



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA**

**MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE SILÍCIO
SOLÚVEL EM FERTILIZANTES**

GUILHERME BOSSI BUCK

2010
GUILHERME BOSSI BUCK

MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE SILÍCIO SOLÚVEL EM
FERTILIZANTES

Tese a ser apresentada à Universidade Federal de
Uberlândia, como parte das exigências do Programa
de Pós-graduação em Agronomia – Doutorado, área
de concentração em Fitotecnia, para obtenção do
título de Doutor.

Orientador

Prof. Dr. Gaspar Henrique Korndörfer

Co-orientadores

Prof. Dr. Lawrence Elliot Datnoff

Prof. Dr. Hamilton Seron Pereira

UBERLÂNDIA
MINAS GERAIS – BRASIL
2010

GUILHERME BOSSI BUCK

MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE SILÍCIO SOLÚVEL EM
FERTILIZANTES

Tese apresentada à Universidade Federal de
Uberlândia, como parte das exigências do Programa
de Pós-graduação em Agronomia – Doutorado, área
de concentração em Fitotecnia, para obtenção do
título de Doutor.

DEFESA em 14 de maio de 2010.

Prof. Dr. Lawrence Elliot Datnoff LSU

Prof. Dr. Hamilton Seron Pereira UFG

Prof. Dr. Lísias Coelho UFU

Profa. Dra. Lilian Aparecida de Oliveira CENA/USP

Prof. Dr. Gaspar Henrique Korndörfer
ICIAG-UFU
(Orientador)

UBERLÂNDIA
MINAS GERAIS – BRASIL

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Paulo e Sônia, minha irmã Camila e meu sobrinho Rafael

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a DEUS, por permitir-me atingir mais este estágio, em meio a tantas dificuldades.

Ao professor Dr. Gaspar Henrique Korndörfer, pelo aceite à orientação de mais esta minha trajetória acadêmica, com muita paciência, dedicação, idealização, encaminhamento, oportunidades e apoio para a realização e desenvolvimento deste trabalho. Obrigado pelos laços de amizade que foram fortalecidos por todos esses anos de trabalho e convívio, e não apenas nesta etapa do doutorado, mas desde a graduação.

Ao professor Dr. Lawrence Datnoff, pela pessoa magnífica que é, pois além de sua orientação no projeto, agradeço imensamente por todo apoio no período em que residi nos EUA, pois além de orientador acadêmico foi um grande orientador pessoal e grande amigo, dispensando bastante atenção para questões de convívio.

Ao Dr. Hamilton Seron Pereira, pela co-orientação, apoio e conselhos no decorrer do projeto.

Ao Departamento de Solos em geral, junto ao Instituto de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Uberlândia.

Ao Departamento de Fitopatologia - Institute of Food and Agricultural Sciences - da Universidade da Flórida, Gainesville, FL.

À CAPES, CNPQ e FAPEMIG, pelo suporte financeiro e também pela concessão da bolsa de estudos durante boa parte do curso de doutorado.

À Excel Minerals Inc., empresa americana produtora do silicato utilizado na agricultura, por fomentar este projeto nos EUA, viabilizando o desenvolvimento de todo o projeto na Universidade da Flórida.

Aos meus pais, Paulo e Sônia, e à minha irmã, Camila, pelo apoio e compreensão durante mais esta etapa da minha vida e todas as outras.

Ao Eduardo Serafim, pela amizade, apoio e incentivo para que concluísse mais esta etapa, assistida desde o início.

A todos os colegas e técnicos do “Grupo de Pesquisa sobre Silício na Agricultura”, em nome do LAFER.

A todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	i
LISTA DE FIGURAS.....	ii
1 – RESUMO.....	iii
2 – ABSTRACT.....	iv
3 – INTRODUÇÃO.....	11
4 – REVISÃO DE LITERATURA.....	13
4.1 – Silício.....	13
4.2 – Aplicação e métodos de análise de fertilizantes silicatados.....	17
4.3 – Fornecimento de silício para as plantas.....	18
4.4 – Métodos para análises de silício em fertilizantes.....	20
5 – HIPÓTESES.....	22
6 – MATERIAL E MÉTODOS.....	23
6.1 – Caracterização química dos fertilizantes.....	23
6.2 – Método para determinação de silício dos extratores.....	24
6.2.1 – Extração de silício total.....	26
6.2.2 – Extração de silício pela coluna de lixiviação.....	27
6.2.3 – Extração de silício por carbonato de sódio e nitrato de amônio.....	33
6.2.4 – Extração de silício por ácido cítrico.....	34
6.2.5 – Extração de silício por ácido clorídrico.....	34
6.2.6 – Extração de silício com citrato neutro de amônio.....	35
6.2.7 – Extração de silício em resina trocadora de cátions.....	36
6.3 – Ensaio biológico.....	36
6.3.1 – Instalação do experimento.....	36
6.3.2 – Coleta do experimento biológico.....	37
6.3.3 – Análises de tecido vegetal.....	38
6.3.3.1 – Análise de cálcio, magnésio e potássio.....	38
6.3.3.2 – Análise de silício na planta.....	38
6.3.3.3 – Análise do substrato.....	38
6.4 – Correlações.....	40
6.4.1 – Estudos de correlações dos métodos.....	41
7 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
7.1 – Extração de silício pelos métodos propostos.....	42

7.2 – Caracterização química do substrato.....	46
7.3 – Estado nutricional das plantas.....	48
7.4 – Correlações entre os fertilizantes silicatados sólido e líquido e o silício acumulado nas plantas.....	50
7.5 – Correlações entre os fertilizantes silicatados sólido e o silício acumulado nas plantas.....	53
7.6 – Correlações entre os fertilizantes silicatados líquido e o silício acumulado nas plantas.....	57
8 – CONCLUSÕES.....	60
REFERÊNCIAS	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Caracterização das fontes de Si, segundo informações das empresas produtoras.....	24
Tabela 2 - Teores de Si total no fertilizante, quantidades aplicadas de cada fertilizante referente ao teor total e quantidades estimadas extraídas por cada método.....	41
Tabela 3 - Teor médio de silício nos fertilizantes silicatados, extraído pelos diferentes métodos.....	43
Tabela 4 - Teor de silício extraído por cada método e a porcentagem em relação ao teor total.....	44
Tabela 5 - Análise química do solo para pH em CaCl ₂ , potássio, cálcio, magnésio trocáveis e silício disponível, ao final do experimento.....	46
Tabela 6 - Teores de cálcio, magnésio e potássio na parte aérea da grama (<i>Poa trivialis</i>), coletados 29 dias após a emergência das plantas.....	49
Tabela 7 - Teor de silício na parte aérea de grama (<i>Poa trivialis</i>), obtidas pela aplicação de 600 kg ha ⁻¹ de Si.....	50

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Curva padrão de Si em fertilizantes, variando da menor para a maior concentração.....	26
Figura 2 - Extremidades da coluna com entrada e saída dos tubos de condução da solução.....	29
Figura 3 - Estrutura e suporte da coluna, junto aos coletores da solução passante pelas amostras.....	30
Figura 4 - Fase inicial, onde a solução TRIS está sendo bombeada.....	31
Figura 5 - Solução TRIS sendo lixiviada pelas colunas contendo os fertilizantes.....	31
Figura 6 - Correlação entre o Si acumulado na parte aérea das plantas e o Si extraído pelos diferentes métodos considerando os fertilizantes silicatados sólidos e líquidos.....	53
Figura 7 - Correlação entre o Si acumulado pela parte aérea das plantas e o Si extraído pelos diferentes métodos, considerando apenas os fertilizantes de natureza física sólidos.....	57
Figura 8 - Correlação entre o Si acumulado pela parte aérea das plantas e o Si extraído pelos diferentes métodos, considerando apenas os fertilizantes silicatados de natureza física líquidos.....	60

1 - RESUMO

BUCK, GUILHERME BOSSI. **Metodologia para determinação de silício em fertilizantes**. 2010. Tese (Doutorado em Agronomia). Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia¹.

Até o presente, inexistia metodologia para análise de silício solúvel em fertilizantes no Brasil, comprometendo assim a comercialização das fontes fertilizantes. Desta forma, demandou-se um estudo científico para desenvolvimento de extratores de silício solúvel em fertilizantes, pois não basta apenas determinar o teor de silício total, como é realizado atualmente. O experimento foi desenvolvido em duas etapas, sendo que, a primeira etapa consistiu na caracterização das fontes de Si existentes e a segunda etapa, considerada etapa biológica, compreendeu a quantificação do Si recuperado pelas plantas a partir do fornecimento de Si pelos fertilizantes. As fontes submetidas ao teste foram: Wolastonita, Escória, Silicato de magnésio, Excellerator[®], Silica gel, Silicato de cálcio canadense, 00-00-12+Si, K53[®], K120[®] e AgSilTM25[®]. Todas as fontes foram submetidas aos seguintes métodos candidatos a extratores de silício: Silício total, coluna de lixiviação, carbonato de cálcio e nitrato de amônio, ácido cítrico (50 g dm⁻³), ácido clorídrico (0,5 M), citrato neutro de amônio e resina trocadora de cátions. A etapa biológica, independente, constituiu em avaliar a quantidade de Si que as plantas de grama (*Poa trivialis* Cv. Dark Horse) foram capazes de absorver, proveniente das diferentes fontes utilizadas neste estudo, por uma única quantidade do elemento, estabelecidos pelo valor total de Si contidos em cada fonte, desenvolvidos em vasos por 29 dias. Neste caso, foi aplicado 600 kg ha⁻¹ de Si, baseado no teor de Si total, sendo dez fontes com quatro repetições. O método de extração de silício total, por ser duplo ácido concentrado, foi o que mais extraiu Si das fontes fertilizantes. Os valores de Si recuperado foram maiores para a resina, carbonato de sódio e nitrato de amônio, ácido cítrico e ácido clorídrico. Quanto à etapa biológica, o Silicato de magnésio não diferiu da testemunha, em relação à absorção de Si. A fonte Excellerator, além de fornecer o Si para as plantas, manteve a maior quantidade do nutriente no substrato. As fontes de silício, caracterizadas como Silicato de potássio, apresentaram boa capacidade de fornecimento de silício via solo. A correlação entre os teores de Si extraído dos fertilizantes e o Si acumulado pelas plantas melhorou quando as fontes de Si foram agrupadas em fontes sólidas e líquidas. Segundo o grau de correlação, o melhor extrator para Si disponível nos fertilizantes sólidos foi o carbonato de sódio e nitrato de amônio. Para as fontes líquidas, o método de Si total (HCl + HF) pode ser utilizado, pelo fato das fontes líquidas serem totalmente solúveis.

