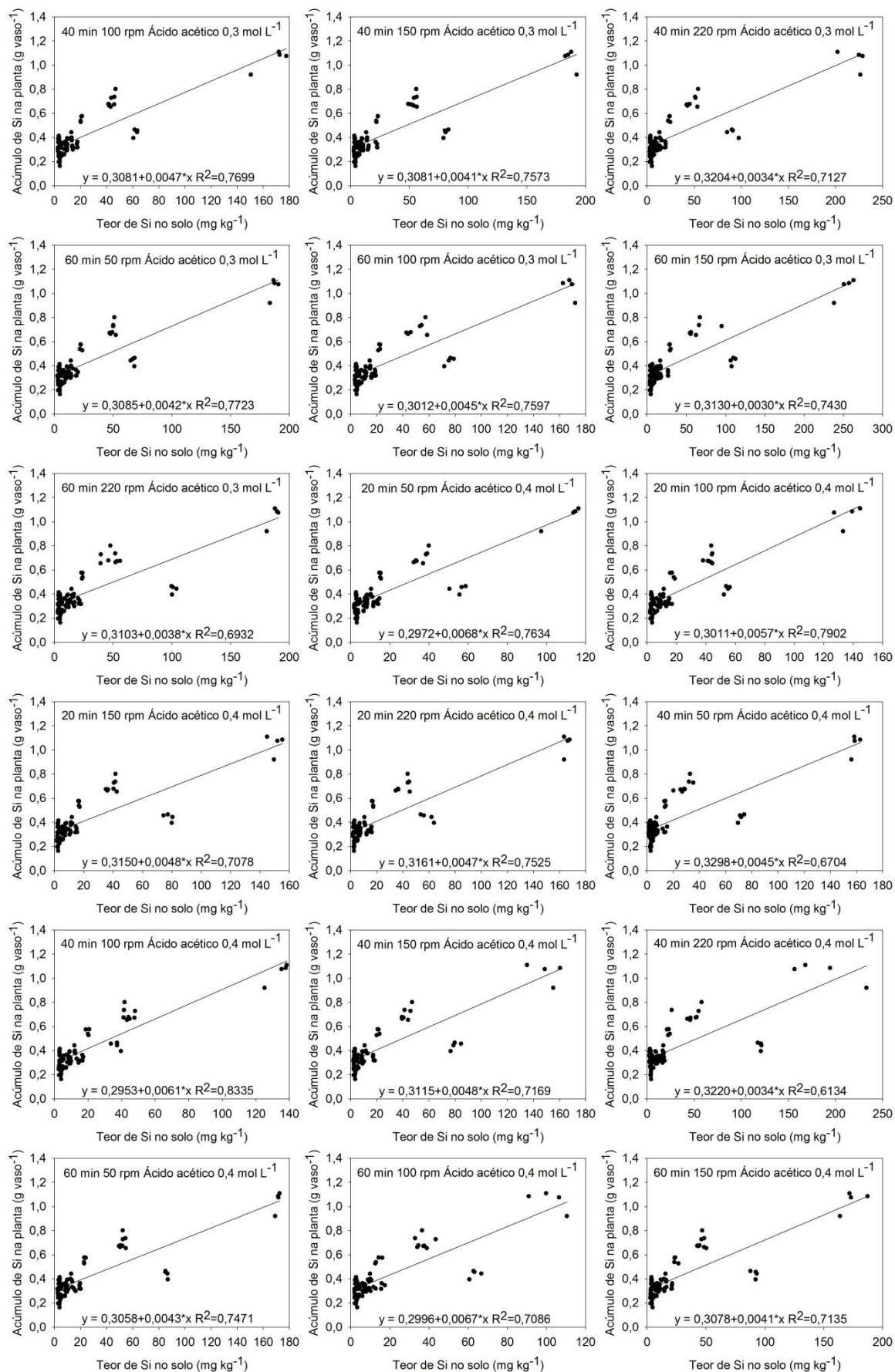


Figura 8. Relação entre o Si na planta com Si no solo (método colorimétrico).

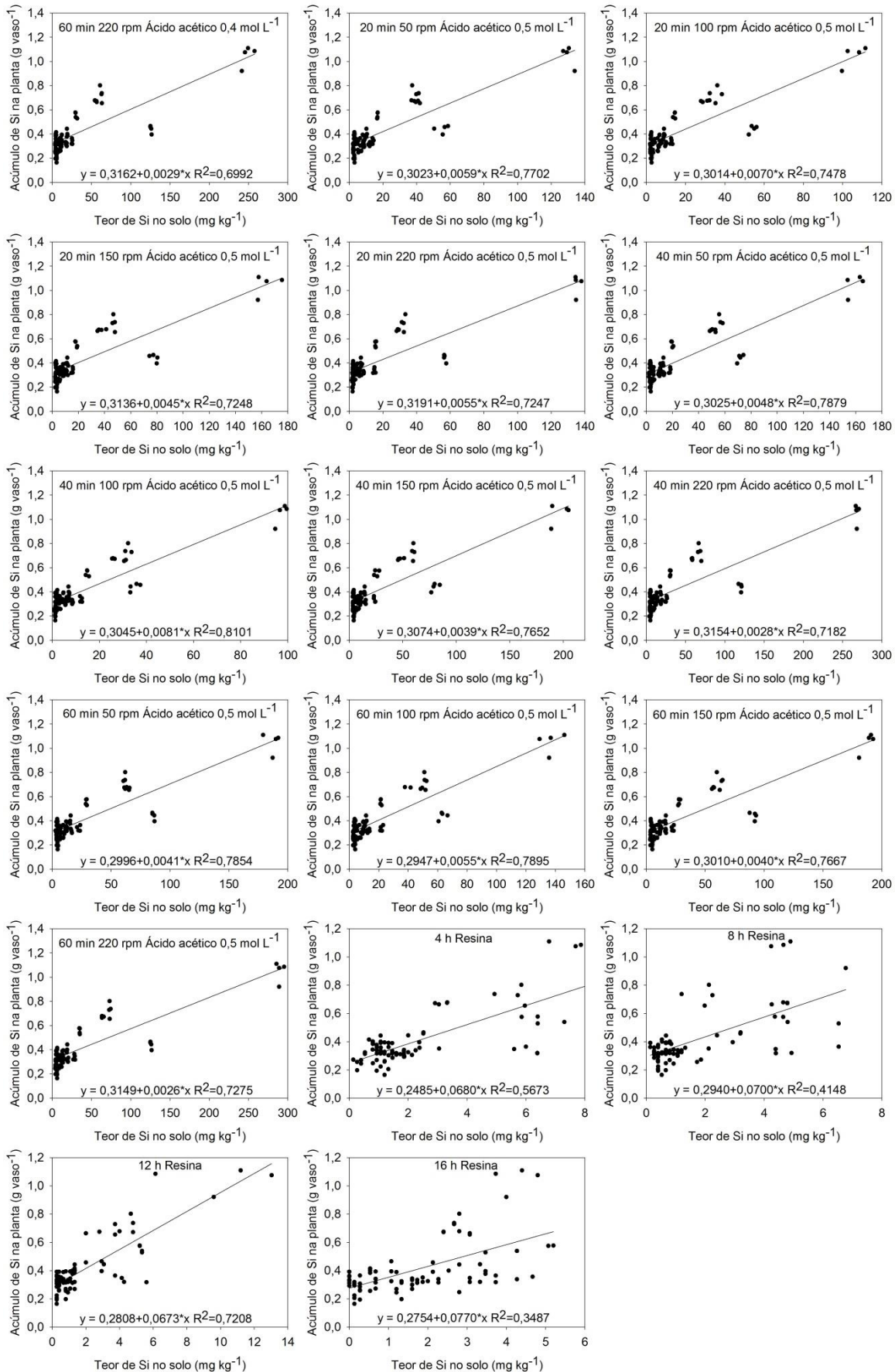


Figura 9. Relação entre o Si na planta com Si no solo (método ICP).

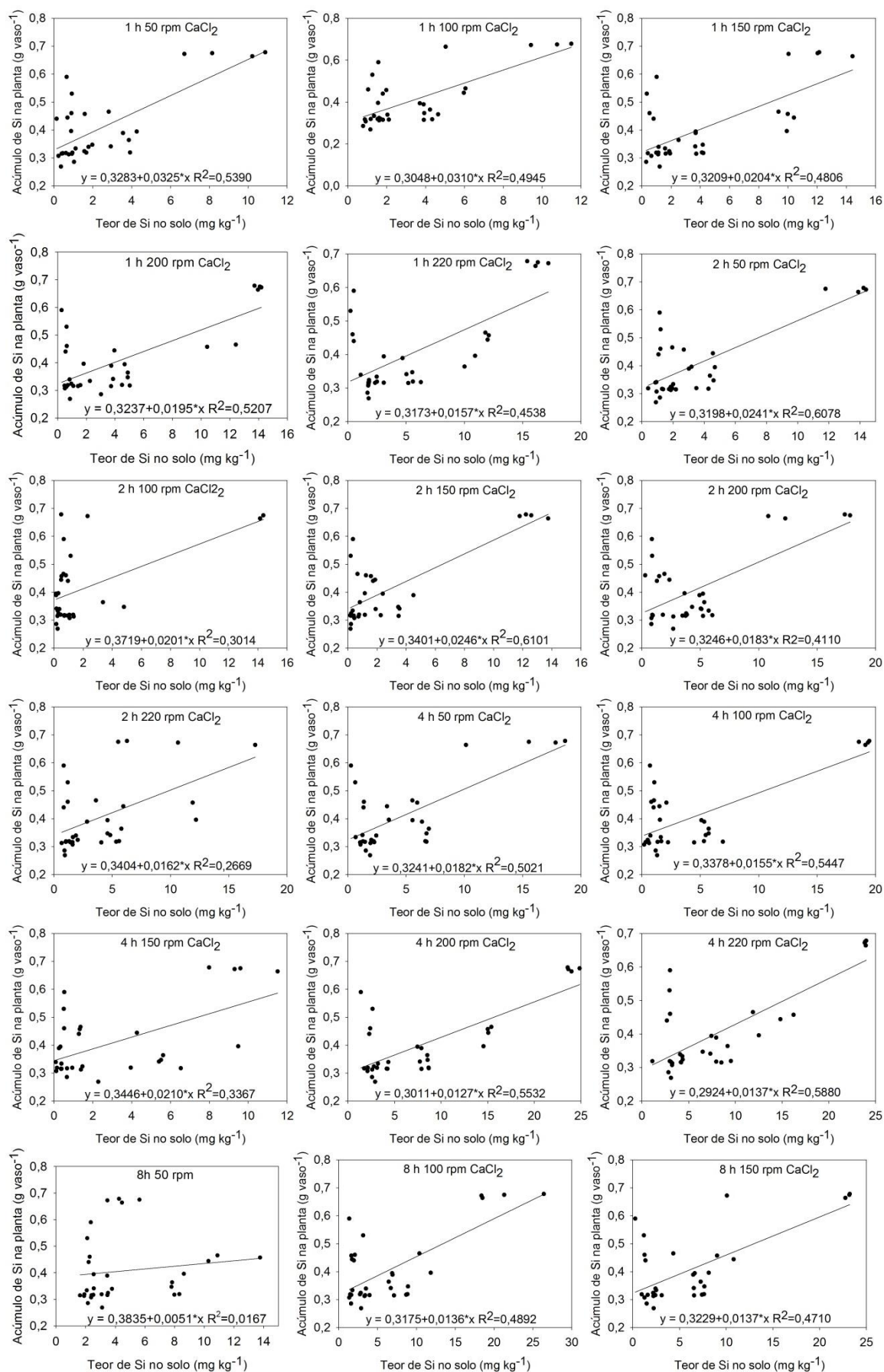


Figura 10. Relação entre o Si na planta com Si no solo (método ICP).

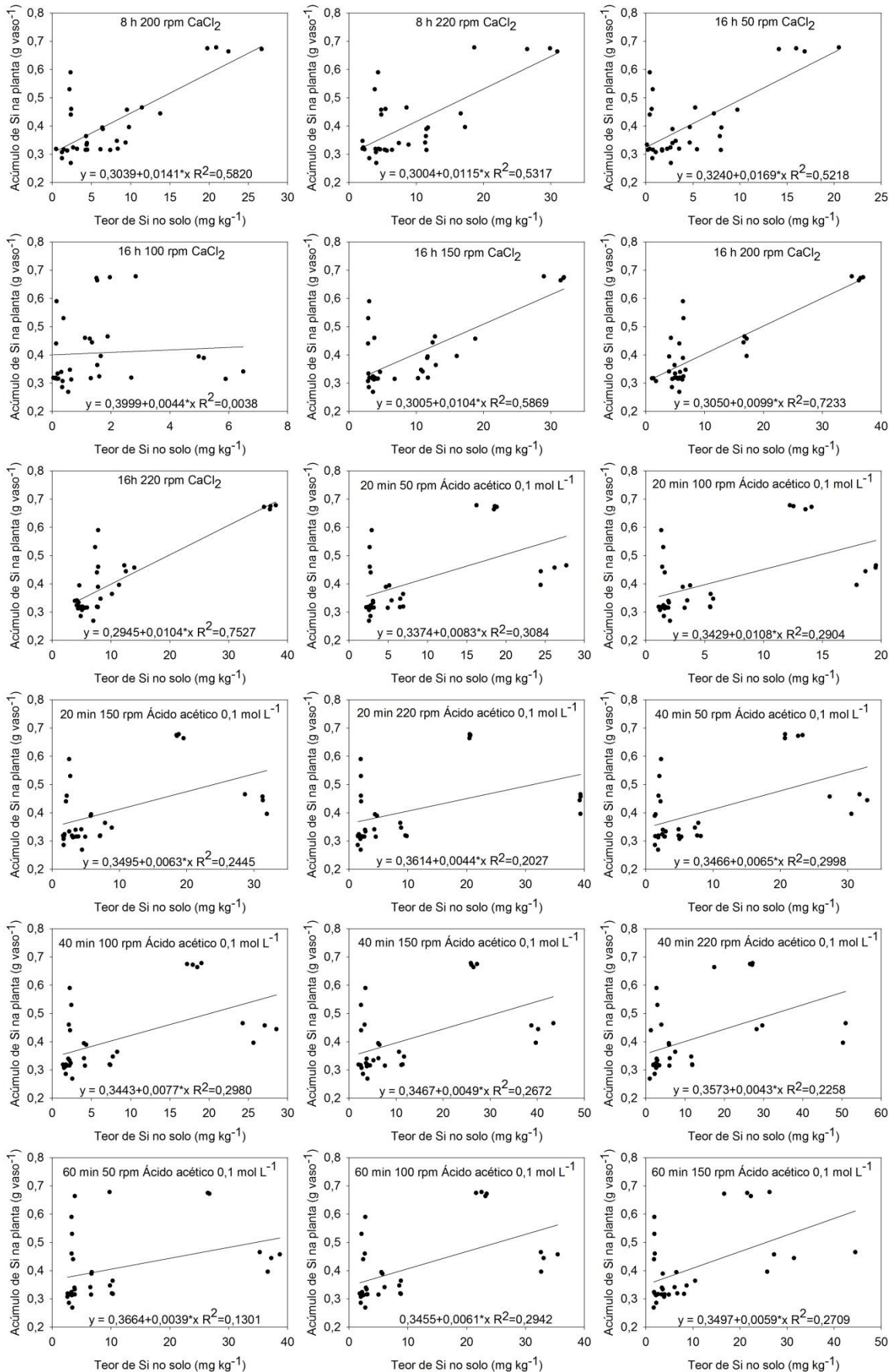


Figura 11. Relação entre o Si na planta com Si no solo (método ICP).

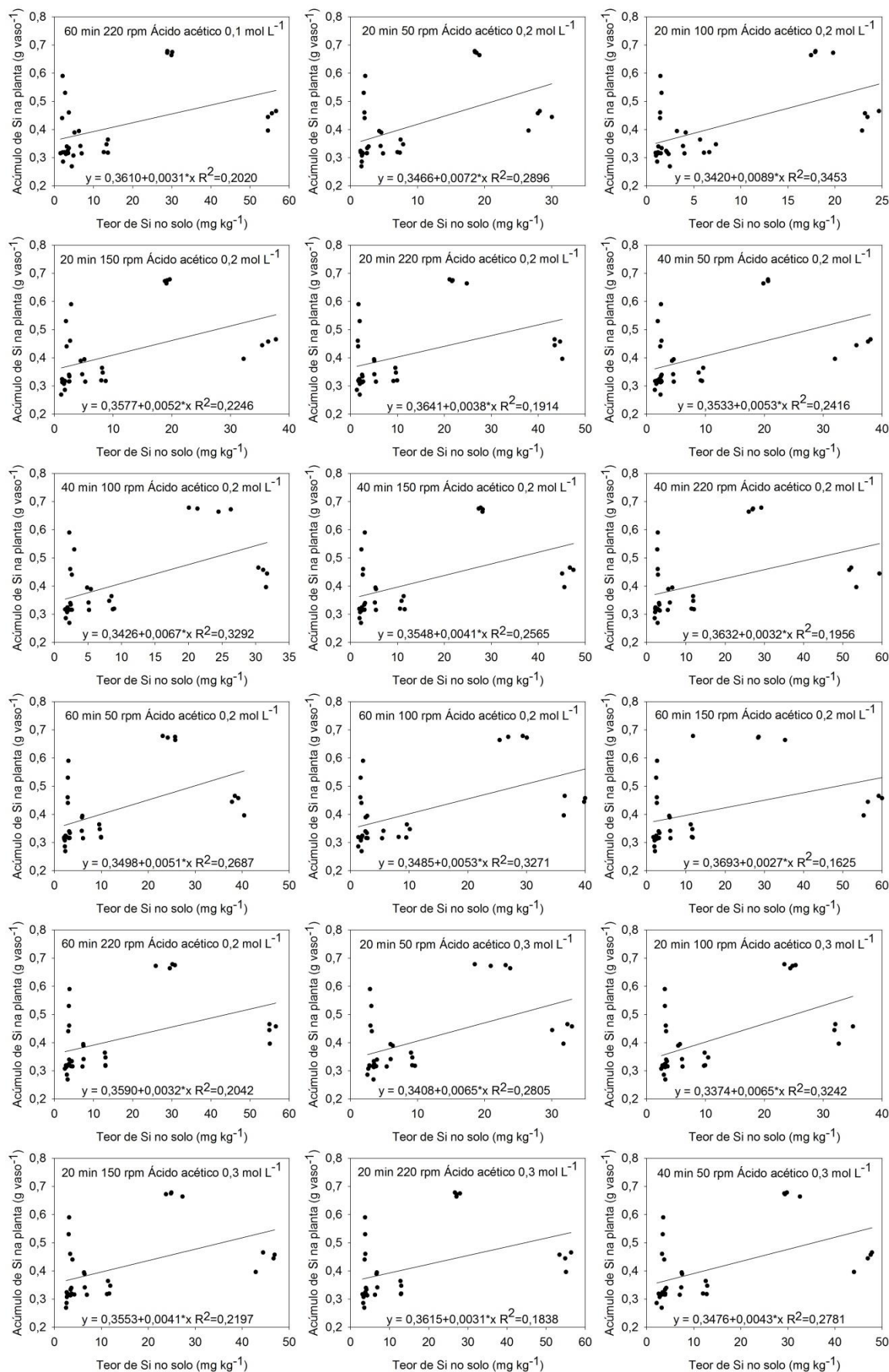


Figura 12. Relação entre o Si na planta com Si no solo (método ICP).

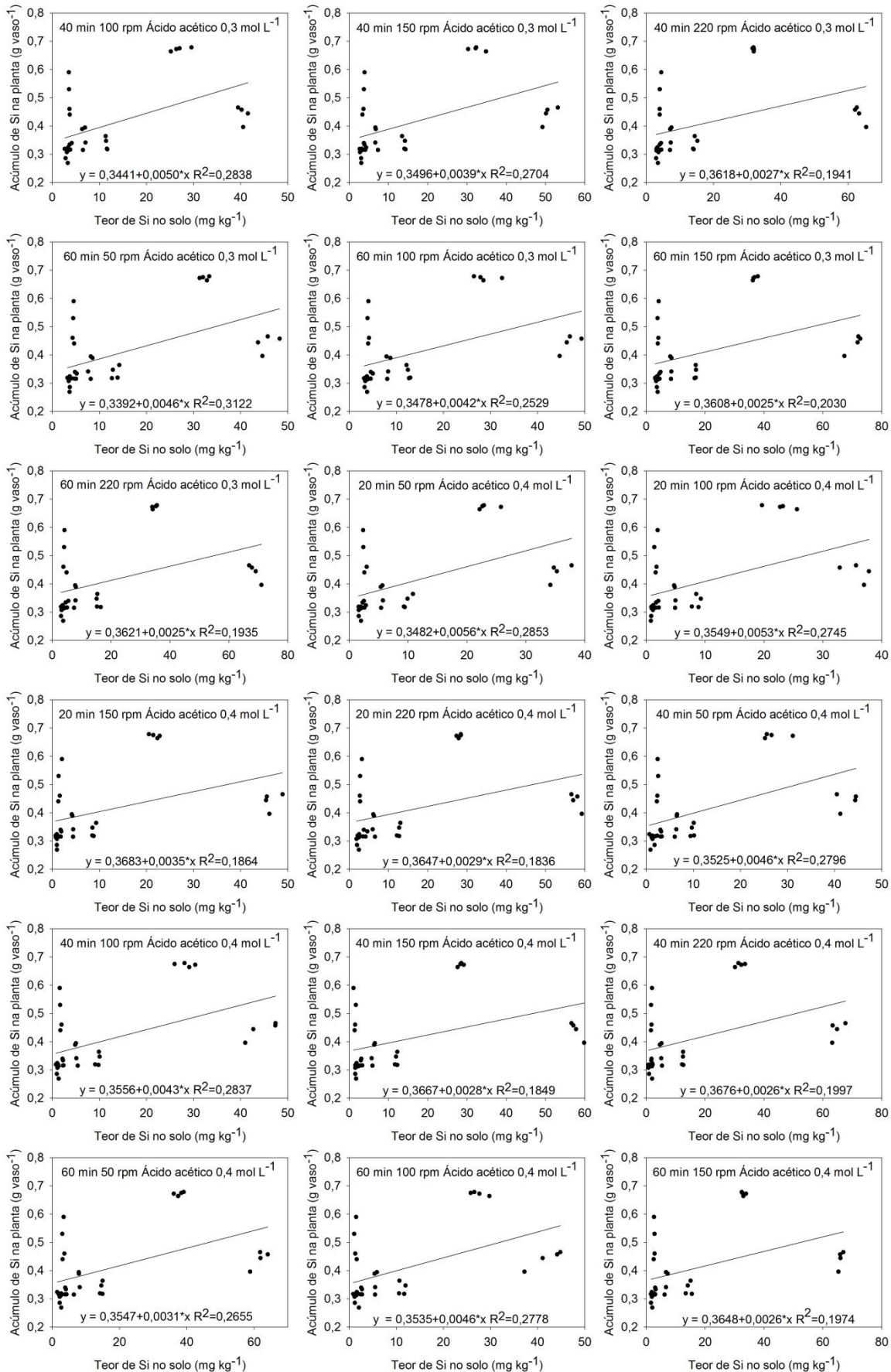
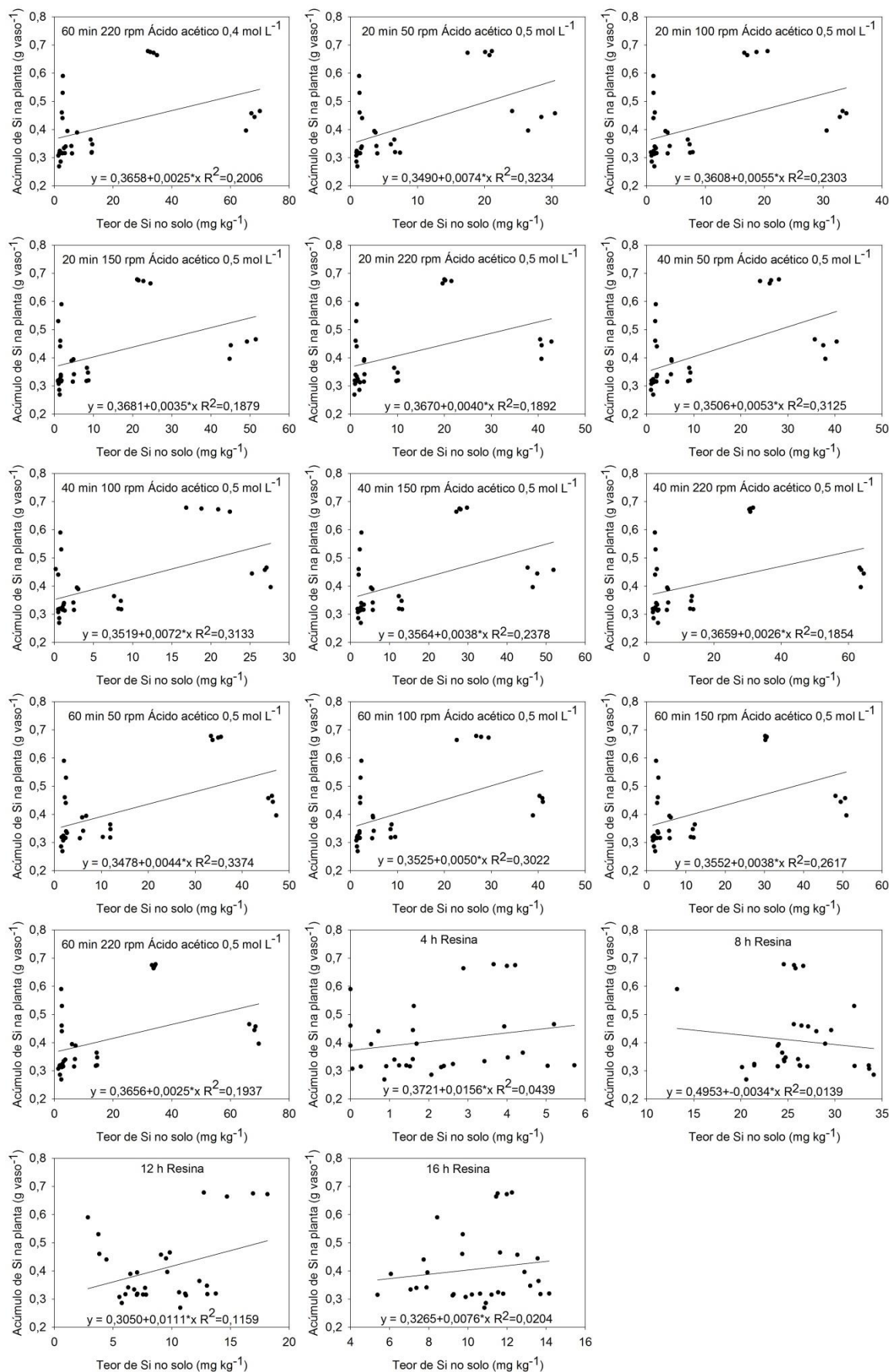


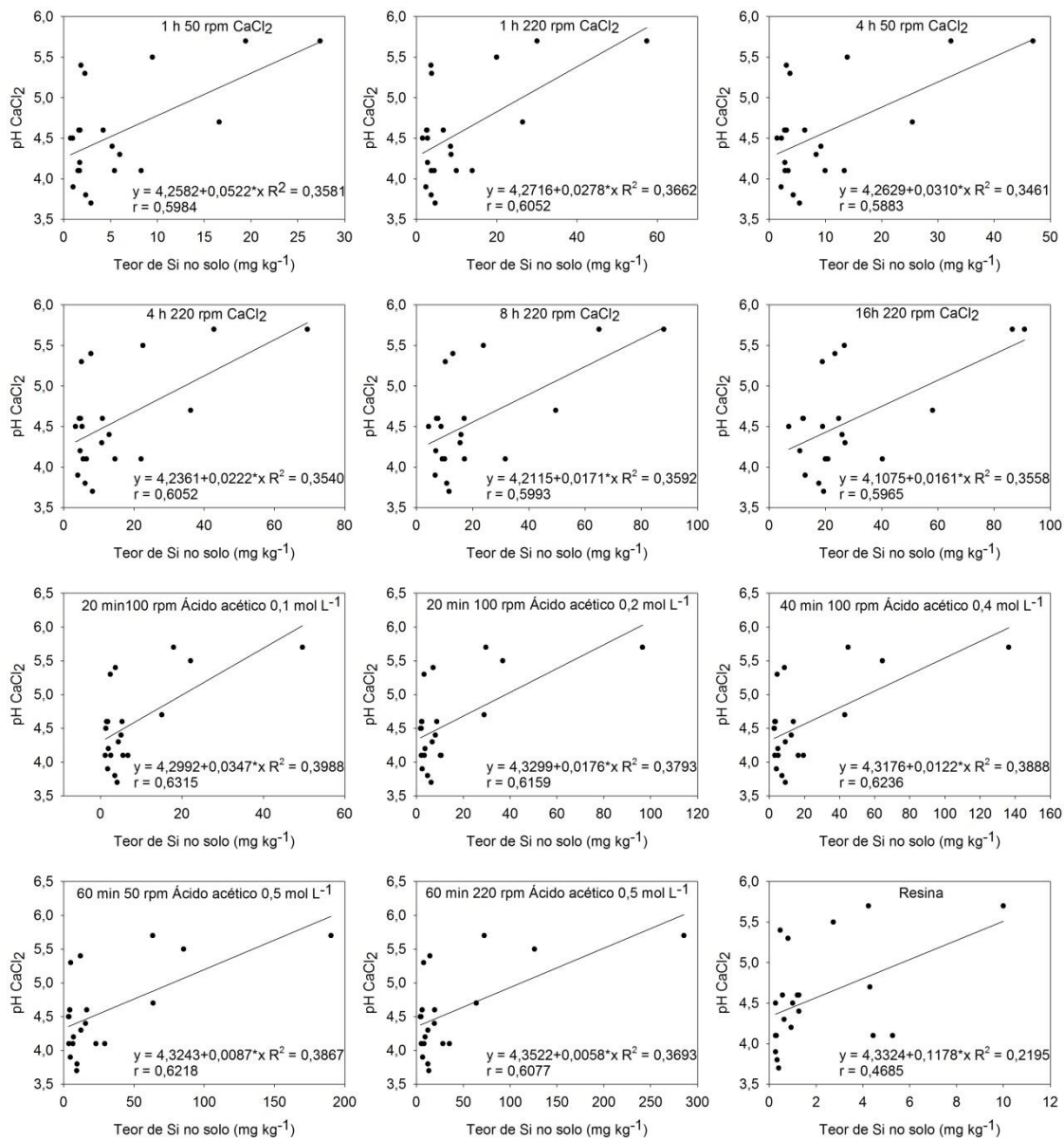
Figura 13. Relação entre o Si na planta com Si no solo (método ICP).



As metodologias selecionadas de extração do silício no solo por ácido acético, cloreto de cálcio e resina apresentaram média correlação com o pH do solo (Figura 14), diferente do observado por Babu et al.(2018) que teve baixa correlação do teor de silício no solo com o pH do solo para os extratores cloreto de cálcio, ácido acético, acetato de sódio, ácido cítrico, acetato de amônio e água deionizada.