Palavras-chave: Solubilidade, Extração, Adubo

¹Comitê Orientador: Gaspar Henrique Korndörfer – UFU (Orientador), Lawrence Elliott Datnoff – LSU (Co-orientador) e Hamilton Seron Pereira – UFG (Co-orientador).

2 - ABSTRACT

BUCK, GUILHERME BOSSI. **Methodology for silicon determination in fertilizers.** 2010. Thesis (Doctor program Agronomy). Federal University of Uberlandia, Uberlândia¹.

Until the present, methodology inexists for analysis of soluble silicon in fertilizers in Brazil, committing like this the commercialization of the fertilizing sources. This way, a scientific study was demanded for development of extractors of soluble silicon in fertilizers, because it just is not enough to determine the tenor of total silicon, as it is accomplished now. The experiment was developed in two stages, and, the first stage consisted of the characterization of the Si sources existent and the second stage, considered biological stage it understood the quantification of the Si recovered by the plants starting from the supply of Si for the fertilizers. The sources submitted to the test were: Wolastonita, Scum, Magnisium Silicate, Excellerator®, Silica gel, Calcium Silicate from Canada, 00-00-12+Si, K53®, K120® and AgSiITM25®. All of the sources were submitted to the following methods candidates to silicon extractors: Total silicon, leaching column, calcium carbonate and ammonium nitrate, citric acid (50 g dm⁻³), hydrochloric acid (0,5 M), neutral citrate of ammonium and cation change resins. The stage biological, independent, constituted in evaluating the amount of Si that the plants of grass (*Poa trivialis* Cv. Dark Horse) they were capable to absorb, originating from the different sources used in this study, for an only amount of the element, established by the total value of Si contained in each source, developed in pots by 29 days. In this case, 600 kg ha⁻¹ Si was applied, based on the tenor of Si total, being ten sources with four repetitions. The method of extraction of total silicon, for being double concentrated acid, was what more extracted Si of the fertilizing sources. The values of Si recovered they were larger for the resin, sodium carbonate and ammonium nitrate, citric acid and hydrochloric acid. As for the biological stage Magnisium Silicate didn't differ of the witness in relation to the absorption of Si. The source Excellerator, besides supplying Si for the plants, maintained the largest amount of the nutrient in the substratum. The silicon sources characterized like potassium silicate, they presented good capacity of silicon supply through soil. The correlation among the tenors of Si extracted of the fertilizers and the Si accumulated for the plants, it got better when the sources of Si were contained in solid and liquid sources. According to the correlation degree, the best extractor for Si available in the solid fertilizers it was the calcium carbonate and ammonium nitrate. For the liquid sources, the method of Itself total (HCl + HF) it can be used, for the fact of the liquid sources they be totally soluble.

Key words: Solubility, Extraction, Fertilizer

¹Guidance Committee: Gaspar Henrique Korndörfer – UFU (Adviser), Lawrence Elliott Datnoff – LSU (Co-adviser) and Hamilton Seron Pereira – UFG (Co-adviser).

3 - INTRODUÇÃO

O silício (Si) naturalmente é considerado um nutriente em abundância na crosta terrestre. Muitas vezes, esse fato pode estar sendo um complicador para estudos com silício, pois se o nutriente está em abundância, torna-se difícil diferenciar os efeitos benéficos ou não, quando se adiciona alguma fonte de fertilizante ao solo contendo o nutriente. Pode ser considerado, como alguns pesquisadores o fazem, como o segundo nutriente em maior abundância na natureza, tal como Barbosa Filho e outros (1998). É importante ressaltar que não é todo silício que se encontra na natureza que esteja disponível para as plantas, pois existem formas mais organizadas e formas menos organizadas, estruturalmente, que se diferenciam na maneira de estarem disponíveis para a solução do solo.

Da mesma forma com que ocorre na natureza, ocorre também com as fontes fertilizantes que contêm silício, ou seja, em muitos casos, as fontes contêm silício, porém em uma forma amorfa, com alto grau de organização, cuja liberação para o meio encontra-se comprometida. Isso, naturalmente, compromete não apenas quem utiliza essas fontes na agricultura convencionalmente, mas sim, também afeta muito a pesquisa, pois se a fonte do nutriente não é de boa qualidade, conseqüentemente os resultados serão comprometedores.

Isso, normalmente, ocorre com as fontes de silício, pois diferentemente do que acontece com a determinação do elemento no solo, cuja metodologia encontra-se ajustada para a determinação de silício nas fontes fertilizantes, até o momento o que se pode determinar é o teor de silício total. O teor total de um nutriente, contido nas mais variadas fontes, não significa o que de fato a planta será capaz de absorver, pois o teor total, na maioria das vezes, excede ao valor que as raízes das plantas são capazes de absorver. Desta forma, a finalidade de um determinado extrator de qualquer que seja o elemento contido nas fontes de fertilizantes é assemelhar-se ao máximo com a solução do solo, para simular a capacidade da mesma em solubilizar o máximo possível do nutriente, extraído da fonte, fazendo com que a quantidade extraída seja realmente absorvida pelas plantas.

Apenas desta forma, estar-se-ia qualificando as fontes de silício quanto sua qualidade em fornecimento do elemento para as plantas. Analisando-se pela necessidade de avaliação da qualidade das fontes, alguns países utilizam-se de metodologias desenvolvidas internamente, para tentarem atingirem essas diferenciações. O Japão, por

exemplo, utiliza uma metodologia, cujo extrator é o HCl 0,5 M (NIAES, 1987). Porém, por ser à base de ácido, é um extrator que pôde estar superestimando as quantidades de silício nas fontes fertilizantes. Nos Estados Unidos da América, desenvolveu-se outra metodologia, mais conhecida como Coluna de Lixiviação (SNYDER, 2001). Quanto a está metodologia, a mesma mostrou-se eficiente quanto à caracterização de fontes potenciais para uso agrícola, pois evidencia o potencial de determinadas fontes fertilizantes em estarem liberando silício para a solução do solo, porém, não apresentam exatidão na quantificação do nutriente contido nas mais variadas fontes.

No Brasil, Korndörfer e outros (2004) e Pereira e outros (2003) utilizam como referência de extrator para silício supostamente disponível para as plantas, originário das fontes fertilizantes existentes, o extrator denominado como carbonato de sódio (Na_2CO_3), mais nitrato de amônio (NH_4NO_3). Este extrator vem se mostrando eficiente quanto a determinação de silício disponível para as plantas, contido nos fertilizantes.

Desta maneira, surge a necessidade de submeter o maior número possível de fontes de silício, que existem em disponibilidade no mercado, aos vários candidatos a extratores do nutriente em fertilizantes, na suposta fração solúvel para a solução do solo. A importância deste estudo consiste na fomentação de requisitos para os órgãos reguladores do setor de fertilizantes e corretivos, para que os mesmos possuam base científica para regulamentar as fontes de silício que normalmente são comercializadas, garantindo assim a qualidade das fontes, não apenas para a cadeia produtiva que consome tais fertilizantes, mas também para os órgãos de pesquisas que dependem de fontes de fertilizantes de qualidade, atestando suas pesquisas.

Como a maior parte das fontes de Si utilizadas na agricultura são silicatos de cálcio e magnésio, a maior parte dos métodos propostos foram desenvolvidos para este tipo de material. Outros materiais, no entanto, como o silicato de potássio, podem se comportar de maneira muito diferente ao se usar estes métodos. Independentemente do método utilizado, é muito importante manter a concentração do ácido monossilícico baixo para impedir a polimerização. Além disso, como geralmente a disponibilidade do Si aumenta quando diminui o tamanho de partícula, é importante padronizar esta variável de modo a não interferir nos resultados de solubilidade.

Dentre os variados métodos de extração propostos, o objetivo do trabalho é caracterizar um ou mais métodos que sejam confiáveis para estimar a real quantidade de silício disponível para as plantas, nas mais variadas fontes de silício existentes. Além de eficiente, é necessário determinar quais os métodos mais eficazes, pois deve-se

considerar o tempo despendido para se determinar o nutriente, a praticidade dos métodos e, por fim, o custo também deve ser levado em conta.

4 – REVISÃO DE LITERATURA

4.1 – Silício

As plantas podem ser classificadas como acumuladoras e não acumuladoras de silício, de acordo com suas habilidades e podem ser avaliadas de acordo com a relação molar Si:Ca encontrada nos tecidos. Em relações acima de um, as plantas são consideradas acumuladoras; entre um e 0,5 são consideradas intermediárias, e menor do que 0,5 não acumuladoras (MIYAKE; TAKAHASHI, 1983; MA, et al. 2001).

Segundo Takahashi (1995), o mecanismo de absorção do silício na cultura do arroz era considerado passivo, acompanhando a absorção de água. Entretanto, sabe-se, atualmente, que o mecanismo é preferencialmente ativo. A diferença do teor de silício contido nas plantas depende da habilidade de cada planta, mais precisamente de seu sistema radicular, em absorver o elemento (TAKAHASHI et al., 1990). Em termos de comparação, entre a velocidade de absorção de silício por diferentes espécies, nota-se o modo ativo, onde a planta acumula mais silício do que a quantidade de água absorvida, modo passivo, onde o silício acumulado se iguala à água absorvida, e rejeitivo, onde a absorção de silício é mais lenta que a absorção de água, porém, existem diferenças entre as diferentes espécies de plantas (TAKAHASHI et al., 1990). Seu transporte na planta é feito pelo xilema, onde se encontra na forma de H_4SiO_4 , como também é absorvido, sendo que sua distribuição na parte aérea depende da taxa de transpiração desses órgãos (YASSUDA, 1989).

Com relação à diferença na absorção de silício entre espécies distintas, Tamai e Ma (2003) sugerem que, no caso das plantas de arroz, exista um gene específico que faça com que a absorção de silício seja acentuada em relação às outras espécies de plantas. Até mesmo outras plantas acumuladoras de silício, que não o arroz, não são capazes de absorver silício como o arroz, exatamente em função da especificidade do sistema radicular do arroz em absorver silício. Essa especificidade se deve à dois aspectos: transportador de silício mediado por um gene específico e o outro mecanismo

seria um mecanismo mais comumente conhecido como difusão passiva (MITANI; MA, 2005).

Após ser transportado, cerca de 9,0 a 9,5% de silício é encontrado na forma de SiO_2 , mas também ocorre como polímeros, formando complexos com polifenóis de grande estabilidade e de baixa solubilidade (MENGEL; KIRKBY, 1982) e 1,0% na forma coloidal ou iônica (MA et al., 2001).