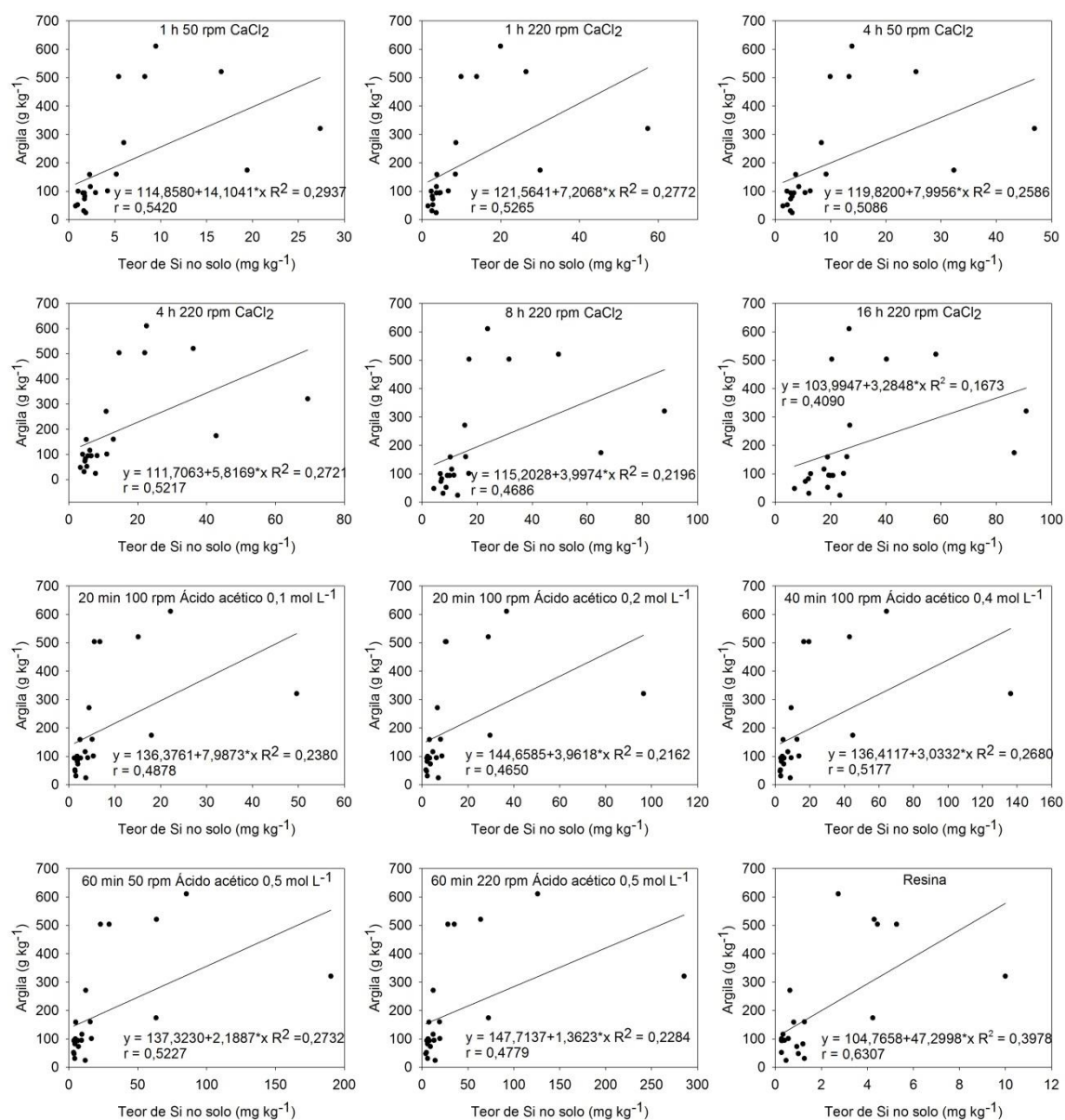
Outro estudo apresentou alta correlação do pH do solo com o teor de silício extraído por ácido acético (CAMARGO et al., 2007), diferente do observado no presente trabalho.

Figura 14. Relação do teor de silício no solo (método colorimétrico) e pH do solo.



As metodologias selecionadas para extração do silício no solo por meio de ácido acético, cloreto de cálcio e resina apresentaram média correlação com o teor de argila do solo (Figura 15). Pois o teor de silício do solo não pode ser explicado apenas pelo teor de argila, entretanto, as diferentes composições mineralógicas que existem em vários tipos de solo contribuem para explicar o teor do elemento no solo (CAMARGO et al., 2005).

Figura 15. Relação do teor de silício no solo (método colorimétrico) e o teor de argila do solo.



As metodologias selecionadas para extração do silício no solo por cloreto de cálcio apresentaram alta correlação com o teor de cálcio do solo, no qual o método

com uma hora de agitação e 220 rpm teve maior correlação. Dentre os métodos analisados para determinar o teor de silício do solo o extrator ácido acético na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com tempo de 20 minutos e velocidade de 100 rpm apresentou alta correlação com o cálcio do solo. O extrator resina também apresentou uma alta correlação com o teor de cálcio no solo (Figura 16).

Corroborando com observado por Miles et al., (2014) que a alta correlação com o teor de cálcio do solo com o silício extraído pelo cloreto de cálcio e com o extrator ácido sulfúrico, para cultura da cana de açúcar.

As altas correlações do Si extraível com o teor de Ca resulta das mudanças nos minerais no solo e da solubilidade do silício e do cálcio de acordo com o grau de intemperismo (HENRIET et al., 2008).

Os métodos selecionados para extração do silício no solo por cloreto de cálcio e a resina apresentaram média correlação com o teor de matéria orgânica, porém, o ácido acético teve baixa correlação com o teor de matéria orgânica do solo (Figura 17). Contudo em estudo com o extrator cloreto de cálcio e ácido sulfúrico houve baixa correlação com o carbono orgânico do solo (MILES et al., 2014).

A extração com cloreto de cálcio em 220 rpm e 16 horas de agitação apresentou alta correlação com o teor de silício no solo com o teor de fósforo do solo, porém, o extrator ácido acético, as demais variações ocorridas na metodologia cloreto de cálcio e o extrator resina obtiveram média correlação com o teor de fósforo do solo (Figura 18). Diferente de Szulc et al., (2015) em que não encontrou correlação do teor de fósforo com o de silício no solo, utilizando o extrator acetato de amônio.

Figura 16. Relação do teor de silício no solo (método colorimétrico) e o teor de cálcio no solo.

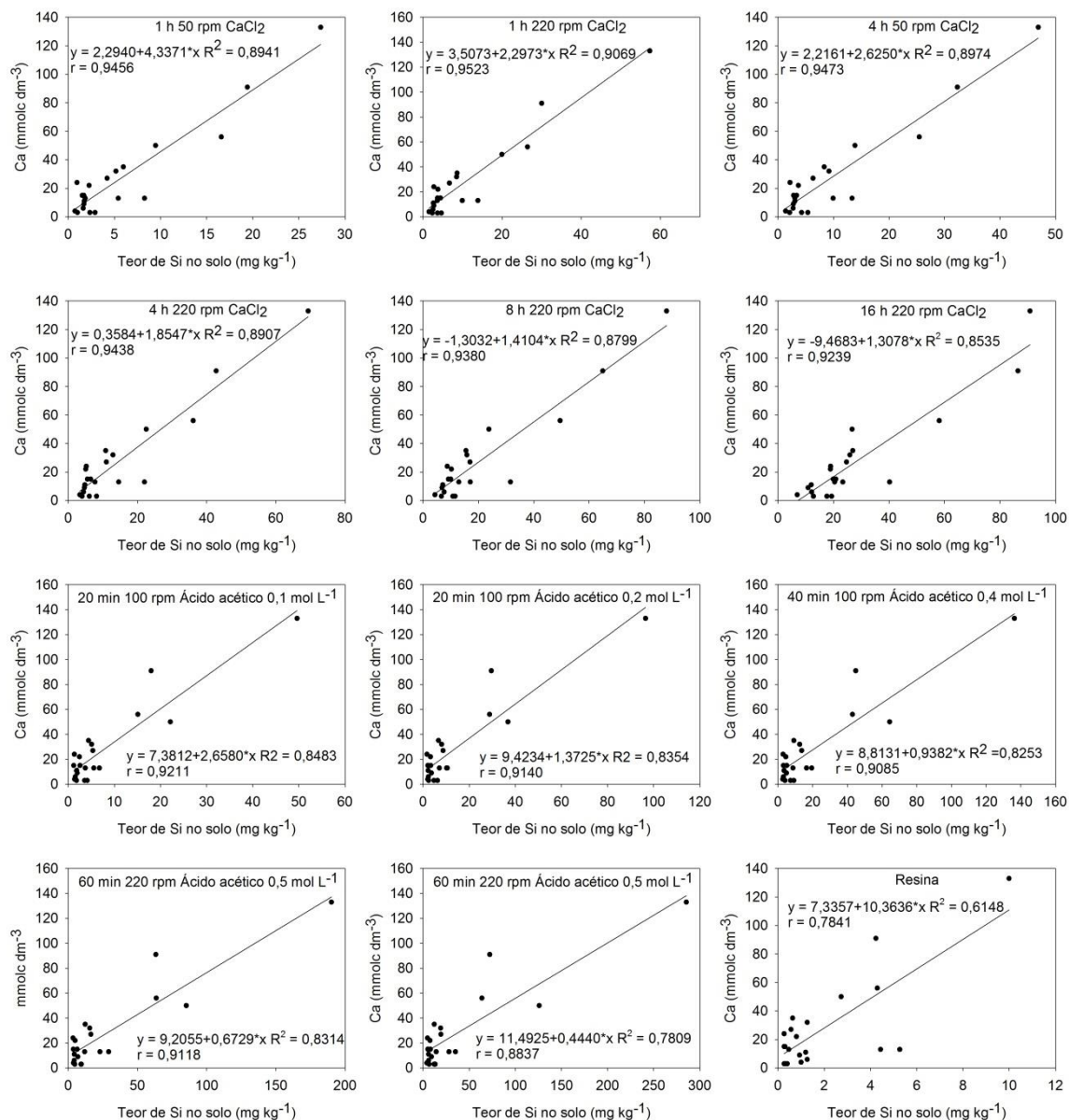


Figura 17. Relação do teor de silício no solo (método colorimétrico) e o teor de matéria orgânica do solo.

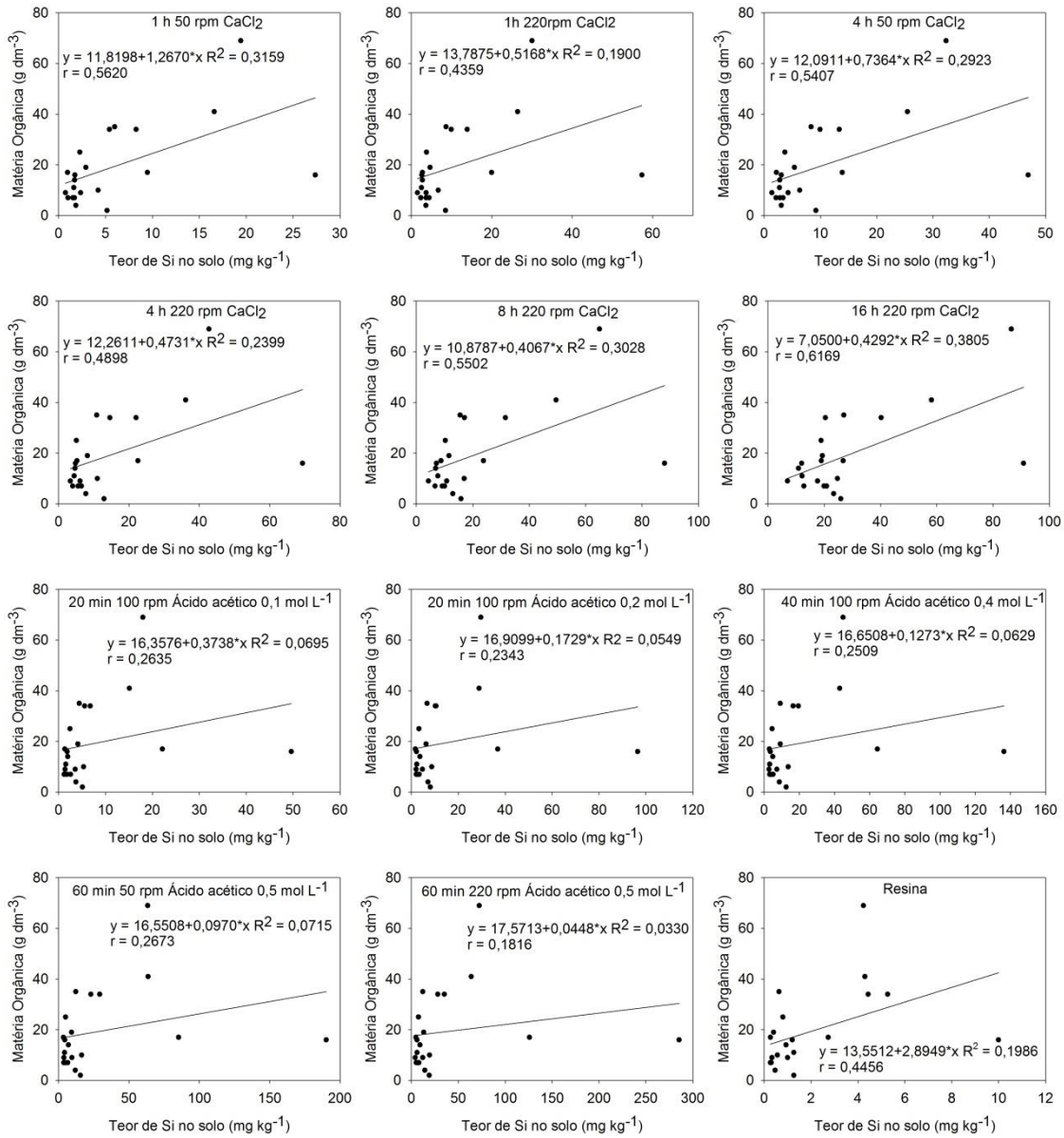
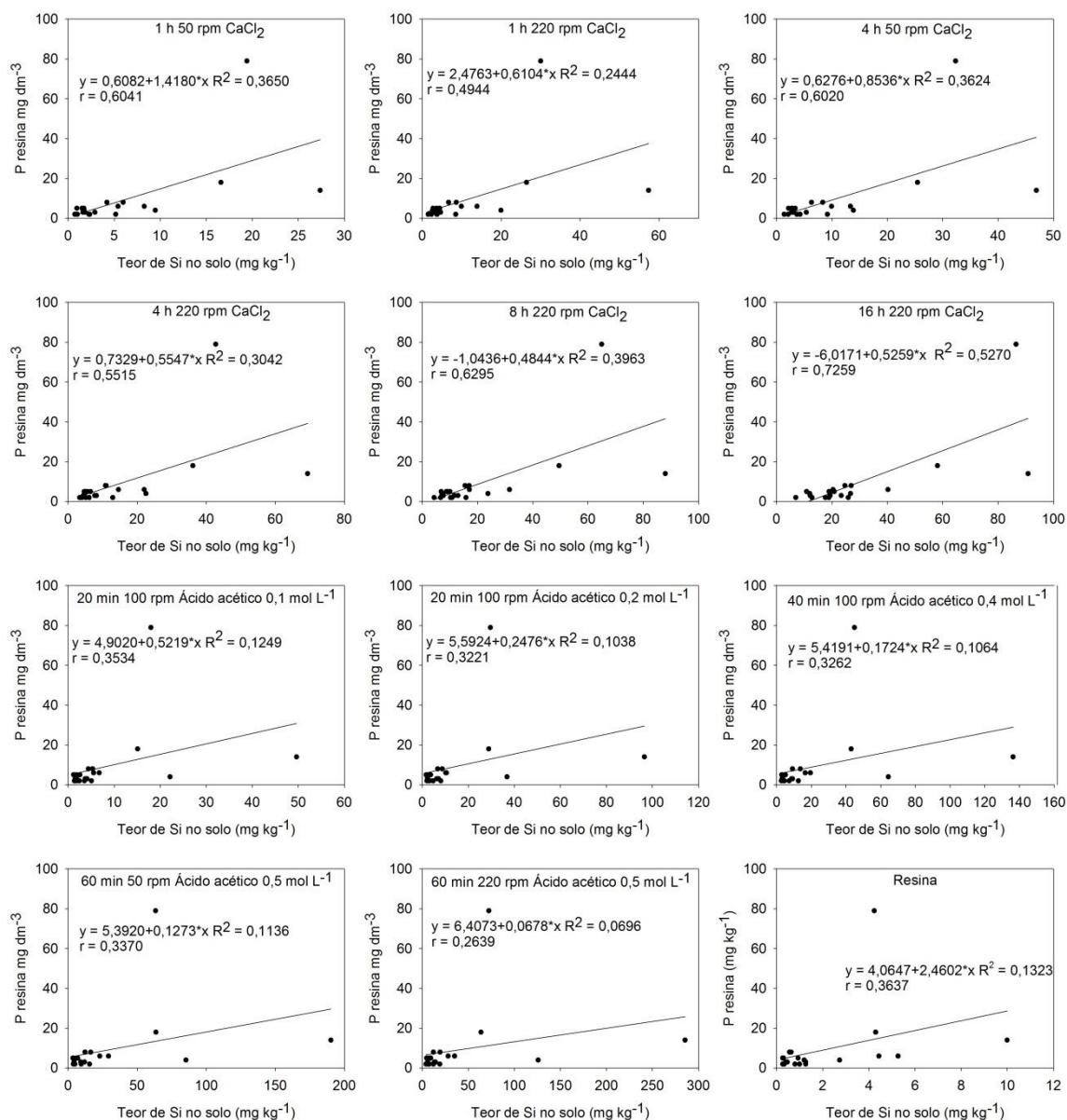
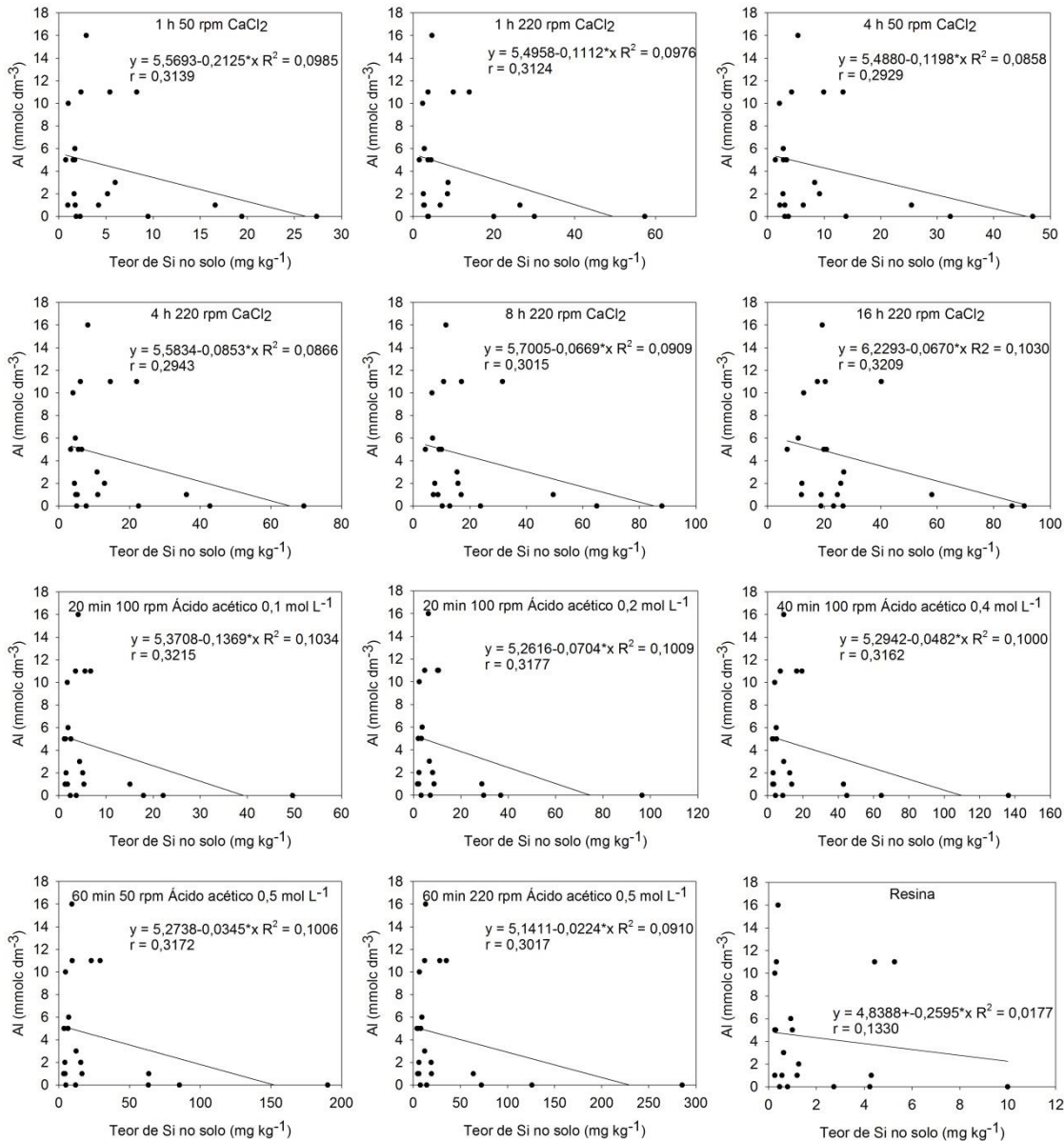


Figura 18. Relação do teor de silício no solo (método colorimétrico) e o fósforo do solo.



Os extratores ácido acético, cloreto de cálcio e resina apresentaram baixa correlação com o teor de alumínio do solo, mesmo com a redução do teor de alumínio no solo houve aumento do teor de silício extraído pelos extratores analisados (Figura 19). Corroborando com Szulc et al., (2015) onde observou que o aumento dos níveis de alumínio reduz o teor de silício do solo, e ainda pode ter ligação com o pH do solo que tem ação indireta no teor de alumínio do solo, utilizando o extrator acetato de amônio.

Figura 19. Relação do teor de silício no solo (método colorimétrico) e o alumínio do solo.



4.2 Segundo Experimento

A frequência acumulada relativa foi utilizada para observar a variação dos dados das metodologias de extração de silício do solo para analisar a capacidade de extração de cada metodologia.

Para a frequência acumulada relativa dos teores de silício no solo extraído por cloreto de cálcio observa-se que nos diferentes métodos a dispersão dos dados tem o comportamento semelhante, além disso, a maior extração de silício no solo ocorreu com os métodos de maior tempo aliado as maiores velocidade de agitação,

como no caso das variações de agitação com 16 horas a 220 rpm, a 8 horas a 220 rpm e 4 horas a 220 rpm, porém, a menor extração deu-se para 1 hora a 50 rpm. No extrator resina houve menor extração do que com o cloreto de cálcio (Figura 20).

Para a frequência acumulada reativa dos teores de silício no solo extraído por ácido acético conclui que a dispersão dos dados tem o comportamento semelhante, contudo a maior extração de silício no solo foi para os métodos de maiores concentrações $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ do extrator e as menores extrações ocorreram nas concentrações de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 21).

Figura 20. Frequência acumulada (%) em função do teor de silício do solo com os extratores cloreto de cálcio e resina com diferentes tempos e velocidades de agitação.

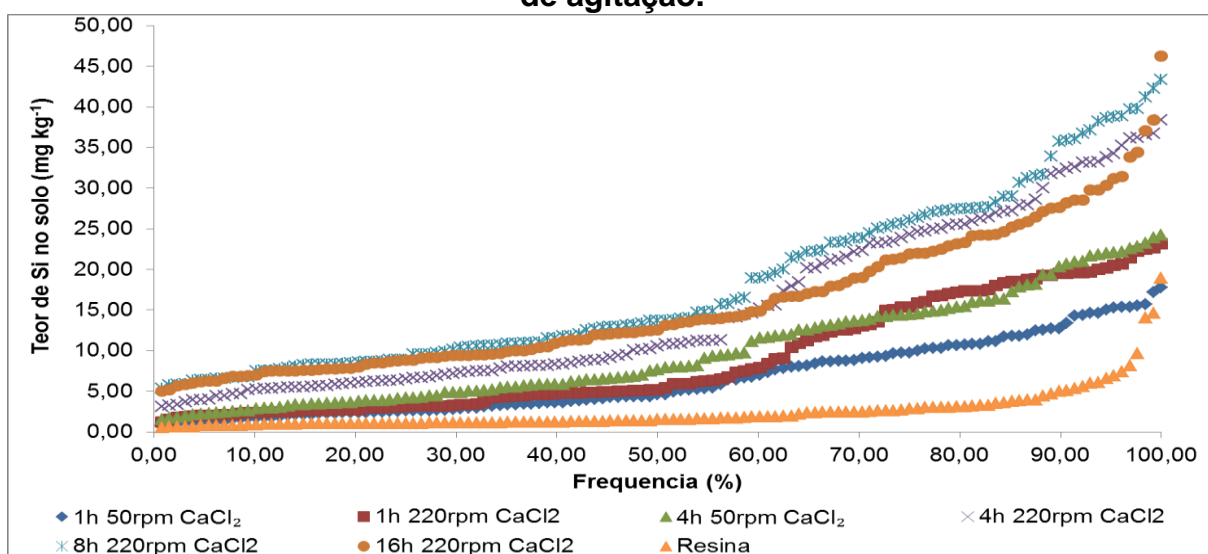
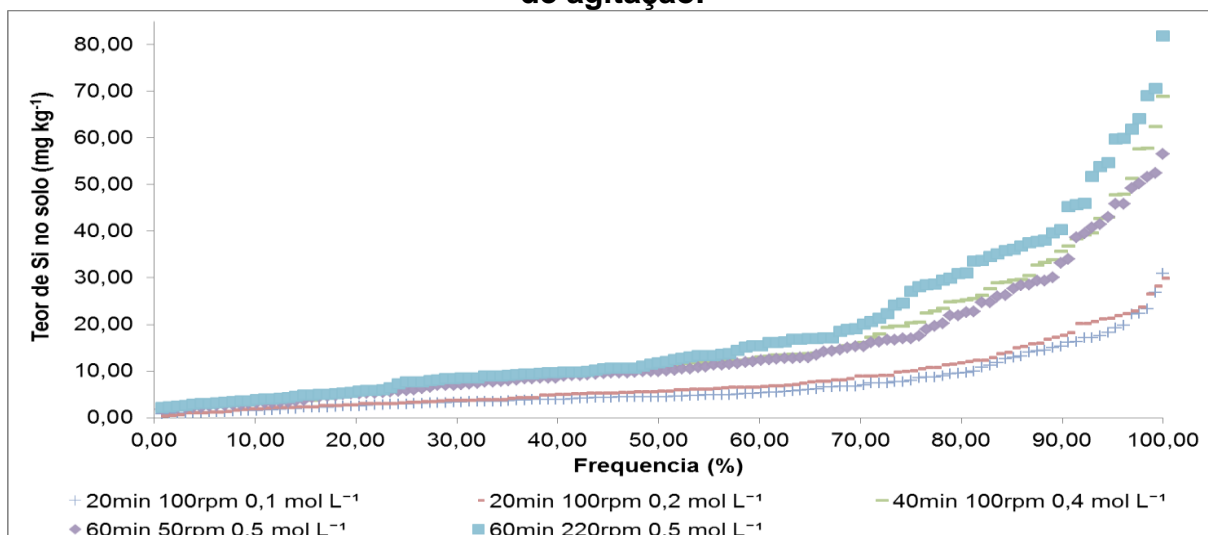


Figura 21. Frequência acumulada (%) em função do teor de silício do solo com os extratores cloreto de cálcio e resina com diferentes tempos e velocidades de agitação.



E o ácido acético apresentou maior capacidade de extrair o silício do solo do que o cloreto de cálcio e a resina.

Bem como em estudo com solos de diferentes texturas observou que a extração de silício foi maior com a utilização do extrator ácido acético, de forma especial para solos argilosos, quando comparado a outros extratores como o cloreto de cálcio, a água deionizada, o cloreto de potássio e o acetato de sódio (CRUSCIOL et al., 2018).

O teor de silício do solo extraído com cloreto de cálcio e o acúmulo de silício na planta teve alta correlação, na ordem decrescente para os métodos de 4 horas a 220 rpm, 8 horas a 220 rpm, 1 hora a 50 rpm, 4 horas a 50 rpm, 1 horas a 220 rpm e 16 horas a 220 rpm (Tabela 11). Entretanto para a resina houve média correlação.

A correlação entre os teores de silício no solo e na folha bandeira apresentou média correlação, para os extratores cloreto de cálcio e resina.

Ao avaliar o acúmulo de silício na planta pelo extrator ácido acético observou-se média correlação para os métodos na ordem decrescente de 60 minutos a 50 rpm concentração $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, de 60 minutos a 220 rpm concentração $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, de 20 minutos a 100 rpm concentração $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, de 20 minutos a 100 rpm concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e de 40 minutos a 100 rpm concentração $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ (Tabela 12).

Tabela 11 – Correlação de Pearson (r) do teor de silício no solo extraído com cloreto de cálcio e resina com o acúmulo de silício em duas plantas de arroz e com o teor do elemento na folha bandeira.

Tempo (horas)	Rotação de agitação (rpm)	Correlação do teor de Si Solo mg kg^{-1} (método colorimétrico) / acumulado de Si na planta (g vaso^{-1})	Correlação do teor de Si Solo mg kg^{-1} (método colorimétrico) / teor de Si na folha bandeira (mg kg^{-1})
Cloreto de Cálcio			
1	50	0,7510	0,3379
1	220	0,7451	0,3971
4	50	0,7481	0,3326
4	220	0,7638	0,3686
8	220	0,7549	0,3011
16	220	0,7390	0,3530
Resina			
12	220	0,5398	0,4571

Correlação com a metodologia de planta de KORNDÖRFER et al., (2004).

Tabela 12 – Correlação de Pearson (r) do teor de silício no solo extraído com ácido acético como acúmulo de silício em duas plantas de arroz e com o teor do elemento na folha bandeira.

Tempo (minutos)	Rotação de agitação (rpm)	Correlação do teor de Si Solo mg kg^{-1} (método colorimétrico) / acumulado de Si na planta (g vaso^{-1})	Correlação do teor de Si Solo mg kg^{-1} (método colorimétrico) / teor de Si na folha bandeira (mg kg^{-1})
20	100	Concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ 0,5333	0,4198
20	100	Concentração $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ 0,5344	0,3923
40	100	Concentração $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ 0,5302	0,4144
60	50	Concentração $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ 0,6014	0,4381
60	220	0,5932	0,4550

Correlação com a metodologia de planta de KORNDÖRFER et al., (2004).

O teor de silício no solo extraído com ácido acético teve média correlação com o teor de silício da folha bandeira, com correlações para os métodos na ordem decrescente de 60 minutos a 220 rpm concentração $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, de 60 minutos a 50 rpm concentração $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, de 20 minutos a 100 rpm concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, de 40 minutos a 100 rpm concentração $0,4 \text{ mol L}^{-1}$, de 20 minutos a 100 rpm concentração $0,2 \text{ mol L}^{-1}$.

A utilização das metodologias com extrator cloreto de cálcio apresentou maiores correlações do que o ácido acético e a resina trocadora de íons, isso para a correlação do teor do silício do solo com o acúmulo de silício na planta.

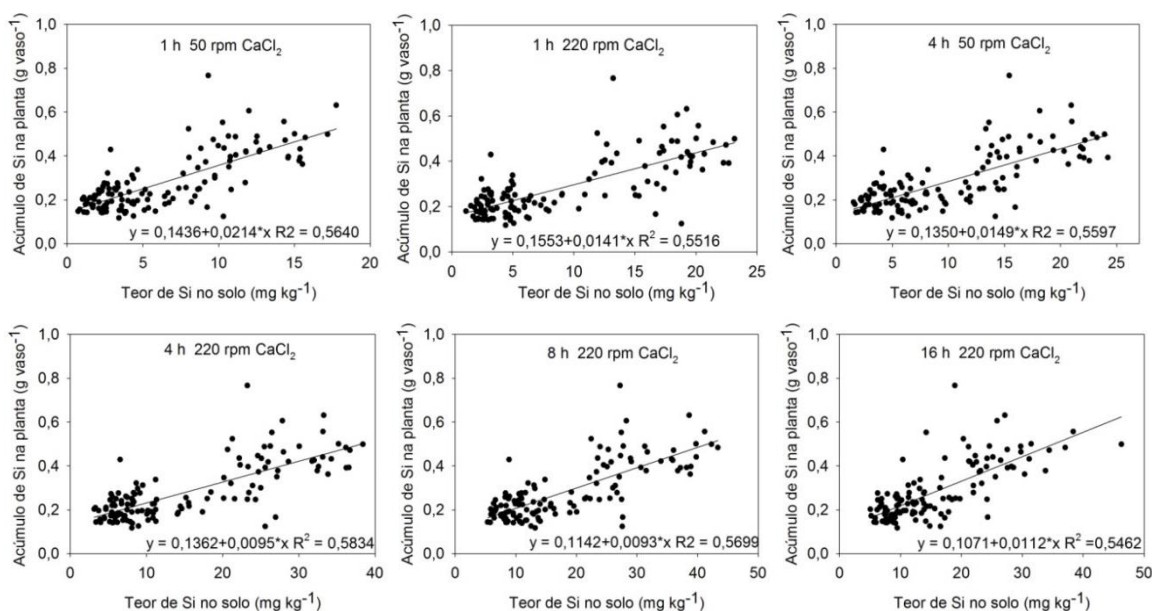
Barbosa Filho et al. (2001) observaram que a metodologia de ácido acético teve alta correlação do teor de silício da matéria seca e do solo o que não foi obtido no presente estudo, porém, os grupos de solos que receberam adubação com silicato de cálcio a correlação tende a ser menor nos que não receberam a adubação com algumas exceções.