Segundo Sangster et al. (2001), existem na planta três locais reconhecidos de deposição de silício: a parede celular, o lúmen celular e os espaços intercelulares nos tecidos das raízes, talos ou na camada extracelular da cutícula. O silício é depositado, principalmente, na parede celular, aumentando a rigidez das células (ADATHIA; BESFORD, 1986). As células epidérmicas ficam mais espessas e com grau maior de lignificação e ou silificação, formando uma espécie de barreira mecânica que apresenta as funções de limitar a perda de água e de dificultar a penetração de hifas de fungo e o ataque de insetos. Quando a concentração de silício na planta aumenta, o ácido monossilícico polimeriza-se (YOSHIDA, 1965). Esta concentração de Si na epiderme das folhas causa o aumento da rigidez da parede celular, proporcionando melhor arquitetura da planta, deixando as folhas mais eretas e aumentando, assim, a interceptação da luz solar e a taxa fotossintética (MARSCHNER, 1995).

Desta forma, Ma e outros (1989) inferindo que as lâminas foliares são os principais órgãos da fotossíntese e que a folha bandeira do arroz contribui significativamente para a produção, afirmam que o silício promove a assimilação de CO_2 nas lâminas foliares e a translocação de produtos assimilados para a panícula. As células com silício poderiam servir como um auxílio na epiderme da planta, podendo permitir que a luz seja mais eficientemente transmitida para o tecido fotossintético. Portanto, o silício tem uma função importante na promoção da fotossíntese das folhas, especialmente da folha bandeira (TAKAHASHI et al., 1980).

Devido a esses fatores, uma das principais funções do silício nas plantas está ligada à estruturação das mesmas, pelo efeito mecânico que o elemento promove nas plantas, principalmente para as espécies acumuladoras, quando o nutriente atinge valores acima de 1% de silício foliar. Nas células vegetais, a parede celular rígida e a lamela média ligam firmemente as células adjacentes (TAIZ; ZEIGER, 2004). O acúmulo de silício se dá exatamente entre a cutícula e a lamela média, assim, acentua-se mais a rigidez das células vegetais, e com isso o depósito de sílica cumpre a função semelhante à da lignina. Nanayakkara et al. (2008) afirmam ter obtido valores de até 4%

de Si na folha, trabalhando com uma determinada espécie de grama, conhecida nos EUA como Ryegrass (*Lolium perenne* L.), quando aplicados diferentes doses de silicato de cálcio e Wollastonita, ambos variando de 0 a 10 Mg ha⁻¹.

Lee e outros (1985) verificaram que aplicações de silicato aumentaram o número de folhas e o peso de matéria seca das plantas de arroz. O Si também aumentou o número de espiguetas na panícula de arroz e favoreceu uma melhor formação da casca dos grãos, influenciando na qualidade dos mesmos (KORNDÖRFER; LEPSCH, 1999). Ganhos significativos na produção de arroz também têm sido observados no Japão, na Tailândia, na Indonésia, na China, na Colômbia, nas Filipinas, na Flórida e no Brasil (CORREA – VICTORIA et al., 1996; KORNDÖRFER; LEPSCH, 1999).

Fawe et al. (1998) identificaram uma proteção ativa induzida pelo silício dentro das células vegetais, demonstrando que o Si inicia uma sequência de reações que formam mecanismos de defesa bioquímica na planta infectada de pepino. Epstein (1999) sugere que o Si passa a agir como um segundo mensageiro dentro da célula, afirmando também que os mecanismos de defesa mobilizados pelo Si incluem acumulação de lignina, compostos fenólicos, quitinases e peroxidases, os quais geram uma estrutura capaz de proteger e resistir a ataque microbiano.

Segundo Inanaga e Okasaka (1995), o cálcio e o silício podem se combinar com complexos de fenol ou lignina-carboidrato nas paredes celulares da parte aérea do arroz, conferindo resistência às plantas.

O depósito de silício nas plantas é influenciado por vários fatores, dentre eles pode-se destacar idade da planta, tipo e localização dos tecidos envolvidos na absorção através das raízes, além da transpiração. A variação ampla dos teores de silício no tecido vegetal é resultado tanto da fisiologia das diferentes espécies, quanto do ambiente onde as plantas se desenvolvem. Mitami e Ma (2005) acreditam que as diferenças de absorção devem-se, principalmente, às características das raízes das plantas, como é o caso do arroz, que possui uma especificidade na absorção de silício, possuindo um gene transportador específico, sendo uma característica genética da espécie.

Diversos autores reconhecem a influência do silício na resistência apresentada pelas plantas em resposta a ataques de insetos, nematóides e doenças, no estado nutritivo, na transpiração e em alguns aspectos de eficiência fotossintética (EPSTEIN, 1994; MARSCHNER, 1995; TAKAHASHI, 1995; FARIA, 2000).

Agarie e outros (1998) citam que o silício está associado à prevenção do progresso da senescência foliar, devido à manutenção da fotossíntese e à proteção da

distribuição de clorofila, principalmente em condições de altas temperaturas e baixa umidade. Os mesmos autores relatam que o silício está envolvido na estabilidade térmica dos lipídeos nas membranas celulares e que, em condições de estresse ambiental, previne a deterioração estrutural e funcional das membranas celulares do arroz.

Quanto à constatação do nutriente na planta, não há muita controvérsia sobre qual parte da planta deve ser amostrada. A parte amostrada deve ser representativa da planta toda, e a escolha, em geral, recai sobre as folhas. Devido a interferência de fatores diversos sobre a composição das folhas, a amostragem deve ser realizada em época apropriada, sendo no início de florescimento, retirando-se a folha bandeira (RIBEIRO et al., 1999). Park e outros (1964) utilizaram o teor de Si da folha bandeira como índice indicativo da disponibilidade de silício no solo. Segundo Imaizumi e Yoshida (1958); Irri (1978); Chang (1978), para análise de palha com boa precisão é necessária uma amostragem composta de 10 pontos representativos por campo de arroz.

De maneira geral, baseado no principal fator da nutrição com silício que é sua relação com o manejo de doenças, principalmente causadas por fungos, que estudos sobre silício em grama são muito difundidos nos Estados Unidos. Principalmente no estado da Flórida, pelo grande potencial econômico que esta cultura representa naquele país, em detrimento da prática do golfe e até mesmo como paisagismo. Segundo Brecht e outros (2003), suplementações de Si ao solo puderam conter a evolução de doenças fúngicas como a brusone em grama, relatada anteriormente na cultura do arroz. É comum doenças que atacam a cultura do arroz, também incidirem em grama. Isso se deve ao fato de serem gramíneas com estruturas bastante parecidas, portanto, os mesmos manejos adotados no controle de doenças do arroz também são utilizados para gramas em geral, com a mesma eficiência.

A análise de planta para silício pode ser feita por vários métodos. A fusão do tecido da planta em alta temperatura com NaOH (KILMER, 1965) constitui uma condição enérgica de solubilização do silício. Outro método consiste em analisar o silício no tecido da planta empregando-se o processo de digestão úmida (YOSHIDA et al., 1976; ELLIOTI et al., 1988). Outro método que também tem sido sugerido consiste na digestão do tecido da planta com ácido nítrico e determinação do silício pelo processo colorimétrico (CRRI, 1974). O ácido fluorídrico é usado para solubilizar o silício na matéria seca, com a determinação do silício feita pelo processo colorimétrico ou no espectrofotômetro de absorção atômica (NOVOZAMSKY; HOUBA, 1984;

VORM, 1987). Estes métodos são trabalhosos e/ou requerem o uso de reagentes perigosos. Pensando nestes problemas, Elliott e Snyder (1991) desenvolveram um método para analisar silício em tecido vegetal, o qual é digerido com NaOH e H₂O₂ em autoclave, e a determinação é feita colorimetricamente, permitindo o processamento de grande número de amostras de plantas.

4.2 – Aplicação e métodos de análise de fertilizantes silicatados

Os estudos sobre a aplicação de fertilizantes silicatados e a fisiologia e resistência as pragas, conferida pelo silício, tiveram início no Japão, na década de sessenta, com os trabalhos de Yoshida (1965) e Takahashi (1968). Baseados nos resultados destes estudos, os produtores começaram a usar fertilizantes silicatados no cultivo do arroz. Após este período, as pesquisas com silício se arrefeceram até que, no final da década de oitenta, iniciaram novamente outro período de intensas pesquisas sobre silício. Desta vez, os estudos enfocavam principalmente a disponibilidade de silício no solo, método de análise de silício no solo, fontes de fertilizantes com silício e a avaliação do silício disponível na planta e nos fertilizantes.

Os produtos usados como fertilizantes silicatados no Japão são basicamente subprodutos das usinas de aço, denominados de escórias. No Japão, estas escórias, para serem reconhecidas como fertilizantes silicatados, devem conter no mínimo 20% de SiO₂ extraível em HCl 0,5 M. Além disso, há especificações para tamanho de partícula, quantidade mínima de cálcio (Ca), alcalinidade mínima (Ca + Mg solúvel em HCl) e teor máximo de níquel e cromo.

No Brasil, segundo as normas do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, na Instrução Normativa nº 10 do ano de 2004, para as fontes de misturas sólidas ou fluidas de macronutrientes primários e/ou secundários contendo micronutrientes para aplicação no solo, diretamente ou via fertirrigação, as garantias mínimas não poderão ser inferiores a 1% de silício total, quando a fonte for sólida, e 0,5% de silício total, quando a fonte for líquida.

Várias escórias ou subprodutos de processos industriais têm sido usados como fertilizantes silicatados. Entretanto, há uma variação grande na composição e disponibilidade de silício dessas escórias para a cultura do arroz. Por exemplo, Takahashi (1981) determinou que a disponibilidade de silício fosse maior em escórias

que haviam sido resfriadas lentamente ao ar, quando comparadas com escórias resfriadas em água, e que a disponibilidade de silício aumentava com a diminuição no tamanho dos grânulos. Determinou-se também que a relação Ca/Si afeta a disponibilidade de Si, sendo que a relação maior que 1,0 favorece a absorção de silício pela planta.

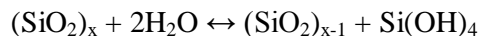
Os silicatos variam consideravelmente nos teores de silício. Entre as escórias originadas em usinas de aço, as escórias denominadas de “Convertor”, que resultam da fabricação de aço mais puro, em geral, contem menos silício (5-10%) do que os “blast furnace slags” (15-20%), que resultam da fabricação de ferro. Escórias produzidas durante a fabricação do fósforo elementar por processo elétrico contem aproximadamente 20% de silício.