Por outro lado, em estudo realizado com Neossolo Quartzarênico com aplicação de wollastonita observou-se que o extrator ácido acético $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ proporcionou extração entre 20 e 38 mg kg^{-1} , e o CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ variou a extração de Si na faixa de 1,2 e 2,3 mg kg^{-1} (PEREIRA et al., 2007), os autores

concluíram que a utilização do extrator ácido acético não foi eficaz para determinar o teor no solo, devida a baixa correlação com o teor na planta.

Relação linear positiva foi observada entre os teores de silício do solo para os extratores cloreto de cálcio, que apresentou o coeficiente de determinação entre 0,5462 a 0,5834 (Figura 22), assim, com a dispersão dos dados pode concluir que há uma média eficiência na extração de silício do solo.

Figura 22. Relação do acúmulo de silício em duas plantas com a metodologia da autoclave (método amarelo) e do teor de silício no solo com cloreto de cálcio com diferentes velocidades e tempos de agitação.



Verifica-se na figura 23 que o extrator ácido acético teve relação linear positiva, porém, observa-se uma maior dispersão dos dados em relação ao cloreto de cálcio, que dificulta a interpretação consistente da eficácia deste extrator para o teor de silício no solo, que pode ocasionar em maior probabilidade de erros na interpretação, assim como os dados encontrados para o extrator resina.

Diferente do observado por Korndörfer et al., (1999) em que ácido acético e o cloreto de cálcio teve o alto coeficiente de determinação.

O extrator cloreto de cálcio apresentou relação linear positiva do teor de silício do solo pelo ICP com o acúmulo na planta e o teor na folha bandeira de silício com a correlação de 0,5546 e 0,3085 respectivamente. A alta dispersão dos dados possibilita a interpretação inconsistente da eficácia da metodologia, podendo levar a erros analíticos (Figura 24).

Figura 23. Relação do acúmulo de silício em duas plantas com a metodologia da autoclave (método amarelo) e do teor de silício no solo com ácido acético e resina com diferentes velocidades e tempos de agitação.

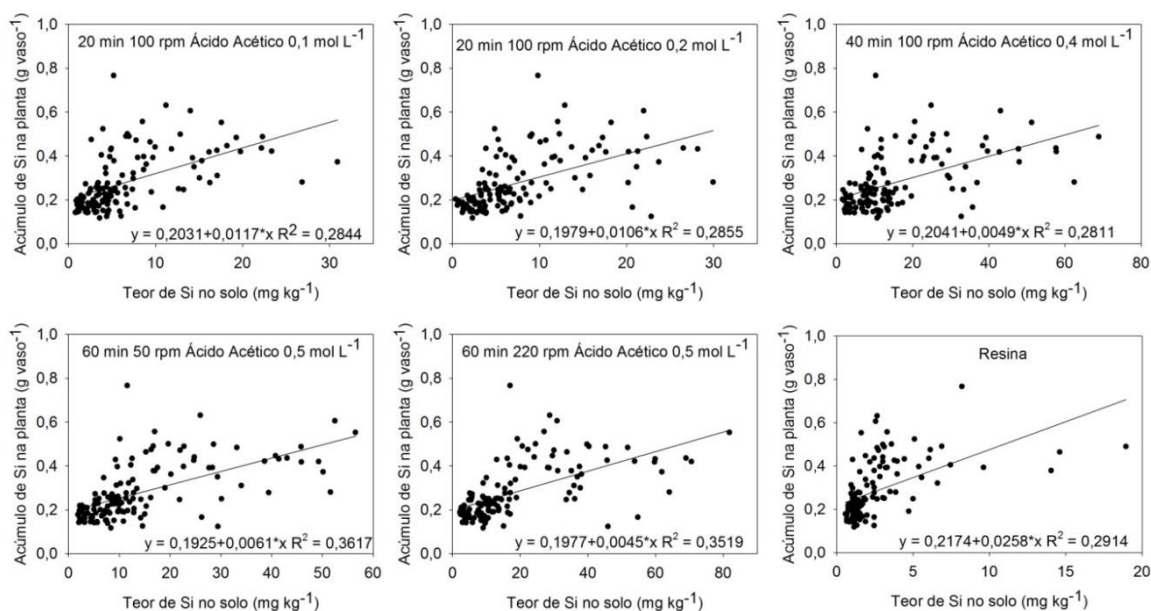
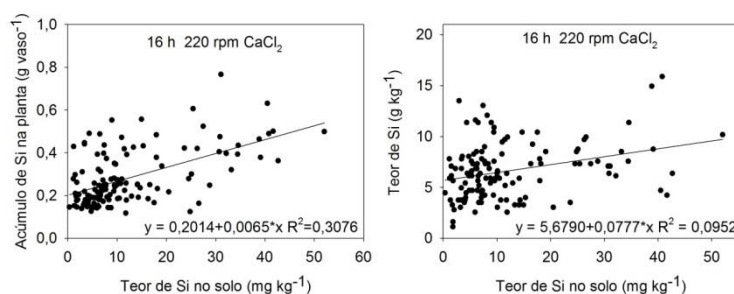


Figura 24. Relação do acúmulo de silício em duas plantas e na folha bandeira com o teor de silício no solo por ICP.



Os dados obtidos para o acúmulo de silício na planta para a metodologia A (metodologia da autoclave proposta por Korndörfer et al. (2004) com variação nos tempos de leitura), temos que o tempo de leitura influencia na estabilidade da leitura, tornando assim inconsistente os dados, após o período de 15 minutos para os solos 3, 4, 7, 11, 12 e 13, porém, para a metodologia B (metodologia da autoclave com modificações propostas por Kraska e Breitenbeck 2010), em que foi acrescentado cinco gotas de álcool octílico e após a digestão das amostras foi adicionado 1 mL de NH_4F (5 mM), em que houve a redução da formação de espuma pela adição das gotas do álcool octílico e auxiliou na estabilidade da cor para leitura com a adição de NH_4F (5 mM), acrescidos dos solos 8 e 9 a resposta do acúmulo de Si tendeu a ser

Figura 26. Relação do teor de silício na folha bandeira com a metodologia da autoclave (método amarelo) e do teor de silício no solo com o extrator cloreto de cálcio com tempos e velocidades de agitação.

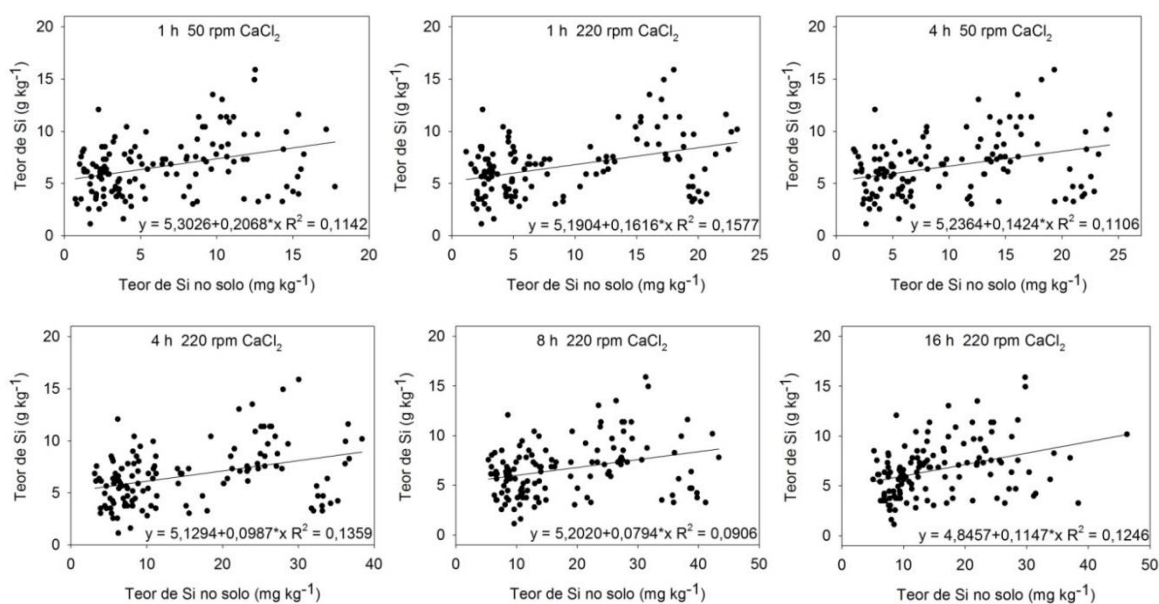
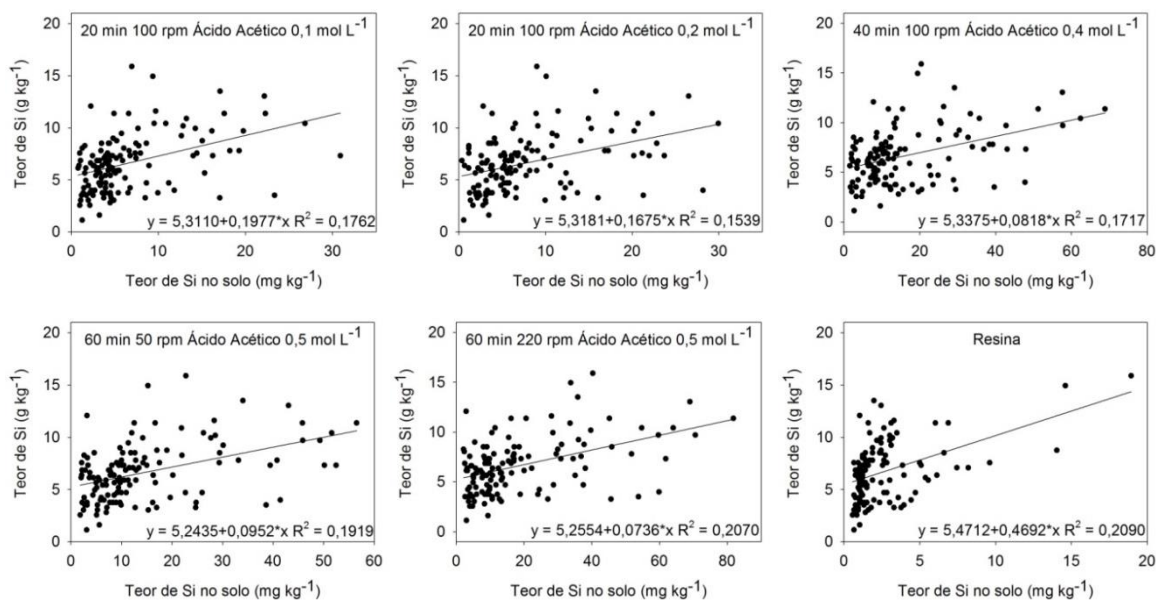


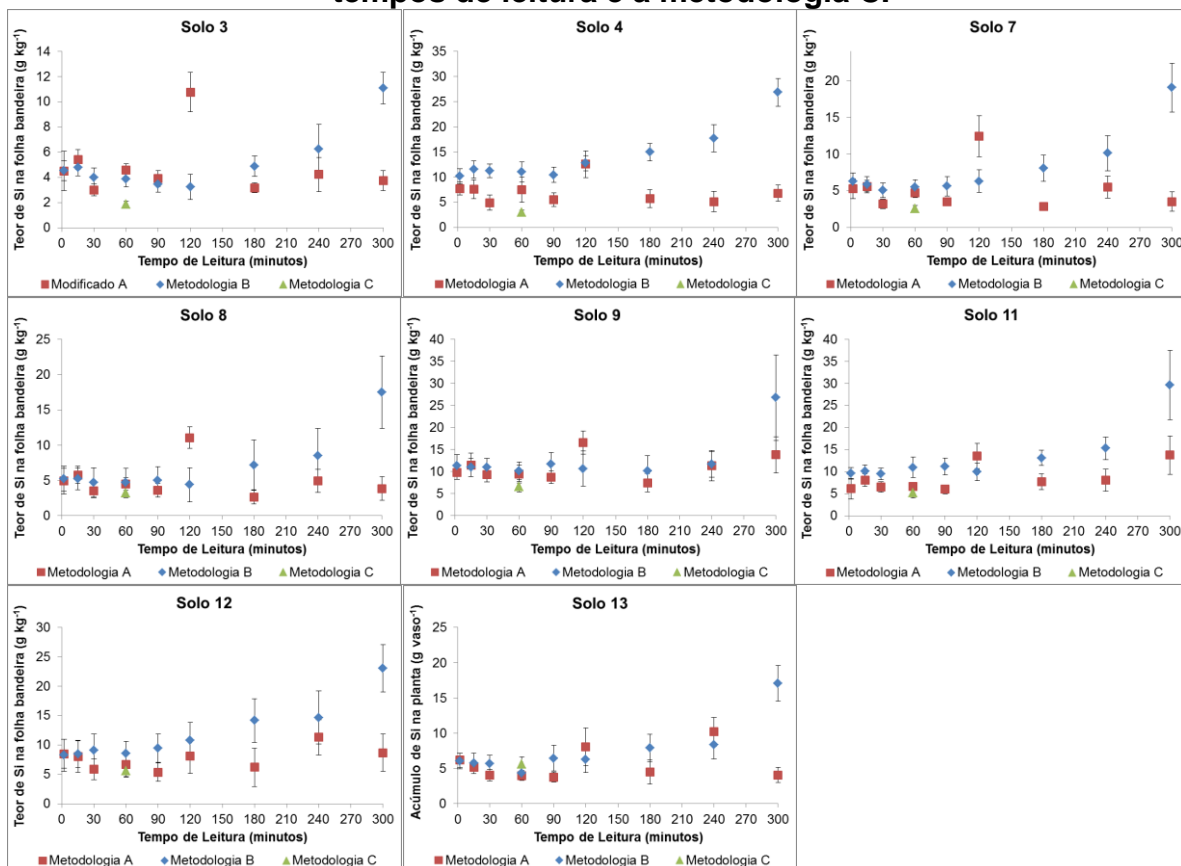
Figura 27. Relação do teor de silício na folha bandeira com a metodologia da autoclave (método amarelo) e do teor de silício no solo com os extratores ácido acético e resina com tempos e velocidades de agitação.



Os extratores cloreto de cálcio, ácido acético e resina tiveram relação linear positiva, porém, observa-se grande dispersão dos dados que dificulta a interpretação consistente da eficácia deste extrator para o teor de silício no solo e o teor na folha bandeira, que pode ocasionar maior probabilidade de erros na interpretação (Figura 26 e 27).

Para as metodologias de extração de silício foi plotada as médias com o desvio padrão no qual observamos a variação da extração do elemento em cada solo (Figura 28). Deste modo, observamos que o teor de silício na planta para a metodologia A apresentou estabilidade da leitura, até 90 minutos para os solos 3, 4, 7, 8, 9 e 11, no entanto, a metodologia B para todos os solos analisados temos que o teor de Si tendeu a ser estável até 120 minutos do tempo de leitura, tal estabilidade pode ser explanada pela utilização NH_4F , levando em consideração o desvio padrão, entretanto, para as metodologias A e B a partir do tempo de 90 e 120 minutos respectivamente, o teor de silício pode aumentar ou diminuir em função da prolongação do tempo de leitura, a partir dos limites encontrados para cada solo.

Figura 28. Teor de silício na folha bandeira pelas metodologias A, B com os tempos de leitura e a metodologia C.



A metodologia C demonstrou-se eficaz para a extração de silício da planta, sendo semelhante à quantidade extraída quando comparada as metodologias A e B (Figura 28).

Para os solos 12 e 13 a estabilidade foi inferior ao tempo de 90 minutos para a metodologia A. Contudo de acordo com as características químicas do solo o teor de silício presente na planta pode variar de aproximadamente 3 a 10 g kg⁻¹ para os primeiros tempos de leitura.

Os métodos selecionados de extração do silício no solo por ácido acético e resina apresentaram média correlação com o pH do solo, além disso, tiveram resposta linear positiva e negativa, respectivamente (Figura 29). Entretanto, o extrator cloreto de cálcio teve baixa correlação e baixo coeficiente de determinação da reta, isso devido a grande dispersão dos dados. Deste modo, conclui-se que o pH do solo teve pouca interferência na extração do silício no solo por este método. Diferente do observado por Miles et al., (2014) em que houve alta correlação do pH com o teor do silício no solo com os extratores cloreto de cálcio e ácido sulfúrico, na cultura da cana de açúcar.

Os métodos selecionados de extração do silício no solo por cloreto de cálcio e ácido acético apresentaram alta correlação com o teor de cálcio do solo, deste modo, quanto maior o teor de cálcio no solo maior foi o teor de silício extraído no solo (Figura 30). Assim como observado por Miles et al., (2014) em que houve alta correlação do teor de cálcio com o teor do silício no solo utilizando os extratores cloreto de cálcio e ácido sulfúrico, na cultura da cana de açúcar.

O extrator resina teve baixa correlação, mostrando que o silício foi extraído em uma faixa de 0 a 5 mg kg⁻¹, mesmo quando o teor de cálcio no solo deu-se elevado (Figura 30).

Figura 29. Correlação do teor de silício no solo com os extratores cloreto de cálcio, ácido acético e resina com tempos e velocidades de agitação e o pH do solo.

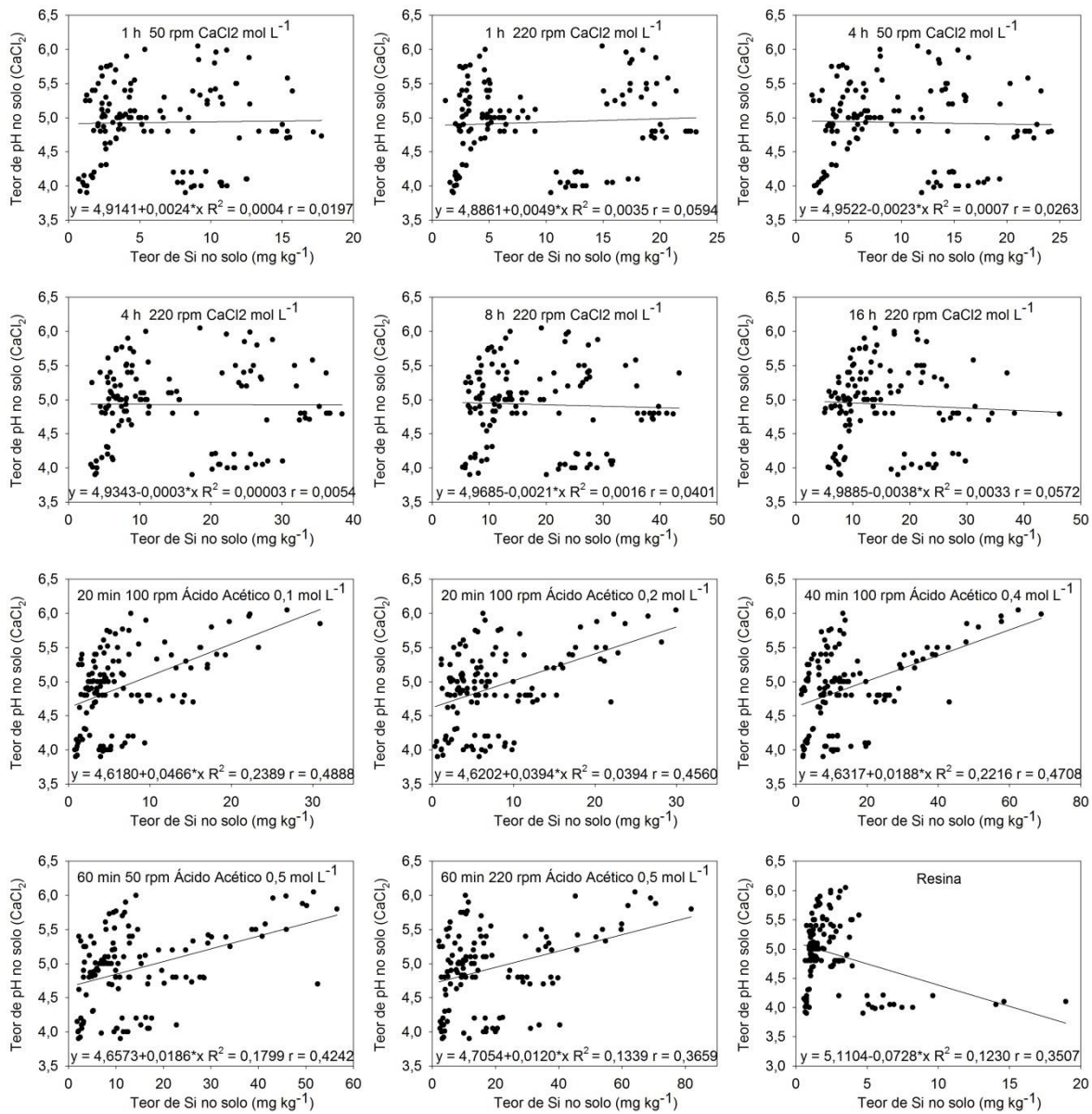


Figura 30. Correlação do teor de silício no solo com os extratores cloreto de cálcio, ácido acético e resina com tempos e velocidades de agitação e o teor de cálcio no solo.

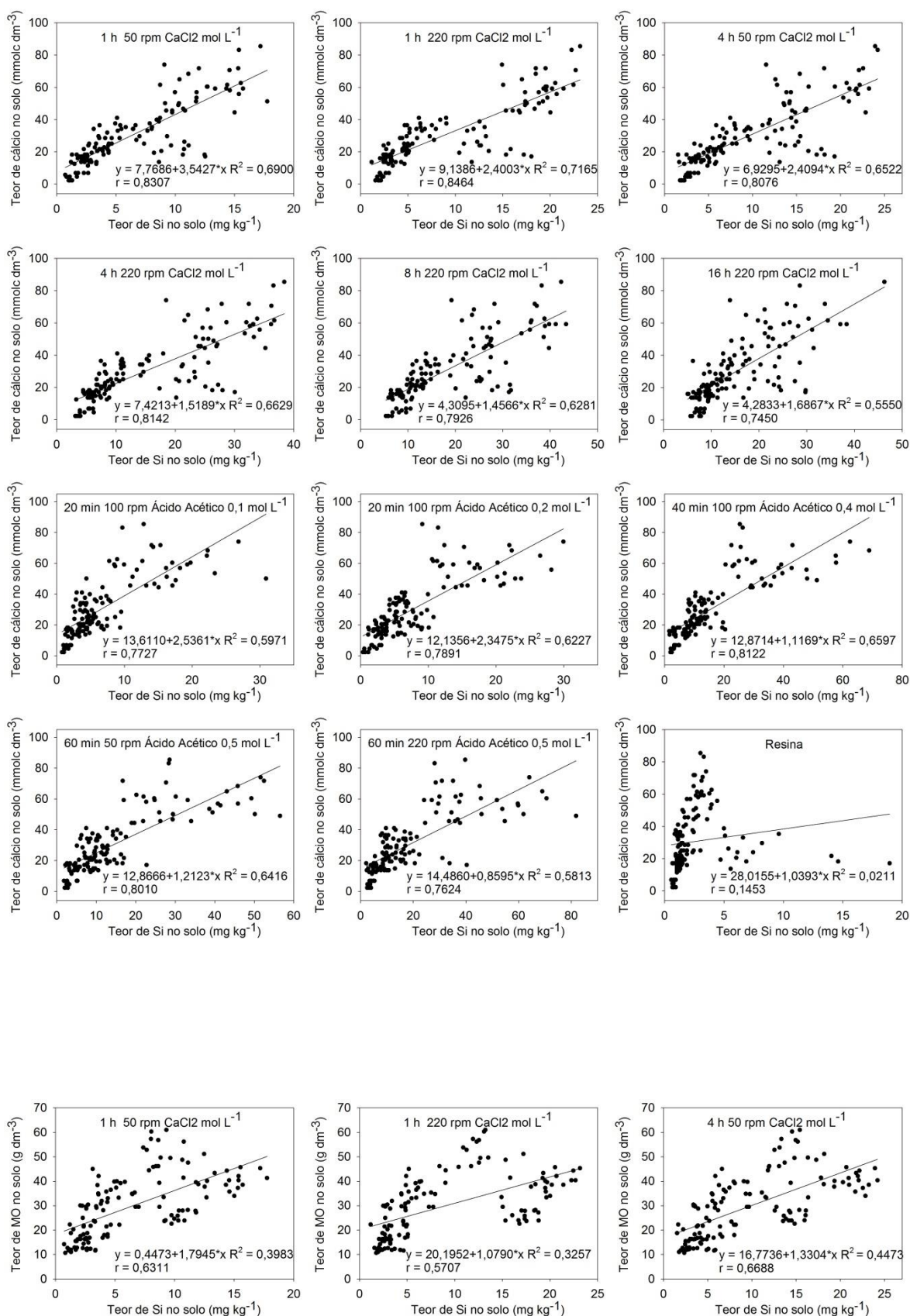
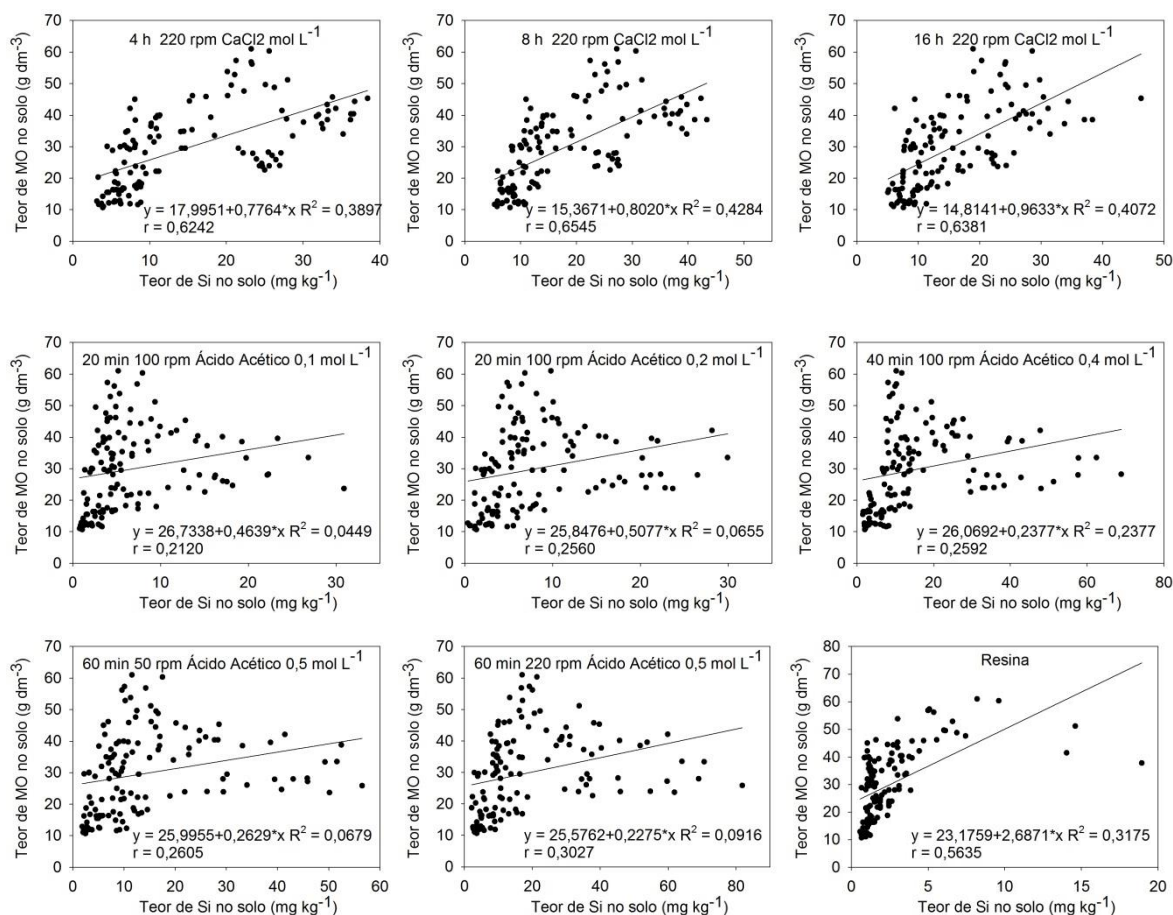


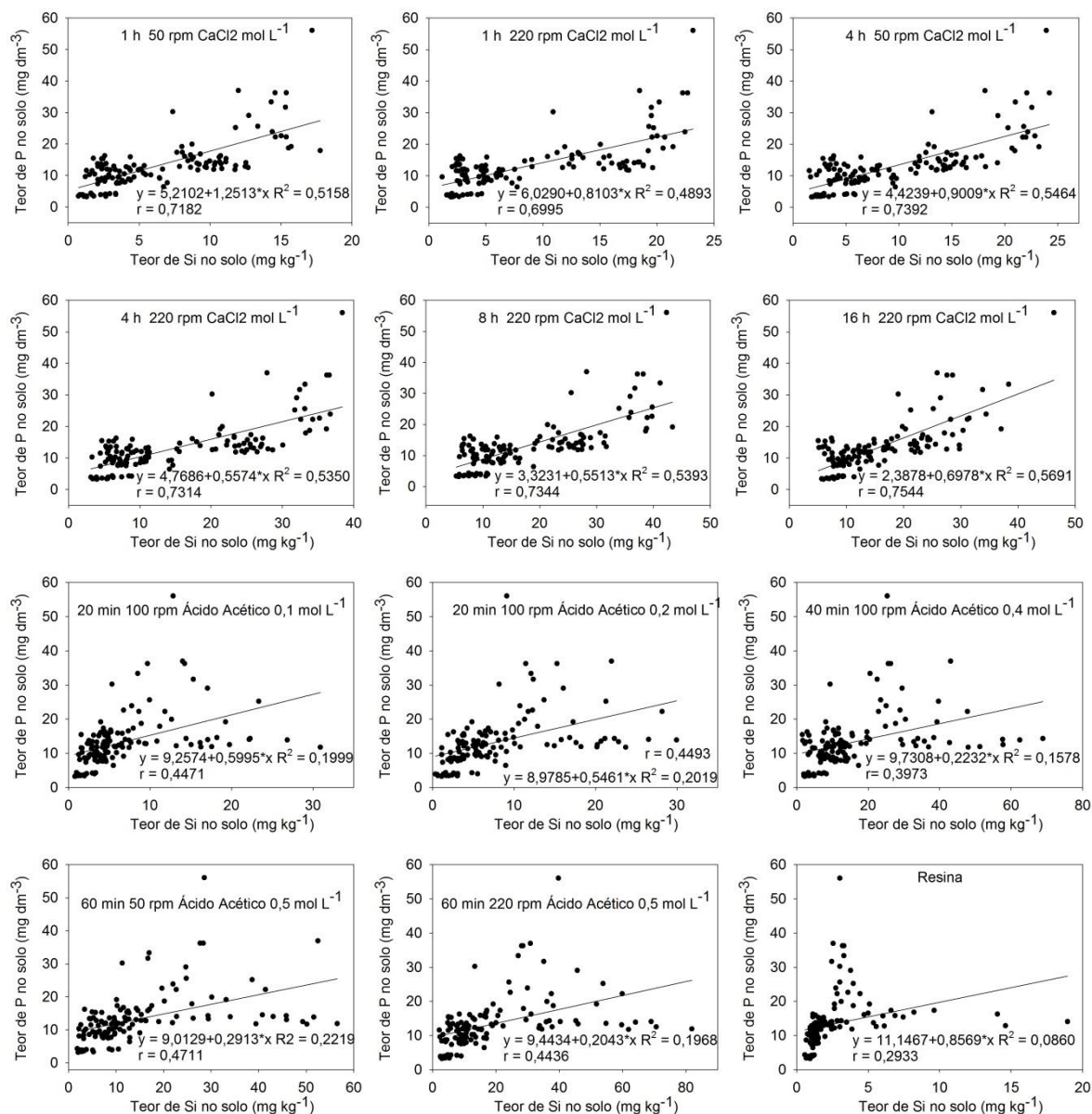
Figura 31. Correlação do teor de silício no solo com os extratores cloreto de cálcio, ácido acético e resina com tempos e velocidades de agitação e o teor de matéria orgânica do solo.