4.3 – Fornecimento de silício para as plantas

O silício é o segundo elemento em maior abundância na crosta terrestre, com 27% em massa, superado apenas pelo oxigênio. É encontrado apenas em formas complexadas, como a sílica e minerais silicatados. Cerca de 80% dos minerais das rochas ígneas e metamórficas são silicatados, enquanto, em rochas sedimentares, o conteúdo é menor (JACKSON, 1964). Os silicatos são sais nos quais a sílica é combinada com oxigênio, formando predominantemente o dióxido de silício (SiO_2), que se combina com outros elementos, como alumínio, magnésio, cálcio, sódio, ferro, potássio e outros. Está presente em mais de 95% das rochas terrestres (cerca de 87% em massa), meteoritos, em todas as águas, atmosfera (pó silicoso), vegetais e animais.

A forma com que o silício é absorvido e conseqüentemente aproveitado pelas plantas é a forma de ácido monossilícico [H_4SiO_4 ou $\text{Si}(\text{OH})_4$], também denominado de ácido ortossilícico ou ácido silícico, o qual ocorre na solução do solo, da mesma forma que ocorrem nas águas, tanto doces, como as de oceano, em todo o planeta. Em pH próximo da neutralidade, o ácido monossilícico tem solubilidade na concentração de 2 mM, que é igual a 50 mg dm^{-3} . Acima desta concentração, ocorre policondensação, produzindo ácido silícico oligomérico e, eventualmente, partículas coloidais de sílica hidratada ($\text{SiO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$).

A dissolução e deposição do silício em água pode ser representada pela equação:



A reação no sentido da direita ocorre em condição de hidratação, e para a esquerda em condição de desidratação (BIRCHALL, 1995).

As perdas substanciais do ácido silícico biosférico, para os drenos bióticos e abióticos, podem ser compensados pela natureza, de maneira geral, por meio de sua abundância na crosta terrestre. Entretanto, em ecossistemas específicos, o problema da diminuição do silício pode se tornar economicamente importante. Solos utilizados intensivamente com cultivos sucessivos, principalmente com culturas acumuladoras de silício, podem tornar-se deficientes no elemento, pois a exportação do silício não é compensada, o que passaria a requerer a adubação silicatada (LIMA FILHO et al., 1999). Devido a esta condição ocorrer na maioria dos solos, a demanda pelo uso de fontes de fertilizantes silicatados tende a aumentar com o passar dos tempos. Solos tropicais e subtropicais sujeitos à intemperização e lixiviação, e ainda, com cultivos sucessivos, tendem a apresentar baixos níveis de silício trocável, devido à dessilicatização. Tais solos, normalmente, apresentam baixo pH, alto teor de alumínio, baixa saturação por bases e alta capacidade de fixação por fósforo, além de uma atividade microbiológica reduzida. A sequência crescente de dessilicatização nos solos segue da seguinte forma: Molissóis > Vertissóis > Inceptissóis > Alfissóis > Ultissóis > Oxissóis > (FRIESEN et al., 1994). A compactação do solo também pode reduzir a quantidade de silício disponível para as plantas, aumentando o teor de ácido polissilícico e reduzindo o teor de ácido monossilícico (MATYCHENKOV et al., 1995).

De acordo com Raij e Camargo (1973), dados de levantamento do teor de silício em solos do estado de São Paulo, incluindo o horizonte superficial, B textural e B latossólico, revelaram valores entre 2,2 e 92,2 mg kg⁻¹ de silício total. De maneira geral, nas regiões agrícolas como o Centro Oeste brasileiro, os solos são pobres em silício. Solos tropicais altamente intemperizados podem apresentar teores de silício menores que 2 mg kg⁻¹ na sua solução (BRADY, 1992). De modo geral, as soluções dos solos apresentam teores de silício dissolvidos variando entre 2,8 e 16,8 mg L⁻¹ (EPSTEIN, 1995).

As fontes de silício comumente utilizadas em pesquisas são os metassilicatos de sódio e potássio, além do ácido silícico, com efeitos semelhantes, embora o silicato de sódio possa apresentar efeitos nocivos às plantas pelo efeito tóxico do sódio em altas concentrações. O metassilicato de potássio é utilizado na Europa, principalmente por produtores de pepino e roseiras, para o controle de algumas doenças fúngicas, através da aplicação foliar (BÉLANGER et al., 1995).

Comercialmente, as escórias de siderurgia, que são silicatos de cálcio e magnésio, além de poderem ser utilizados como corretivos de solo devido sua basicidade, são fontes de silício. Antes considerados apenas passivos ambientais, os silicatos, atualmente, podem possuir uso agrônômico, desde que comprovada suas garantias mínimas (LIMA FILHO et al., 1999).

4.4 – Métodos para análises de silício em fertilizantes

Devido à falta de extratores ou metodologia para avaliação do teor de silício nas fontes de silício existentes, alguns pesquisadores trabalhavam com a hipótese de que quanto mais fino fosse o fertilizante, maior seria sua reatividade e/ou solubilidade. Desta forma, criou-se uma perspectiva de que a solubilidade é um fator de proporcionalidade entre o grau de finura da fonte com seu poder de reatividade no solo como fertilizante silicatado (SAVANT et al., 1999). Vários extratores químicos já foram testados para determinar o Si solúvel em materiais silicatados e, na maioria dos casos, os resultados não apresentam boa correlação com a capacidade das plantas em absorver e aproveitar o Si proveniente dos mesmos. Além disso, fatores como as características químicas do material (ex: relação molar $\text{CaO}:\text{SiO}_2$) e pH podem influenciar marcadamente a reatividade e solubilidade do silício (Ma; Takahashi, 2002). Determinadas fontes, quando adicionadas ao solo, podem desencadear reações químicas capazes de aumentar o pH do solo e assim influenciar a solubilidade do silício (MA; TAKAHASHI, 2002). Gascho (2001) acreditava que não seria possível que existisse um extrator universal capaz de determinar o teor de silício disponível em todas as fontes de silício.

Apesar das dificuldades para a determinação do teor de silício disponível nas fontes silicatadas, os estudos científicos e a comercialização desses fertilizantes ocorrem acentuadamente. Uma metodologia para tal determinação auxiliaria muito na escolha de

materiais para uso na agricultura. Diversos extratores já foram testados com este objetivo, porém os resultados foram os mais variados. Extrações com NH_4OAc 0,5 M e HCl 0,5 M estão entre as mais citadas na literatura, sendo utilizados como métodos padrões no Japão (NIAES, 1987), embora muitos pesquisadores reconheçam que este método não mede com precisão a disponibilidade de silício para o arroz. Porém, estes e muitos outros extratores (ácido cítrico e ácido acético) não possuem grande credibilidade, simplesmente porque não apresentam boas correlações com a absorção pela planta (PEREIRA et al., 2003). Nonaka e Takahashi (1986) estudaram a solubilização das fontes de silício com o extrator de acetato de sódio, tamponado em pH 4,0, seguindo talvez a mesma tendência do extrator de HCl utilizado no Japão, e não obtiveram resultados conclusivos que pudessem qualificar o extrator como bom.

Kato e Owa (1997) estudaram intensivamente a análise do silício disponível em escórias para o arroz e propuseram a extração com água (0,2 g de silicato em 400 mL de água). O silício extraído por este método apresenta maior correlação com o silício absorvido pela planta, porém inúmeros fatores podem influenciar a dissolução do silício no laboratório. Por exemplo, em estudos de incubação, o acúmulo de cálcio no sobrenadante reprime a dissolução do silicato de cálcio (KATO; OWA, 1990). O aumento de pH da solução e da concentração de sais também diminui a dissolução do silício. Como estes fatores, em condições de campo, são tamponados pelo sistema solo/planta, através da remoção do cálcio pelo arroz na solução do solo e produção de CO_2 , através da respiração das raízes, há necessidade de se considerar estes fatores quando se quer simular a dissolução de silício em laboratório. Levando-se em conta estes dois fatores, tem sido proposto o uso da resina para prevenir o aumento na concentração do cálcio do sobrenadante e manter o pH próximo da neutralidade. A concentração de silício no sobrenadante deve ser menor do que $100 \text{ mg de Si L}^{-1}$ para evitar a polimerização do silício, podendo haver necessidade de fazer ajustamento na relação silicatos/água. A correlação entre silício dissolvido por este método e silício absorvido pelo arroz tem sido maior do que para a dissolução em HCl 0,5 M ou em acetato tamponado em pH 4,0.

De acordo com Kato e Owa (1996a), em estudos prévios, sempre que trabalharam com extratores de silício de natureza ácida em fertilizantes, com pH inferior a 6, os valores obtidos foram superestimados, diferente de quando utilizaram extratores com pH entre 6 e 7. Sendo assim, os mesmos passaram a utilizar como extrator de silício em fertilizantes a Resina Trocadora de Íons. A resina, em solução com a fonte

fertilizante, mantém o pH entre 6 a 7 durante o processo de extração. Esse processo é um processo que demanda tempo, sendo cinco dias em que a fonte necessita para ficar em repouso junto à solução contendo a resina. Desta forma, tal processo, mesmo que eficiente na extração de silício, não é eficaz, pois demanda longo tempo de reação e consequentemente, se torna dispendioso (KATO; OWA, 1997).

Baseado nos princípios de dissolução de Kato e Owa (1997), Snyder (2001) desenvolveu uma "coluna de lixiviação" que mantém o pH da solução, reduz a concentração do cálcio próximo à fonte de silício e diminui a concentração de silício solúvel, visando minimizar a polimerização. Mais recentemente, Pereira et al. (2003) propuseram um método de extração que visa determinar o silício potencialmente disponível para as plantas, usando um extrator alcalino de Carbonato de sódio e nitrato de amônio. Sabendo-se que as formas de silício mais encontradas estão na forma de SiO_2 e que não é essa a forma que as plantas o absorvem, e sim na forma de H_4SiO_4 , suspeitou-se que a maneira de quantificar o silício disponível nas fontes seria determinando a quantidade do nutriente que estaria na forma de H_4SiO_4 . Portanto, segundo Pereira e outros (2003), deve-se protonar o meio em que se determina o valor do nutriente disponível, fornecendo prótons (H^+) ao ponto de transformar o silício potencial na forma absorvível pelas plantas. Assim sendo, o mesmo autor obteve valores satisfatórios, utilizando nitrato de amônio (NH_4NO_3) como fonte de prótons em meio alcalino.