Os métodos selecionados de extração do silício no solo por ácido acético apresentaram baixa correlação com o teor de matéria orgânica do solo, porém, para o cloreto de cálcio e a resina houve média correlação (Figura 31). Constatando que o método resina e cloreto de cálcio teve melhor relação com a matéria orgânica quando comparados ao ácido acético.

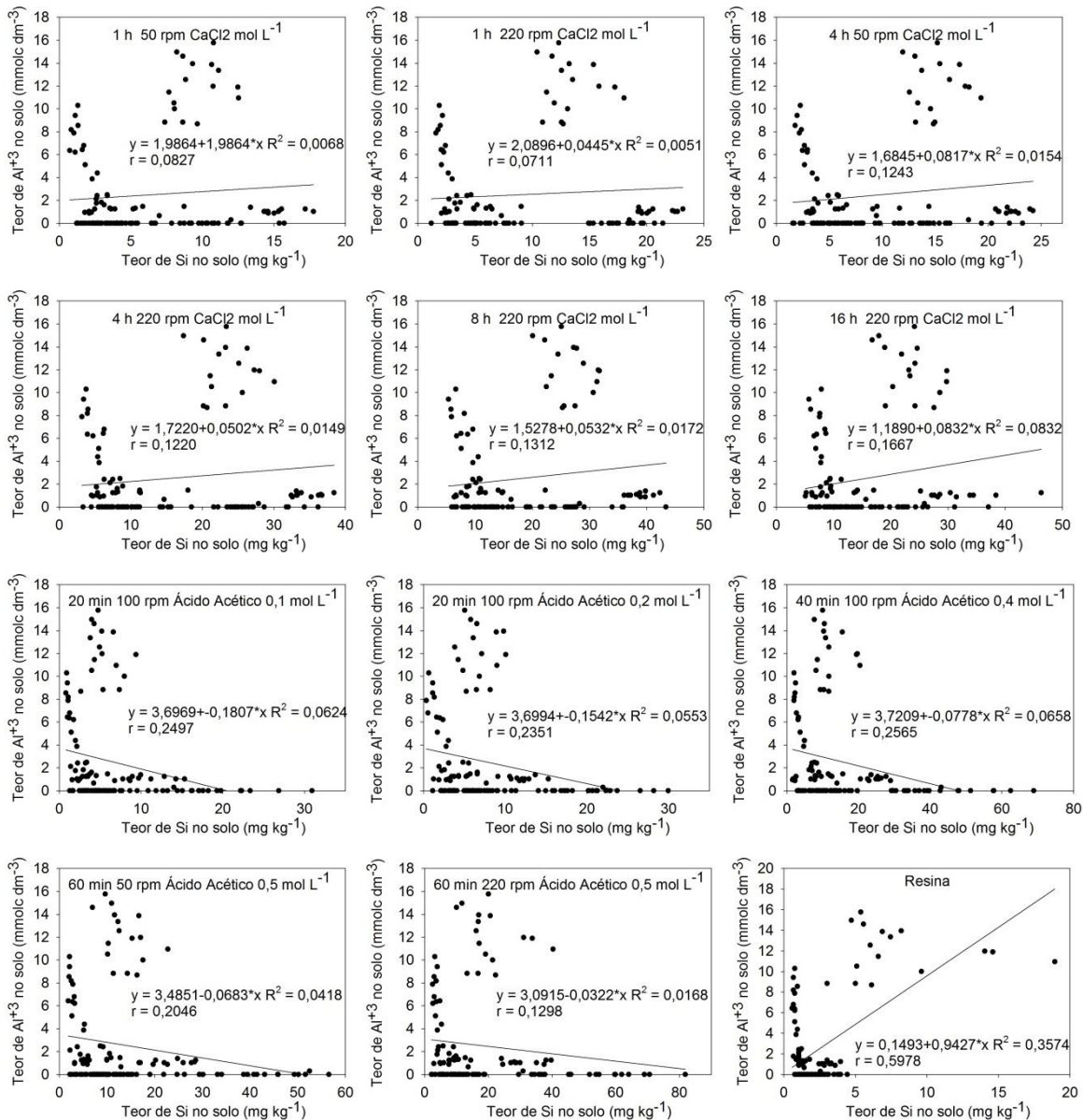
A extração do silício no solo para o extrator resina apresentou baixa correlação com o teor de fósforo no solo, mesmo com o aumento o teor de P o Si extraído permanece entre 0 a 5 mg kg^{-1} , porém, para o extrator ácido acético no geral houve média correlação, com extração variando de 0 a 20 mg kg^{-1} silício. O extrator cloreto de cálcio teve alta correlação com o teor de fósforo do solo, tendo baixa dispersão dos dados em relação aos demais extratores (Figura 32). Diferente do observado por Szulc et al., (2015) no qual não houve correlação entre os teores de fósforo e de silício no solo com o extrator acetato de amônio.

Figura 32. Correlação do teor de silício no solo com os extratores cloreto de cálcio, ácido acético e resina com tempos e velocidades de agitação e o fósforo do solo.



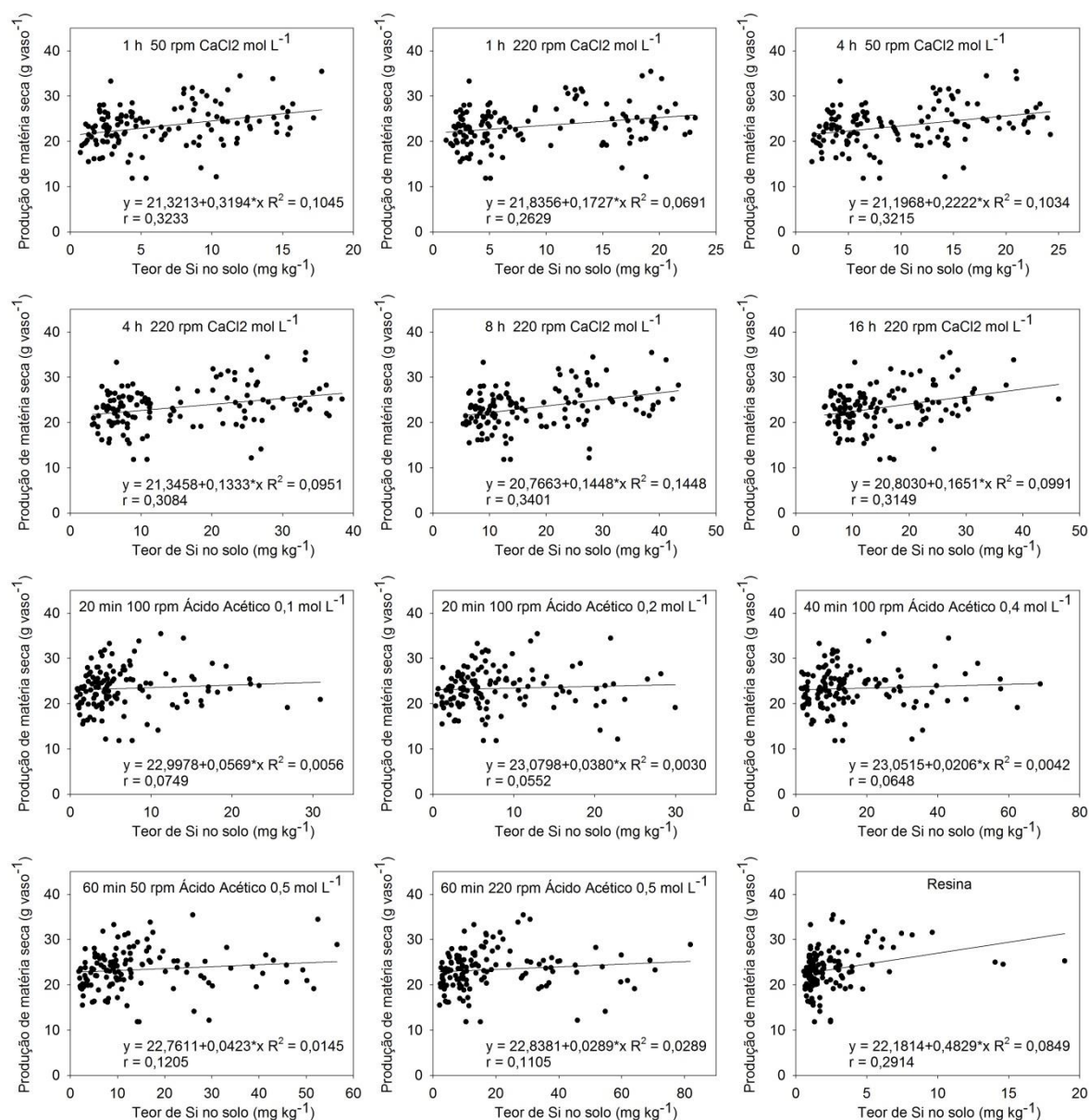
Os métodos selecionados de extração do silício no solo por ácido acético e cloreto de cálcio apresentaram baixa correlação com o teor de alumínio do solo, porém, houve média correlação para a resina (Figura 33). Diferente do observado por Szulc et al., (2015) em que quanto maior o teor de alumínio menor a quantidade de silício no solo, podendo estar ligado aos valores de pH de forma indireta.

Figura 33. Correlação do teor de silício no solo com os extratores cloreto de cálcio, ácido acético e resina com tempos e velocidades de agitação e o alumínio do solo.



A correlação da produção de matéria seca com o teor de silício no solo foi baixa para os extratores analisados, os dados mostram que quanto maior o teor de silício no solo não há grande influência na produção (Figura 34). Como o coeficiente de determinação da reta é baixo, observa-se alta dispersão dos dados.

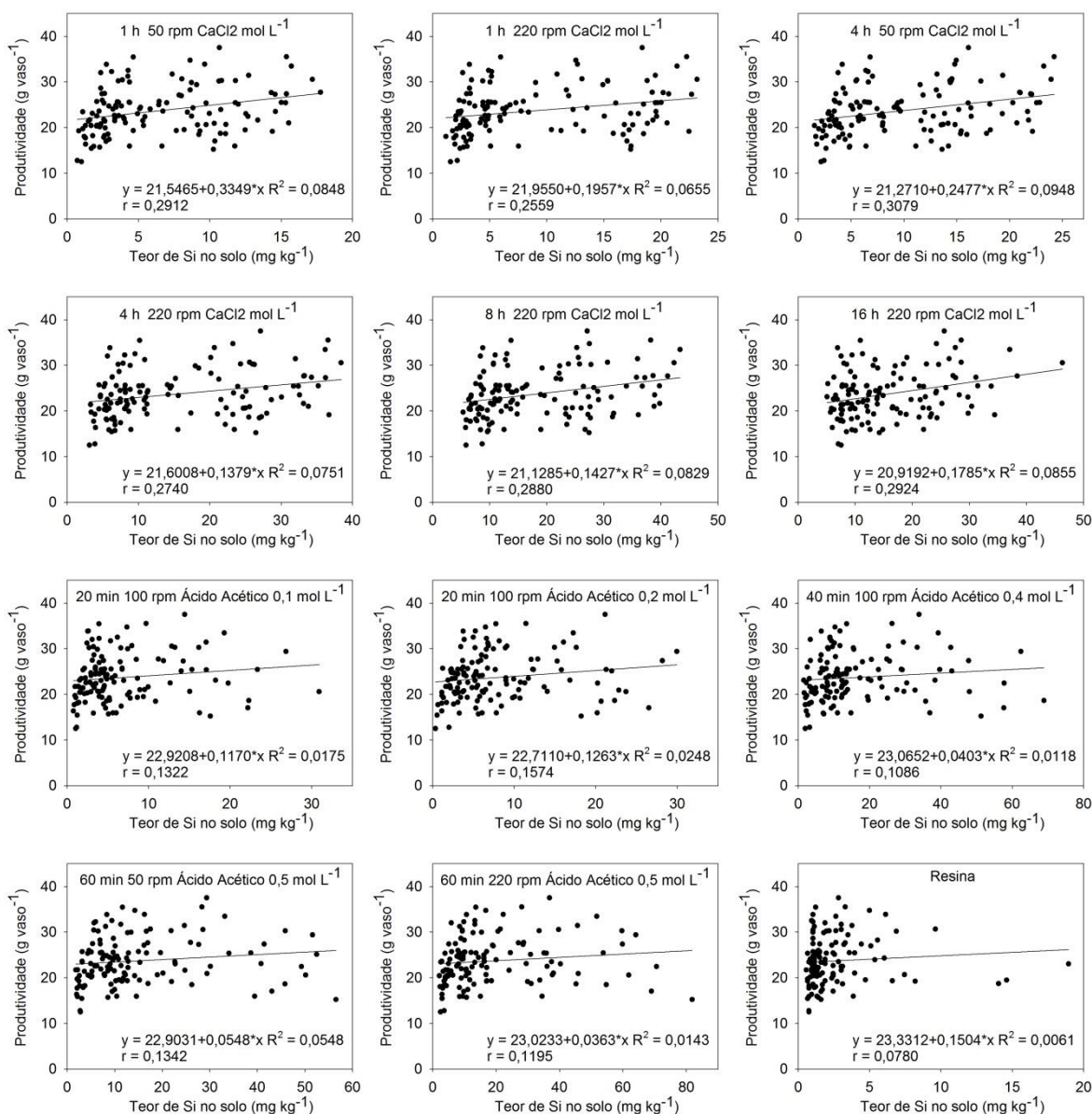
Figura 34. Correlação do teor de silício no solo com os extratores cloreto de cálcio, ácido acético e resina com tempos e velocidades de agitação e a produção de matéria seca de duas plantas de arroz.



No entanto em estudo com escória de siderurgia em milho observou correlação negativa do teor de silício extraído com cloreto de cálcio com a produção de matéria seca em um Latossolo Vermelho Distroférrico de textura muito argilosa e positiva para o Latossolo Vermelho Distrófico de textura média, e correlação positiva com o extrator ácido acético para ambos os solos (INOCÊNCIO, GUTIERREZ E NOVELINO, 2010).

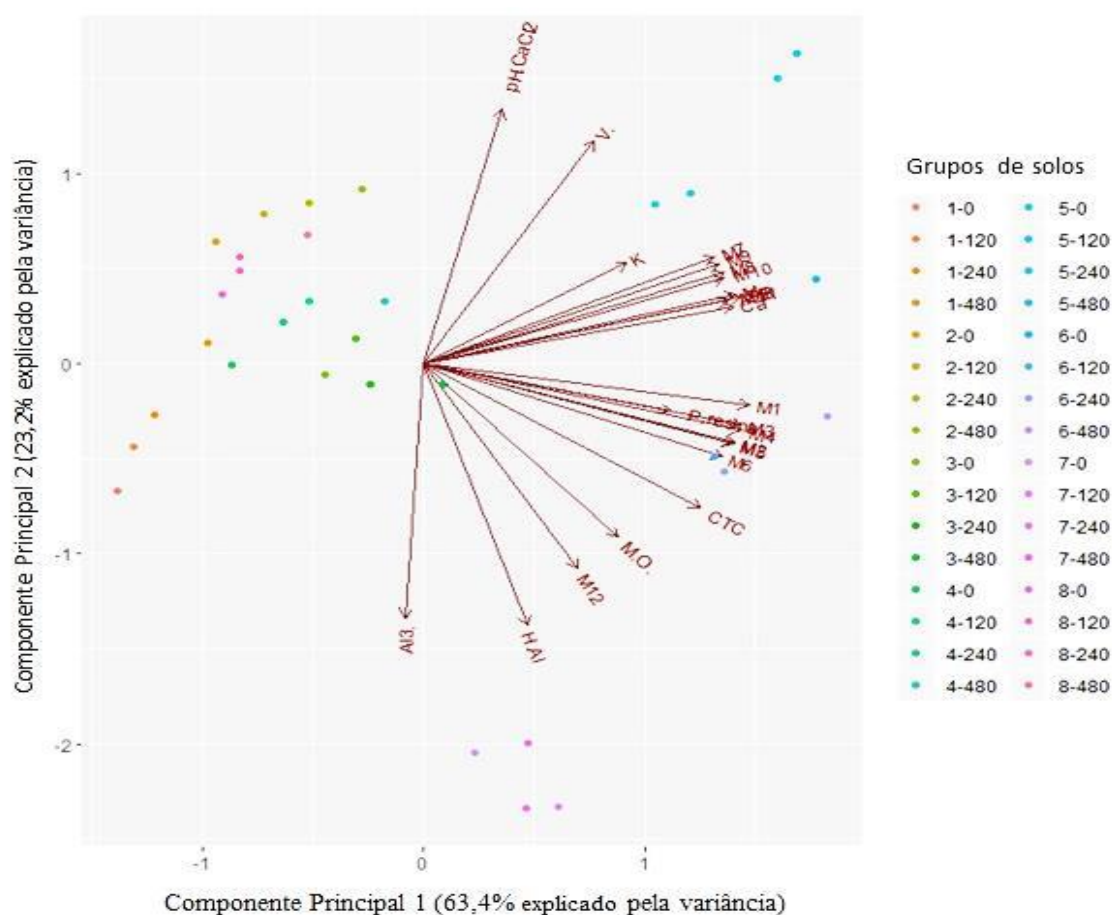
O teor de silício apresentou baixa correlação com produtividade de grãos de arroz para os métodos ácido acético, cloreto de cálcio e resina (figura 35).