Como no Brasil ainda não existe metodologia oficial para análise de silício solúvel, e como dito anteriormente, a demanda dos fertilizantes silicatados em função de seus benefícios para as plantas é cientificamente comprovada, Pereira et al. (2007) realizaram testes de incubação das fontes de silício oriundas de siderurgia, diretamente no solo, com o intuito de promover a reação dos fertilizantes com o solo e a partir de uma suposta estabilização dos elementos contidos nas fontes, quantificar os valores de silício disponibilizados em função da análise do solo incubado.

5 - HIPÓTESES

Os fertilizantes contendo silício podem diferir quanto a capacidade em fornecer silício para as plantas.

O silício disponível dos fertilizantes pode ser previsto através de métodos químicos, podendo existir mais de um método em função das características químicas ou físicas dos fertilizantes testados.

A extração do Si em fertilizantes varia em função do extrator utilizado e da matéria prima empregada na produção dos fertilizantes.

Os extratores químicos diferem na sua capacidade de extrair silício em fertilizantes.

Quanto maior a correlação entre a extração de silício dos fertilizantes por métodos químicos e o acúmulo do elemento na planta, mais eficiente será o método.

6 - MATERIAL E MÉTODOS

O estudo foi conduzido no setor experimental do Willard Fifield Hall - Institute of Food and Agricultural Sciences do Departamento de Fitopatologia da Universidade da Flórida, Gainesville, FL, EUA.

6.1 – Caracterização química dos fertilizantes

Foram utilizadas dez fontes de fertilizantes contendo silício. Na Tabela 1, encontram-se a descrição dos produtos utilizados e suas respectivas garantias.

Tabela 1 – Caracterização das fontes de Si, segundo informações das empresas produtoras.

Fonte	SiO ₂ *	Si*	Classificação química	Empresa	Forma física
	-----%-----				
Wolastonita	50.0	23.4	Silicato de Ca	Vanderbilt	Pó
Escória	43.4	20.3	Silicato de Ca	Calcium Silicate Corporation	Pó
Silicato de Mg	61.0	28.5	Silicato de Mg	Atlantic Equipment Engineers	Pó
Excellerator	25.7	12.0	Silicato de Ca e Mg	Excell Minerals	Gran.
Silica gel	---	---	---	Fuji Silysia Chemical	Gran.
CaSiO ^{**}	---	---	Silicato de Ca	Lake Hend University	Pó
0-0-12+Si	---	---	Silicato de K	Organic Laboratories, Inc.	Líqu.
K53	21.3	10.0	Silicato de K	Ineos Silicas	Líqu.
K120	30.8	14.4	Silicato de K	Ineos Silicas	Líqu.
AgSil TM 25	20.8	9.7	Silicato de K	PQ Corporation	Líqu.

* Percentual baseado no peso molecular informado pelas empresas, sendo que nem todas forneceram as informações sobre suas fontes.

** Material oriundo do Canadá.

Gran. e Líq.: granulado e líquido, respectivamente.

Todas as amostras de fertilizantes foram analisadas quanto ao teor total de silício, aos teores solúveis (possivelmente) em coluna de lixiviação, carbonato de sódio e nitrato de amônio, ácido cítrico, ácido clorídrico, citrato neutro de amônio e resina trocadora de cátions. Quanto às fontes fertilizantes sólidas, foram primeiramente homogeneizados e quarteados. Foram preparados, aproximadamente, 100 gramas de fertilizantes de cada amostra. A seguir, as amostras foram moídas manualmente, em gral de porcelana, até que passassem por completo em peneira com abertura de malha de 0,84 mm (ABNT n° 20).

A escolha dos extratores utilizados baseou-se em trabalhos publicados anteriormente, na procura de um melhor extrator para silício solúvel dentro dos métodos já propostos para outros nutrientes (PEREIRA et al., 2003). Os resultados de extração de silício, pelos diferentes métodos, foram submetidos ao teste de médias Fishers LSD, à 5%, utilizando-se o programa SAS (SAS, 2003). Esta etapa foi realizada em triplicata.

6.2 – Métodos para determinação de silício dos extratores

Mencionado por Korndörfer e outros (2004), este método é conhecido pela formação do complexo silicobeta-molibidico utilizado para determinação do teor de

silício contido nos diferentes extratores. O teor de silício contido nos extratos é determinado espectrofotometricamente por tal método, também conhecido como método azul, utilizando o molibdato de amônio para complexar o silício e o ácido ascórbico para eliminar a influência do fósforo (KILMER, 1965).

Amostras:

- Para esta determinação, pipetou-se uma alíquota de 2 mL do sobrenadante de cada amostra e colocou-se num becker de 50 mL. Acrescentou-se 18 mL de água destilada, totalizando 20 mL de solução (2 + 18). Essa coleta pode ser variável, pois dependendo do extrator, se o extrato for concentrado, a alíquota pode ser de 1 mL do sobrenadante, acrescida de 19 mL de água destilada, tornando-se uma solução de 20 mL (1 + 19). Ainda se o extrato for de baixa concentração de Si, pode ser feita a coleta do sobrenadante na proporção de até 4:16 (4 + 16), seguindo os modelos anteriores;
- Em seguida, a partir desta diluição, pipetou-se uma alíquota de 1 mL do extrato diluído e colocou-se num becker de 50 mL. Acrescentou-se 19 mL de água destilada, totalizando 20 mL de solução (1 + 19).

Para que seja possível a quantificação de silício, é necessário uma curva padrão com concentrações devidamente conhecidas.

Curva padrão (0, 0,4, 1, 2 mg L⁻¹ de Si)

- Para isso, pipetou-se 0, 2, 5 e 10 mL da solução padrão de 20 mg L⁻¹ de Si, sendo as mesmas colocadas em balões de 100 mL e, então, foi aferido o volume dos balões com água destilada;
- Desta solução, retirou-se uma alíquota de 20 mL de cada padrão, sendo essas alíquotas colocadas em becker de 50 mL.

Em cada amostra, na curva padrão e nos brancos de leitura, foram acrescentados, 1 mL da solução de ácido sulfúrico 75 g L⁻¹ e 5 mL de molibdato de amônio 50 g L⁻¹. O ácido mono-silícico (H₄SiO₄), forma mais simples e solúvel de silício, reage com o molibdato desenvolvendo a cor amarela.

Depois de passados 10 minutos, acrescentou-se 5 mL da solução de ácido tartárico. Nesta etapa, o fósforo complexa-se e precipita-se na solução ao reagir com o ácido tartárico, eliminando, assim, sua interferência na leitura final. Após 5 minutos,

adicionou-se 10 mL da solução de ácido ascórbico. Nesta fase, a redução do Si transforma o complexo da cor amarela para azul (Figura 5). Depois de 1 hora, eram feitas as leituras em espectrofotômetro SP-830, modelo SM110215 (Barnstead International, Dubuque, IA), visível no comprimento de onda de 660 nm (curva padrão representada na Figura 5).

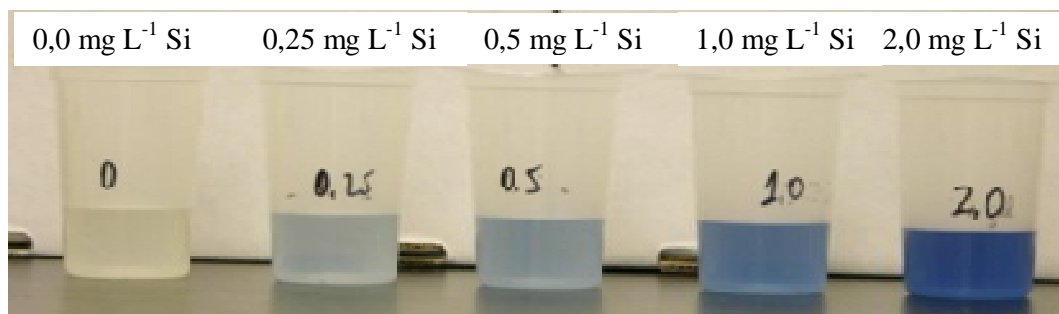


Figura 1 – Curva padrão de Si em fertilizantes, variando da menor para a maior concentração.

O cálculo da concentração de silício em cada solução pode ser feito da seguinte forma:

$$\text{Fator de diluição 1} = 100 \text{ mL extrator} / 0.1000 \text{ g fertilizante} = 1.000 \text{ x}$$

$$\text{Fator de diluição 2} = 20 \text{ mL água} / 2 \text{ mL extrato} = 10 \text{ x}$$

$$\text{Fator de diluição 3} = 20 \text{ mL água} / 1 \text{ mL extrato} = 20 \text{ x}$$

$$\text{Fator de diluição total} = 200.000 \text{ x}$$

$$\boxed{\text{Si (\%)} = [\text{Si na solução} \times (1.000 \times 10 \times 20)] / 10.000}$$

6.2.1 – Extração de silício total

A determinação de silício total em fertilizantes foi realizada por colorimetria no extrato obtido pelo tratamento com ácido clorídrico e ácido fluorídrico, segundo metodologia descrita por Korndörfer e outros (2004). Os extratores, neste caso, são ácidos fortes, com amplo poder de dissociação, tornando o silício contido na fonte totalmente solúvel (FOX et al., 1969). O ácido fluorídrico é o maior responsável por dissolver todo o material, formando tetrafluoreto de silício, que reage com a água para

formar ácido silícico e ácido fluorsilícico. O ácido bórico foi utilizado para inativar eventual excesso de ácido fluorídrico (FREITAS, 1973). Esse método, atualmente é considerado o método padrão utilizado na rotina dos laboratórios nacionais que realizam análises químicas de Si nas amostras de materiais fertilizantes.

Procedimento:

- Transferiu-se 0,1 g do material fertilizante previamente seco e moído, em tubos de polipropileno de 100 mL com tampa. No caso do fertilizante líquido, transferiu-se 0,1 g do mesmo diretamente no recipiente indicado;
- Adicionou-se 5 mL de água destilada;
- Adicionou-se 1 mL de ácido clorídrico concentrado com posterior agitação (com agitador magnético), por alguns segundos.
- Adicionou-se 4 mL de ácido fluorídrico concentrado, e em seguida, fechou-se os recipientes. Todos estes procedimentos foram realizados sob a capela com luvas plásticas e óculos de proteção;
- Agitou-se os tubos, hermeticamente fechados, por 15 minutos e posteriormente deixou-os reagir durante a noite (12 horas) dentro da capela (cuidando para evitar possíveis vazamentos);
- Ao abrir os recipientes, após o tempo prévio, foi adicionado, lentamente, 50 mL da solução saturada de ácido bórico (70 g L^{-1}). Os frascos foram novamente fechados e agitados por 15 minutos;
- Após a agitação foram adicionados 40 mL de água destilada, para obter 100 mL de extrato total. O teor de silício contido no extrato foi determinado colorimetricamente pelo método azul utilizando o molibdato de amônio para complexar o silício e o ácido ascórbico para eliminar a influência do fósforo (KILMER, 1965).

6.2.2 – Extração de silício pela coluna de lixiviação

O método da coluna de lixiviação é utilizado por alguns pesquisadores para indicar presença ou ausência de silício no material. Este método não é capaz de quantificar o valor real do elemento nos fertilizantes. Além disso, este método é

dispendioso quanto ao tempo requerido para análise e é relativamente trabalhoso.

Preparo das soluções:

Preparo da solução tampão Tris (Hidroximetil aminometano – $\text{CH}_4\text{H}_{11}\text{NO}_3$) pH 7,0:

- Pesou-se 12,1 g do Tris, sendo o mesmo dissolvida em 800 mL de água destilada;
- Ajustou-se o pH = 7,0 com ácido clorídrico 1:1;
- Completou-se o volume da solução para 1.000 mL com água destilada;
- Preparou-se 20 litros da solução Tris por cada turno de amostra.

Procedimento analítico - preparação do ambiente coluna:

A coluna consiste no corpo de uma seringa de 20 mL, sem o êmbolo, cujas dimensões são: $l = 10.6 \text{ cm}$ x $d = 1.84 \text{ cm}$ (interior) e com ambas as extremidades isoladas com bolas de algodão. O algodão nas extremidades era pressionado com o próprio êmbolo da seringa para melhor conformação, garantindo acondicionamento dos materiais testados e passagem da solução Tris. As amostras dos fertilizantes, encontravam-se no interior da coluna em meio ao algodão que vedava as extremidades.

Descrição do funcionamento da coluna - preparação dos materiais para teste:

- Cada vez que foram realizadas análises das amostras foi utilizado como padrão a Wolastonita (Silicato de cálcio). Os resultados usualmente obtidos para a Wollastonita na coluna de lixiviação variam de 45 a 55 mg L^{-3} de Si para o período das primeiras 24 horas.
- Três gramas de cada amostra foram misturadas com 5,0 g do Polietileno de média densidade (pó) até que a mistura atingisse a homogeneidade. Esta mistura foi acondicionada no interior da coluna, entre o algodão isolando as extremidades, porém sendo permitida a entrada (Parte inferior da coluna) e saída (Topo da coluna) da solução Tris.
- Os tubos de condução da solução por entre as colunas foi do modelo *Tygon* 0.25" OD x 0.125" ID, o qual foi devidamente fixado às extremidades, permitindo tanto a entrada, quanto a saída da solução pela coluna. O topo da

coluna, onde a abertura é maior, foi tampado por uma rolha de borracha, com um canal no centro, no qual foi acondicionado o tubo de saída da solução Tris (Figura 1).



Figura 2 - Extremidades da coluna com entrada e saída dos tubos de condução da solução.

- O suporte que sustenta a coluna é formado por liga de alumínio, a qual foi fixada, permanecendo imóvel ao longo do experimento (Figura 2).
- O tubo inserido na parte inferior da coluna foi suficiente para suportar uma pressão de influxo da solução Tris, na ordem de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$. Este dimensionamento da coluna foi capaz de suportar a pressão exercida pelo bombeamento.



Figura 3 - Estrutura e suporte da coluna, junto aos coletores da solução passante pelas amostras.

- O tubo acoplado na parte superior da coluna recebe um volume aproximado de 2.000 mL durante 24 horas, sendo depositado no recipiente de polietileno, de onde foram coletadas as alíquotas da solução para as determinações de Si. Portanto, é considerado solúvel o material que passou por esse sistema da coluna e pela pressão exercida da bomba, após um tempo prévio de 24 horas.

Após 24 horas, o material lixiviado (Figuras 3 e 4) foi coletado e agitado, atingindo a homogeneidade da solução. Após homogeneização, foi coletada uma alíquota de 0,1 mL para determinação de silício na solução.



Figura 4 – Fase inicial, onde a solução TRIS está sendo bombeada.



Figura 5 – Solução TRIS sendo lixiviada pelas colunas contendo os fertilizantes.

Determinação espectrofotométrica:

O método de determinação colorimétrica de elementos é um método analítico clássico para determinar nutrientes em soluções, porém, para que o método tenha estabilidade, as soluções a serem analisadas devem ser submetidas a determinação, logo após o preparo.

Para realizar essa determinação, inicialmente, preparou-se a curva padrão para silício, a partir do padrão Titrisol da Merck® (1.000 ppm) de Si, da seguinte forma:

- Pipetou-se 2 mL do padrão em balão volumétrico de 1 L, completando-o com água destilada. Utilizou-se 10 mL desta solução padrão de 2 ppm;
- Curva de calibração utilizada: 0, 0,25, 0,5, 1 e 2 mg L⁻¹ (0 ppm = utilizou-se água destilada);

Preparação das amostras:

- Cada amostra de fertilizante acondicionada na coluna de lixiviação que gerou uma solução final promovida pela solução TRIS. A alíquota do lixiviado foi adicionada à 10 mL de água destilada, acondicionando-as em novo frasco, com fator de diluição de 10:1 ou 101 vezes;
- Nestas amostras, adicionou-se 0,25 mL de ácido clorídrico 1:1 (HCl + água destilada), agitando-os;
- Em seguida, adicionou-se 0,5 mL de molibdato de amônio (100 g L⁻¹ ajustado a pH 7,0 com NaOH), agitando-os e, posteriormente, mantendo-os em descanso, por 5 a 10 minutos;
- Logo após este tempo, foi acrescentado 0,5 mL de ácido tartárico (200 g L⁻¹), seguido de agitação e descanso por 2 a 3 minutos;
- Por fim, foram acrescentados 0,7 mL do agente redutor (mantido no refrigerador), agitando novamente e, após 10 minutos, não permitindo exceder a 20 minutos, determinou-se a intensidade da cor por espectrofotometria (EATON et al., 1995), em comprimento de ondas de 650 ou 660 nm, utilizando o espectrofotômetro Brinkmann, modelo PC 910 (Brinkmann Instruments, Westbury, NY).

Preparo da solução do agente redutor:

A solução do “agente redutor” foi a solução preparada, conforme indicação abaixo, na qual foi utilizada na etapa de determinação anteriormente descrita.

- 1-Amino, 2-naftol-4-ácido sulfônico (0,8 g); sulfato de sódio (Na_2SO_3) (4,0 g), ambos dissolvidos em 50 mL de água destilada;
- Bissulfato de sódio (NaHSO_3) (50 g), dissolvido em 400 mL de água destilada;

Por fim, ambas as soluções foram misturadas e o volume aferido para 500 mL com água destilada.

Conversões a partir da leitura pelo colorímetro:

- $\text{Si (mg L}^{-1}\text{)} = \text{absorbância} \times \text{inclinação (valor obtido pela inclinação da curva do padrão)} \times 101 \text{ (diluição)}$
- $\text{Si (\%)} = \text{mg L}^{-1} \times (24 \text{ hr. volume}) / 1.000$
- $\text{Si (mg)} = \text{mg L}^{-1} \times \text{volume (L)}$

6.2.3 – Extração de silício por carbonato de sódio e nitrato de amônio

A extração do silício solúvel realizada através da solubilização dos fertilizantes silicatados em carbonato de sódio (Na_2CO_3) e nitrato de amônio (NH_4NO_3), com o nitrato de amônio sendo fonte de prótons, contribui, normalmente, para a formação do H_4SiO_4 em meio alcalino, potencializando a ação do Carbonato de sódio (PEREIRA et al., 2003).

Preparação das amostras:

- Pesou-se 0,1 g do fertilizante previamente seco e moído em frascos de polietileno de 100 mL com tampa. No caso dos fertilizantes líquidos, pesou-se diretamente 0,1 g do material;
- Adicionou-se 50 g da solução de Na_2CO_3 a 10 g L^{-1} ;
- Posteriormente, adicionou-se 50 g da solução de NH_4NO_3 a 16 g L^{-1} ;

- Logo após, foi agitada em mesa de agitação, a 60 rpm e por 1 hora;
- Em seguida, a solução permaneceu em repouso por 5 dias, em temperatura ambiente. O teor de silício contido no extrato foi determinado espectrofotometricamente pelo método azul, utilizando o molibdato de amônio para complexar o silício e o ácido tartárico para eliminar a influência do fósforo (KILMER, 1965).

6.2.4 – Extração de silício por ácido cítrico

A solução de ácido cítrico, a 5%, foi preparada dissolvendo-se 50,0 g do ácido, na forma cristalizada, em 1 L de água destilada. Posteriormente, foi transferido para um balão volumétrico de 1 L, no qual foi aferido o volume com água destilada.

Procedimento:

- Pesou-se 0,1 g do material fertilizante em tubos plásticos;
- Posteriormente, adicionou-se 100 mL da solução extratora de ácido cítrico;
- Em seguida, o extrato foi agitado por 1 hora em mesa agitadora. O teor de silício contido no extrato foi determinado colorimetricamente pelo método azul, utilizando o molibdato de amônio para complexar o silício e o ácido tartárico para eliminar a influência do fósforo (KILMER, 1965).

6.2.5 – Extração de silício por ácido clorídrico

A solução extratora de ácido clorídrico, a 0,5 N, foi preparada dissolvendo-se 18,23 g do ácido, na forma cristalizada (sólido), em água destilada. A dissolução foi feita em balão volumétrico de 1 L e o volume total do balão, aferido com água destilada.

Preparação das amostras:

- Pesou-se 0,1 g do material fertilizante em tubos ou copos plásticos de 250 mL;

- Posteriormente, foi adicionado 100 mL da solução extratora de ácido clorídrico;
- Em seguida, a solução foi agitada por 1 hora em mesa agitadora. O teor de silício contido no extrato foi determinado colorimetricamente pelo método azul, utilizando o molibdato de amônio para complexar o silício e o ácido tartárico para eliminar a influência do fósforo (KILMER, 1965).