Figura 35. Correlação do teor de silício no solo com os extratores cloreto de cálcio, ácido acético e resina com tempos e velocidades de agitação e a produtividade de grãos.



As duas primeiras componentes explicaram a totalidade de aproximadamente 86,06% de toda a variabilidade no conjunto de dados (63,04% explicado pelo CP1 e 23,02% por PC2) (Figura 36).

Figura 36. Gráfico de score e loadings para análise multivariada de componentes principais, para os solos com e sem wollastonita (0, 120, 240 e 480 kg ha⁻¹) e as metodologias de extração de silício M1 = CaCl₂ a 1 horas a 220 rpm; M2 = CaCl₂ a 4 horas a 50 rpm; M3 = CaCl₂ a 1 horas a 50 rpm; M4 = CaCl₂ a 4 horas a 220 rpm; M5 = CaCl₂ a 8 horas a 220 rpm; M6 = CaCl₂ a 16 horas a 220 rpm; M7 = ácido acético 20 min a 100 rpm e 0,1 mol L⁻¹; M8 = ácido acético 20 min a 100 rpm e 0,2 mol L⁻¹; M9 = ácido acético 40 min a 100 rpm e 0,4 mol L⁻¹; M10 = ácido acético 60 min a 50 rpm e 0,5 mol L⁻¹; M11 = ácido acético 60 min a 220 rpm e 0,5 mol L⁻¹; M12= resina; e os seguintes solos grupo 1 = solo 3; grupo 2 = solo 4; grupo 3 = solo 7; grupo 4 = solo 8; grupo 5 = solo 9; grupo 6 = solo 11; grupo 7 = solo 12 e grupo 8 = solo 13.



Para Rencher (2002), a proporção da variância explicada pelas Componentes Principais (CP) deve corresponder a pelo menos 70%.

Podemos observar na análise de componentes principais a correlação positiva ($\alpha < 90^\circ$) entre as variáveis analisadas, exceto Al^{+3} ($\alpha > 90^\circ$) para a componente 1.

O solo 6 com a dose 0 está positivamente correlacionada a variável de Ca e M10 (ácido acético 60 min a 50 rpm e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$). O solo 5 com as doses 0, 120, 240 e 480 kg ha^{-1} , compuseram tratamentos positivamente correlacionados com a V, K, M7 à M11 (ácido acético 20 min a 100 rpm e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; M8 = ácido acético 20 min a 100 rpm e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$; M9 = ácido acético 40 min a 100 rpm e $0,4 \text{ mol L}^{-1}$; M10 = ácido acético 60 min a 50 rpm e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; M11 = ácido acético 60 min a 220 rpm e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$)

O solo 6 com as doses 120, 240 e 480 kg ha^{-1} correlacionaram com P resina, M1, M2, M3, M4, M5 e M6 (M1 = $CaCl_2$ a 1 horas a 220 rpm; M2 = $CaCl_2$ a 4 horas a 50 rpm; M3 = $CaCl_2$ a 1 horas a 50 rpm; M4 = $CaCl_2$ a 4 horas a 220 rpm; M5 = $CaCl_2$ a 8 horas a 220 rpm; M6 = $CaCl_2$ a 16 horas a 220 rpm), enquanto o solo 7 com as doses 0, 120, 240 e 480 kg ha^{-1} correlacionaram com Al^{+3} e H+Al. Os demais tratamentos estiveram em correlação negativa com os nutrientes e métodos avaliados, para a componente 1.

No componente principal 2 houve uma separação das variáveis avaliadas em dois grupos. As variáveis pH em $CaCl_2$ e V. são positivamente correlacionadas entre si, assim como as metodologias de M7 a M11 (M7 = ácido acético 20 min a 100 rpm e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; M8 = ácido acético 20 min a 100 rpm e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$; M9 = ácido acético 40 min a 100 rpm e $0,4 \text{ mol L}^{-1}$; M10 = ácido acético 60 min a 50 rpm e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; M11 = ácido acético 60 min a 220 rpm e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) são positivamente correlacionadas com Cálcio.

As metodologias M1 à M8 (M1 = $CaCl_2$ a 1 horas a 220 rpm; M2 = $CaCl_2$ a 4 horas a 50 rpm; M3 = $CaCl_2$ a 1 horas a 50 rpm; M4 = $CaCl_2$ a 4 horas a 220 rpm; M5 = $CaCl_2$ a 8 horas a 220 rpm; M6 = $CaCl_2$ a 16 horas a 220 rpm; M7 = ácido acético 20 min a 100 rpm e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; M8 = ácido acético 20 min a 100 rpm e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$) são positivamente correlacionadas entre si, assim como CTC, M.O, M12 (M12= resina) H+Al e Al^{+3} , entretanto são negativamente correlacionadas com a componente 2. A metodologia 12 (M12= resina) pode ser associada a utilização para solos com maior taxa de M.O, CTC e H+Al.

5 CONCLUSÃO

No primeiro experimento a frequência acumulada relativa permitiu inferir que o extrator ácido acético teve maior capacidade de extração, seguido do cloreto de cálcio e da resina.

O extrator cloreto de cálcio foi mais eficiente para a quantificação de silício presente no solo para o método colorimétrico independente do tempo e velocidade de agitação. As metodologias dos extratores ácido acético e resina a 12 horas de agitação têm potencial de extração de silício no solo devido a alta correlação. Na leitura pelo equipamento ICP o extrator cloreto de cálcio com a metodologia 16 horas a 220 rpm teve maior correlação.

No segundo experimento o extrator cloreto de cálcio apresentou maiores correlações do teor de silício no solo com o acúmulo na planta do que o ácido acético e a resina trocadora de íons.

A correlação do teor de silício no solo e da folha bandeira foi média para todos os extratores.

A metodologia da autoclave em relação a metodologia da autoclave com modificações apresentou menor estabilidade na leitura para o acúmulo de silício na planta. A metodologia da Digestão Úmida: Digestão induzida em estufa de circulação forçada de ar teve menor eficiência de extração de silício da planta do que as metodologias da autoclave e da autoclave com modificações.

A análise de componentes principais permitiu distinguir as separações dos grupos de solos, bem como as metodologias de extração de silício e os atributos químicos do solo, deste modo o componente principal 1 agrupou 4 atributos e 11 metodologias, já o componente principal 2 agrupou 2 atributos.

REFERÊNCIAS

- BARBOSA FILHO, M, P; PRABHU, A, S. **Aplicação de silicato de cálcio na cultura do arroz**. Circular Técnica. Embrapa, Santo Antônio de Goiás, 2002, p. 4.
- BARBOSA FILHO, M. P.; SNYDER, G. H.; ELLIOTT, C. L.; DATNOFF, L. E. Evaluation of soil test procedures for determining rice-available silicon. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, London, v. 32, n. 11/12, p. 1779–1792, 2001.
- BABU, T.; TUBANA, B.; DATNOFF, L.; DUPREE, P.; WHITE, B. Survey of the plant-available silicon status of agricultural soils in Louisiana. **Journal of Plant Nutrition**, v. 41, n. 3, p. 273-287, 2018.
- BRASIL. **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**. Manual de Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes e Corretivos. Brasília, DF, 2014.
- CAMARGO, M. S.; KORNDÖRFER, G. H.; CORREA, G. F.; PEREIRA, H. S.; BARBOSA, D. S.; RESENDE, R. H. Extratores de silício solúvel em solos: influência do calcário e fósforo. **Bioscience Journal**, Uberlândia, v. 21, n. 2, p. 9 -19, 2005.
- CAMARGO, M. S.; PEREIRA, H. S.; KORNDÖRFER, G. H.; QUEIROZ, A. A.; REIS, C. B. Soil reaction and absorption of silicon by rice. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 64, n. 2, p.176-180, 2007.
- COUNG, T X.; ULLAH, H.; DATTA, A.; HANH, T. C. Effects of silicon-based fertilizer on growth, yield and nutrient uptake of rice in tropical zone of Vietnam. **Rice Science**, v. 24, n. 5, p. 283-290, 2017.
- CORREA S. M. B. B. **Probabilidade e estatística**. PUC Minas Virtual, Belo Horizonte. 2003. p. 116.
- CRUSCIOL, C. A. C.; ARRUDA, D. P.; FERNANDES, A. M.; ANTONANGELO, J. A.; ALLEONI, L. R. F.; NASCIMENTO, C. A. C.; ROSSATO, O. B.; MCCRAY, J. M. Methods and extractants to evaluate silicone availability for sugarcane. **Nature Scientific Reports**, v. 8, p. 1-14, 2018.
- DECHEN, A. R.; NACHTIGALL, G. R. **Elementos requeridos à nutrição de plantas**. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V., V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. Fertilidade do solo. Viçosa, MG: Sociedade brasileira de ciência do solo, 2007. p. 92-132.
- ELLIOT, C.L; SNYDER, G.H. Autoclave-Induced digestion for the colorimetric determination of silicon in Rice straw. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 39, p. 1118-1119, 1991.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA- **Manual de métodos de análise de solo**. Embrapa, Rio de Janeiro,1997. 212 p.

EMBRAPA. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 5. ed. Embrapa Solos , Brasília, 2018, 356 p.

FERREIRA, D. F. **Análises estatísticas por meio do Sisvar para Windows versão 4.0**. In: REUNIÃO ANUAL DA REGIÃO BRASILEIRA DA SOCIEDADE INTERNACIONAL DE BIOMETRIA, 45., 2000, São Carlos. São Carlos: UFSCar, 2000. p. 255-258.

HENRIET, C.; BODARWÉ, L.; DOREL, M.; DRAYE, X.; DELVAUX, B. Leaf silicon content in banana (*Musa spp.*) reveals the weathering stage of volcanic ash soils in Guadeloupe. **Plant Soil**, v. 313, p. 71–82, 2008.

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

KORNDÖRFER, G. H.; LEPSCH, I. Effect of silicon on plant growth and crop yield. In: Datnoff, L.E.; Snyder G.H.; Korndörfer G. H. Silicon in Agriculture. **Elsevier Science**, p. 133-147, 2001.

KORNDÖRFER, G. H., PEREIRA, H. S., NOLLA, A. **Análise de silício no solo, planta e fertilizante**. Boletim Técnico nº 02.Uberlândia, 2004. 50p.

KRASKA J. E.; BREITENBECK, G. A. Simple, robust method for quantifying silicon in plant tissue. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.41, p. 2075–2085, 2010.

INOCÊNCIO, M. F.; GUTIERREZ, R. S.; NOVELINO, J. O. AVALIAÇÃO DE MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE SILÍCIO E FÓSFORO EM AMOSTRAS DE SOLOS. **Revista Caatinga**, Mossoró, v. 23, n. 4, p. 75-83, 2010.

MILES, N.; MANSON, A. D.; RHODES, R.; VAN ANTWERPEN, R.; WEIGEL, A. Extractable Silicon in soils of the South African sugar industry and relationships with crop uptake. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 45, p. 2949–2958, 2014.

MILES, N.; VAN ANTWERPEN, R.; VAN HEERDEN, P. D. R.; RHODES, R.; WEIGEL, A.; MCFARLANE, S. A. Extractable silicon in soils of the sugar industry and relationships with crop uptake. **Proc S Afr Sug Technol Ass**, v. 84, p. 189 – 192, 2011.

NARAYANASWAMY, C.; PRAKASH, N.B. Calibration and Categorization of Plant Available Silicon in Rice Soils of South India. **Journal of Plant Nutrition**, v.32, p. 1237-1254, 2009.

NARAYANASWAMY C.; PRAKASH, N.B. Evaluation of selected extractants for plant-available silicon in rice soils of southern India. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 41, p. 977-989, 2010.

NOLLA, A.; FARIA, R. J.; KORNDÖRFER, G. H.; SILVA, T. R. B. Effect of silicon on drought tolerance of upland rice. **Journal of Food, Agriculture & Environment**, v. 10, p. 269-272, 2012.

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

R Core Team. R: **A language and environment for statistical computing**. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, 2021. Disponível em: <<https://www.R-project.org/>>.

RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas, Instituto Agrônômico, 2001. 285 p.

RAIJ, B. van; SILVA, N. M.; BATAGLIA, O. C.; QUAGGIO, J. A.; HIROCE, R.; CATARELLA, H.; BELLINAZZI JR., R.; DECHEN, A. R.; TRANI, P. E. **Recomendação de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. Boletim técnico, 100. Campinas, Instituto Agrônômico de Campinas, 1996. 285p.

RAMOS, L. A.; KORNDÖRFER, G. H.; NOLLA, A. Acúmulo de silício em plantas de arroz do ecossistema de várzea submetido à aplicação de diferentes fontes. **Bragantia**, Campinas, v. 67, n. 3, p. 751-757, 2008.

RAO, G. B.; PI, P. Y.; SYRIAC, E. K. Silicon nutrition in rice: A review. **Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry**, v. 6, n.6, p. 390-392, 2017.

RENCHER, A. C. **Methods of Multivariate Analysis**. John Wiley & Sons, Inc.: Toronto, ON, Canada, p. 715, 2002. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/0471271357>>

RODRIGUES, L.L.; DAROUB, S.H.; RICE, R.W.; SNYDER, G.H. Comparison of three soil test methods for estimating plant-available silicon. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 34, p. 2059-2071, 2003.

RODRIGUES, F. A.; OLIVEIRA, L. A.; KORNDÖRFER, A. P.; KORNDÖRFER, G. H. **Silício: um elemento benéfico e importante para as plantas**. Informações Agrônômicas, n. 134, 2011.

SANTOS, D. S.; SILVA, V. A.; KORNDÖRFER, G. H.; SILVA, J. C. Ficiência de fontes de silício para a cultura do arroz. **EnciclopédiaBiosfera**, Centro CientíficoConhecer, Goiânia, v. 6, n. 11; p. 1-10, 2010.

SAUER, D.; SACCONI, L.; CONLEY, D.J.; HERRMANN, L.; SOMMER, M. Review of methodologies for extracting plant-available and amorphous Si from soils and aquatic sediments. **Biogeochemistry**, v. 80, p. 89-108, 2006.

SAVANT, N. K.; DATNOFF, L. E.; SNIDER, Depletion of plant-available silicon in soils: A possible cause of declining rice yields. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 28, p. 1245-1252, 1997.

SILVA J. L. C.; FERNANDES M. W.; ALMEIDA R. L.F. **Estatística e Probabilidade**. EdUECE, Fortaleza. 2015. p. 125.

SZULC, W.; RUTKOWSKA, B.; HOCH, M.; PYCHAJ-FABISIAK, E.; MURAWSKA, B. Exchangeable silicon content of soil in a long-term fertilization experiment. **Plant Soil Environment**, v. 61, n. 10, p. 458–461, 2015.

TABER, H. G.; SHOGREN, D.; LU, G. Extraction of silicon from plant tissue with dilute HCl and HF and measurement by modified inductive coupled argon plasma procedures. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 3, p. 9-10, 2002.

TUBANA, B.S.; BABU, T.; DATNOFF, L. E. A review of silicon in soils and plants and its role in us agriculture: history and future perspectives. **Soil Science**, v. 181, p. 393-411, 2016.