6.2.6 – Extração de silício com citrato neutro de amônio

A solução padrão de citrato neutro de amônio (CNA) é utilizada na proporção de 1:9, sendo 1 de soluto para 9 de solvente. O preparo do soluto segue a partir da dissolução de 370 g de ácido cítrico cristalizado em 1,5 L de água destilada, com posterior adição de 345 mL da solução de hidróxido de amônio para ajuste de pH. O pH da solução extratora foi ajustado para 7,0 com o hidróxido de amônio, na proporção de 1:7, da mesma forma, 1 de soluto (hidróxido de amônio) para 7 de solvente (água destilada). Em balão volumétrico de 1 L, foram adicionados 100 mL dessa solução, aferindo-se o volume com água destilada.

Procedimento:

- Pesou-se 1,0 g do fertilizante, transferindo-o para erlenmeyer de 250 mL, ao qual foi adicionado 100 mL da solução extratora de CNA, aquecendo-a em placa aquecedora por 5 minutos, até estado de fervura;
- Em seguida, filtrou-se esta solução em papel de filtro, coletando o filtrado em balão de 250 mL. Lavou-se o copo e o filtro com água destilada, aferindo-se o volume final;
- Para a determinação do silício, foi preparada uma prova em branco e o teor de silício no extrato foi determinado colorimetricamente pelo método azul, utilizando o molibdato de amônio para complexar o silício e o ácido tartárico para eliminar a influência do fósforo (KILMER, 1965).

6.2.7 – Extração de silício em resina trocadora de cátions

Foi utilizada a resina trocadora de cátions (Amberlite IRC-50, pK 6.1), para extração de silício, de acordo com Pereira e outros (2003).

Preparação das amostras:

- Pesou-se 0,1 g do material fertilizante previamente seco e moído em frascos de polipropileno de 250 mL com tampa;
- Posteriormente, adicionou-se ao frasco contendo o material a ser analisado, 0,25 g da resina Amberlite H-fraco (IRC-50 pk 6,1);
- Em seguida, aferiu-se com 200 mL de água destilada, com posterior agitação à 100 rpm e em condição de temperatura ambiente;
- Por fim, após 4 dias (96 horas), foram determinados os teores de silício espectrofotometricamente pelo método azul, utilizando o molibdato (KILMER, 1965).

6.3 – Ensaio biológico

6.3.1 – Instalação do experimento

Para avaliar a capacidade de fornecimento de silício para as plantas, pelos fertilizantes considerados neste trabalho, foi instalado um experimento em ambiente controlado (casa-de-vegetação) com grama de golfe (*Poa trivialis*) cultivar Darkhorse, popularmente conhecida nos Estados Unidos como Rough blue grass. Foram semeadas 0,75 g de semente por vaso em vasos com 500 g de substrato. O substrato foi preparado com a mistura de 1:1 de areia e substrato preparado Metro-mix® serie 300 (Sun Gro horticulture distribution, Inc., Bellevue, WA). O substrato final recebeu 100 mL de Osmocote® (Scotts Co., Marysville, OH, USA) com liberação controlada de fertilizante, na formulação 14-14-14 (N, P₂O₅ e K₂O) por 10 galões de 20 L cada, da mistura do substrato. A análise do substrato final, utilizando o extrator ácido acético 0,5 mol L⁻¹ (KORNDÖRFER et al., 1999), garantiu teores inferiores a 10 mg dm⁻³ de Si no mesmo.

A concentração na proporção de 600 kg de silício, por hectare, foi obtida utilizando cada fertilizante silicatado (Tabela 1), sendo que os fertilizantes foram wolastonita (W-10), silicato de cálcio e magnésio (Excellerate[®] da Excell Minerals), sílica gel, silicato de cálcio do Canadá, 0-0-12+Si (N, P₂O₅, K₂O + silicato de potássio), K53[®], K120[®] (ambos silicato de potássio da Ineos Silicas) e AgSil[™] 25 (silicato de potássio da PQ Corporation). Os tratamentos foram adicionados no ato do acondicionamento do substrato aos vasos, juntamente com a semeadura, com exceção aos adubos líquidos.

Para os fertilizantes silicatados na forma líquida, foram adicionados aos vasos 100 kg ha⁻¹ de Si por dia, em uma sequência diária, até atingir o sexto dia, com somatório de 600 kg ha⁻¹ de Si, atingindo assim os mesmos valores de todos os tratamentos. A justificativa para se aplicar os fertilizantes silicatados líquidos, de forma parcelada, foi pelo fato da alta solubilidade e principalmente pela alta concentração do produto, assim evitar-se-iam possíveis perdas por lixiviação, antes mesmo que o produto fosse absorvido pelas plantas, uma vez que o ciclo da grama é relativamente curto.

Portanto, os tratamentos compreenderam uma dose de silício e oito fontes de fertilizantes silicatado com quatro repetições, cujo delineamento foi inteiramente casualizado.

A grama foi desenvolvida em ambiente protegido, mantendo-se irrigada constantemente, de acordo com a capacidade de campo do substrato, mantendo-se próximo aos 80% de água, permitindo assim um bom ambiente de fornecimento de nutrientes para as plantas. Semanalmente, era feita uma desinsetização do ambiente com aplicação de uma Deltametrina (inseticida do grupo dos piretróides). Não foi detectada a presença de insetos e nem tão pouco de agentes patogênicos no decorrer dos experimentos.

6.3.2 – Coleta do experimento biológico

O ciclo do experimento na casa-de-vegetação foi de 29 dias, decorridos entre emergência das plantas e a coleta, a qual foi realizada com cortes rente à superfície do substrato e devidamente acondicionadas em embalagens de papel para secagem. Destas amostras, foi obtida a massa fresca e, posteriormente, esta foi levada à estufa de

circulação forçada, a 65°C, até se atingir peso constante. O material seco foi moído em moinho tipo Willey, atingindo ponto de pó seco. Foi coletado também o substrato para análise de pH, K, Ca, Mg e Si.

As médias das variáveis testadas foram submetidas ao teste de análise de variância, posteriormente, ao teste de Tukey, a 5 % de probabilidade.

6.3.3 - Análises de tecido vegetal

6.3.3.1 – Análise de cálcio, magnésio e potássio

A análise do tecido foliar foi realizada através da digestão via úmida, utilizando extrato nitro-perclórico, e a determinação do Ca, Mg e K foi realizada por absorção atômica, segundo metodologia descrita por Silva (2009).

6.3.3.2 – Análise de silício na planta

O procedimento de análise de silício na planta foi feito pela oxidação da matéria orgânica, eliminando o carbono do tecido vegetal pelo uso da água oxigenada (H₂O₂), sendo esta fase considerada como fase da “digestão”. Utilizou-se o hidróxido de sódio, adicionado à solução digestora, com a finalidade de melhorar a eficiência oxidante e aumentar o pH da solução, visando manter o silício do tecido vegetal em solução (ELLIOTT; SNYDER, 1991).

A determinação do silício foi realizada por espectrofotômetro. Para eliminar a interferência do fósforo na solução, foi utilizado o ácido oxálico. A determinação do silício seguiu a metodologia descrita por Elliott e Snyder (1991).

6.3.3.3 – Análises do substrato

Análises de cálcio, magnésio e potássio no substrato

As amostras dos substratos foram identificadas e, posteriormente, espalhadas sobre uma folha de papel em uma bancada, onde foi feito o destorroamento manual. Efetuou-se uma completa secagem da amostra ao ar ambiente ventilado, e em estufa com circulação forçada a 40° C. As amostras foram peneiradas com malha de 2 mm, onde a parte retida na peneira foi descartada, sendo a amostra passante pela malha considerada terra fina seca ao ar (TFSA). Em seguida, esta foi armazenada em recipiente apropriado e identificado. As análises de pH, potássio, cálcio e magnésio no solo foram todas realizadas segundo metodologia descrita por Silva (2009).

Análise de silício no substrato

O silício no solo foi determinado por espectrofotometria, após extração do nutriente no substrato com um sal. O extrator cloreto de cálcio a 0,01 mol L⁻¹ é um sal que tem a capacidade de extrair o Si “disponível” para as plantas que se encontram principalmente na solução do solo, extraindo as formas de silício pouco polimerizadas (KILMER, 1965; WEAVER, 1968 apud KORNDÖRFER et al., 2004).

Os substratos foram previamente secos em estufa, com sistema de circulação forçada a 45°C, até atingirem peso constante. Após secos, as amostras foram passadas em peneiras para homogeneização.

Extração:

- A extração do Si foi feita com uma solução de cloreto de cálcio 0,01 mol L⁻¹. Pesou-se 10 g de solo e colocou-se em 100 mL da solução extratora, em frasco plástico (150 mL);
- Posteriormente, agitou-se em agitador horizontal a 50 rpm e por 1 hora;
- Após esta etapa, aguardou-se decantar por 15 minutos e filtrou-se a suspensão;
- Por fim, manteve-se em repouso por 12 horas.

Determinação

- Para a determinação da concentração de silício, pipetou-se uma alíquota de 10 mL do extrato (filtrado/decantado) de cada amostra e colocou-se em Becker de plástico de 50 mL.

Curva padrão (0, 0,4, 1,0, e 2 mg L⁻¹ de Si)

- A quantificação de silício foi realizada com base na curva padrão. Para isso, pipetou-se 0, 2, 5 e 10 mL da solução padrão de 20 mg L⁻¹ de Si e colocou-se em balões de 100 mL, aferindo o volume dos balões com água destilada;
- Em seguida, pipetou-se uma alíquota de 10 mL de cada padrão e colocou-se em frascos de polietileno de 50 mL;
- Continuadamente, adicionou-se aos recipientes, tanto dos padrões, quanto das amostras, 1 mL da solução sulfo-molibdica.
- Decorridos 10 minutos, acrescentou-se 2 mL da solução de ácido tartárico 200 g L⁻¹ (utilizado para complexar o P da solução).
- Por fim, após 5 minutos, acrescentou-se 10 mL da solução de ácido ascórbico (neste momento, a redução do Si transforma o complexo silício-molibdato de coloração amarela para a cor azul). Após 1 hora, foi feita a leitura em Espectrofotômetro UV-Visível, no comprimento de onda de 660 nm.

6.4 – Correlações

A base para o cálculo da definição dos tratamentos foi em função do teor total de silício, ou seja, 600 kg ha⁻¹ de silício, baseados no método do silício total (HCl + HF) para cada fonte. Sendo assim, os valores estimados de silício, fornecido por cada fonte baseado em cada extrator, pode ser observado na Tabela 2.

Tabela 2 – Teores de Si total no fertilizante, quantidades aplicadas de cada fertilizante referente ao teor total e quantidades estimadas extraídas por cada método.

Fontes	Si total	Dose da fonte aplicada	Dose de Si aplicado	Concentração estimada por cada um dos métodos					
				Resina	Na ₂ CO ₃ + NH ₄ NO ₃	Ácido cítrico	HCl (0,5 N)	CNA	Coluna de lixiviação
				-----kg ha ⁻¹ de Si-----					
%		kg ha ⁻¹							
Wollast.	21,4	2.804	600	98,1	100,9	30,8	171,0	44,9	2,8
Escória	13,6	4.412	600	48,5	22,1	136,8	542,7	30,9	0,0
MgSiO ₃	25,4	2.362	600	2,4	2,4	2,4	2,4	4,7	0,0
Excell.	11,3	5.310	600	223,0	116,8	281,4	557,6	53,1	5,3
Silicagel	36,1	1.662	600	5,0	96,4	5,0	6,6	21,6	1,7
CaSiO (C)	30,8	1.948	600	0,0	1,9	1,9	0,0	1,9	1,8
0-0-12+Si	3,6	16.667	600	516,7	566,7	566,7	550,0	266,7	16,7
K53	11,2	5.357	600	525,0	396,4	433,9	273,2	69,6	5,4
K120	14,1	4.255	600	561,7	327,6	591,4	506,3	80,8	4,3
AgSil TM 25	10,5	5.714	600	542,8	434,3	417,1	262,8	74,3	5,7

■ Fertilizante sólido
 ■ Fertilizante líquido

A Tabela 2 representa, na primeira coluna, os valores de silício total, extraído pelo método de HCl + HF, e a segunda coluna representa a quantidade de produto em kg ha⁻¹ necessária para atender a dose de 600 kg ha⁻¹ de silício para cada fonte, que no caso é a concentração desejada para todos os fertilizantes. Seguindo-se o mesmo raciocínio, os valores obtidos na Tabela 2, para os outros extratores, como por exemplo, 98,1kg ha⁻¹ de silício, para o método da resina, significa 3,5% de silício solúvel (Tabela 4) para a Wollastonita, e assim seguem para todos os outros extratores. A concentração no substrato de 600 kg ha⁻¹ é recomendada para esta espécie de grama, e segue indicação de trabalhos citados na literatura, de acordo com Brecht e outros (2004) e Datnoff e outros (2005).

6.4.1 – Estudos de correlações dos métodos

Os estudos de correlações foram realizados a partir dos valores de silício extraído de cada fonte em g kg⁻¹ (eixo das abcissas - "x") versus o silício recuperado pela planta em mg vaso⁻¹ (eixo das ordenadas "y"). O silício determinado (eixo x) foi obtido pela extração de silício por cada extrator. Quanto aos valores de silício

acumulado (eixo y), os mesmos foram obtidos pelos valores em percentuais de silício na parte aérea das plantas e, posteriormente, multiplicados pelos pesos de matéria seca das plantas de grama expostas aos fertilizantes. Por fim, estes valores foram submetidos, primeiramente, ao teste de análise de variância para identificação do grau de significância de cada método e, posteriormente, foram submetidos ao teste de correlação simples entre variáveis, o qual foram geridos os valores dos coeficientes de correlação (r) entre as variáveis testadas. As significâncias das correlações foram devidamente representadas nos gráficos, pelo coeficiente de correlação e com a devida simbologia (* e **). Para as correlações não significativas, foram representadas apenas o coeficiente de correlação indicando a não significância pela simbologia (ns). O programa utilizado para tais análises foi o ASSISTAT, versão 7.5 beta (2008).

7 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1 – Extração de silício pelos métodos propostos

Com objetivo de avaliar a eficácia de cada extrator, foi feita a média entre os valores obtidos para cada fertilizante silicatado. Assim, observou-se que a maior eficácia para a extração de silício foi obtida pelo extrator de silício total (HCl + HF), diferenciando-se de todos os outros extratores (Tabela 3). Essa maior capacidade de extração pode ser explicada por se tratar de dois ácidos fortes e justifica o fato de outro extrator qualquer não poder exceder os valores obtidos por este extrator para se estimar o teor de silício solúvel contido nos fertilizantes.

A dificuldade de solubilização dos silicatos varia de material para material. Na presença da água, o silicato de magnésio demonstra ter comportamento hidrofóbico e como o material está na forma de pó, o mesmo formou agregados, mantendo-se impermeável e insolúvel, conseqüentemente, com reduzido grau de hidratação. O silicato de magnésio ainda ofereceu resistência de solubilização a todos os extratores a que fora submetido, sendo que nem mesmo o ácido clorídrico (HCl), que é um ácido forte, foi capaz de solubilizá-lo, apenas o ácido fluorídrico (HF) foi quem demonstrou alto potencial de solubilização do silicato de magnésio. Os extratores HCl + HF são considerados ácidos fortes e com grande potencial de dissolução dos materiais submetidos ao teste, permitindo a liberação total do silício (FOX et al., 1969).

Tabela 3 – Teor médio de silício nos fertilizantes silicatados, extraído pelos diferentes métodos.

Extratores	Si extraído
	%
Si total (HCl + HF)	17,8 a
HCl (0,5 M)	5,4 b
Resina	4,5 b
Ácido cítrico (50 g dm ⁻³)	4,3 b
Na ₂ CO ₃ + NH ₄ NO ₃	3,8 b
CNA (20 g dm ⁻³)	1,5 c
	mg dm ⁻³
Coluna de lixiviação	36,2

* Médias seguidas por letras distintas, diferem entre si, pelo teste de Fishers LSD (P≤0.05). Dados transformados anterior à análise por arco seno.

A coluna de lixiviação não foi incluída na comparação das médias porque a unidade utilizada foi diferente das demais (mg dm⁻³), o que faz com que os valores se tornem diferenciados, perdendo assim parâmetros para comparação direta. As mesmas dificuldades de comparação estatística entre a coluna de lixiviação e outros métodos propostos foram encontrada por Pereira e outros (2003), trabalhando com os extratores à base de H₂O, HCl, ácido cítrico, resina, Carbonato de sódio e Carbonato de sódio e nitrato de amônio.

Se convertermos os valores de mg dm⁻³ para percentual, equivalendo-se aos outros valores de extratores que originalmente estão em percentual, obteríamos valores muito baixos. Por exemplo, para transformarmos os valores de mg dm⁻³ ou mg L⁻¹ para valores percentuais, no caso da coluna de lixiviação, utilizaríamos a seguinte fórmula: Si (%) = mg dm⁻³ x (24 horas (volume passante)) / 1.000. Se tomarmos como exemplo a média de silício extraída entre todas as fontes, de acordo com a Tabela 3, que seria de 36,2 mg dm⁻³, e considerarmos um volume passante em 24 hs. de aproximadamente 2,16 litros (aproximadamente 1,5 gotas por minuto), obteríamos um valor aproximado de 0,078% de silício extraído pela coluna de lixiviação, sendo relativamente baixo em relação aos outros extratores, representando um poder de extração cerca de 20 vezes menor do que a média do segundo menor extrator, que, segundo a Tabela 3, foi o CNA com 1,5% de silício extraído.

Quando cada fertilizante silicatado foi observado, na sua capacidade de disponibilizar silício pelo método de coluna de lixiviação, notou-se que o silicato de cálcio (Wollastonita) apresentou valores de 48,3 mg dm⁻³ (Tabela 4). Este valor foi

equivalente aos obtidos por Pereira e outros (2003) e Snyder e outros (2005), os quais, trabalhando com qualificação de fontes de Si para adubação silicatada, obtiveram valores na ordem de 45 a 50 mg dm⁻³ de silício.

Segundo Snyder e outros (2005), o silicato de magnésio foi a fonte cujo extrator de coluna de lixiviação menos extraiu silício, comportando-se assim como uma fonte de baixa solubilidade. Dentro do mesmo contexto, ainda em se tratando de coluna de lixiviação, outro aspecto relevante é que a quantidade de material fertilizante, analisada perante tal método, é a maior entre todos os métodos, sendo utilizado 3,0 g do material fertilizante, devidamente moído. Enquanto que para o extrator de CNA são utilizados 1,0 g e para todos os demais são utilizados apenas 0,1 g.

Na Tabela 4, encontram-se os valores de cada fonte de fertilizante com seus respectivos índices de extração de silício pelos diferentes métodos. Os valores obtidos pelo extrator de silício total são os maiores valores de extração. Estes valores obtidos de silício total por cada fonte corroboram com os valores estimados pelos pesos moleculares, segundo a Tabela 1, de acordo com os valores fornecidos pelos fabricantes dos fertilizantes.

Tabela 4 – Teor de silício extraído por cada método e a porcentagem em relação ao teor total.

FONTES	Si total (HCl+HF)	Resina	Na ₂ CO ₃ + NH ₄ NO ₃	Ácido citríco	HCl	CNA	Coluna de lixiviação
mg dm ⁻³							
Wollastonita	21,4	3,5 (17)	3,6 (17)	1,1 (5)	6,1 (28)	1,6 (8)	48,3
Escória	13,6	1,1 (8)	0,5 (4)	3,1 (23)	12,3(91)	0,7 (6)	18,8
MgSiO ₃	25,4	0,1 (0)	0,1 (0)	0,1 (1)	0,1 (0)	0,2 (1)	2,3
Excellerator	11,3	4,2 (37)	2,2 (19)	5,3 (47)	10,5(93)	1,0 (9)	44,4
Silicagel	36,1	0,3 (1)	5,8 (16)	0,3 (1)	0,4 (1)	1,3 (4)	56,4
CaSiO ₃ (C)	30,8	0,0 (0)	0,1 (0)	0,1 (0)	0,0 (0)	0,1 (0)	62,7
0-0-12+Si	3,6	3,1 (86)	3,4 (94)	3,4 (94)	3,3 (92)	1,6 (44)	49,6
K53	11,2	9,8 (88)	7,4 (66)	8,1 (73)	5,1 (46)	1,3 (12)	48,3
K120	14,1	13,2(93)	7,7 (55)	13,9(99)	11,9(84)	1,9 (13)	50,7
AgSil™25	10,5	9,5 (91)	7,6 (72)	7,3 (69)	4,6 (44)	1,3 (12)	50,5

Valores entre parêntesis representam o percentual de silício extraído em relação ao silício total.

■ Fertilizante sólido
■ Fertilizante líquido

De acordo com a Tabela 4, os valores destacados em parêntesis significam o percentual de silício recuperado pelo respectivo extrator em relação ao extrator de silício total, ou seja, e.g. a resina em Wollastonita foi capaz de extrair 3,5% de silício, o que corresponde a 17% (valor destacado na Tabela 4 em parêntesis) do silício extraído pelo extrator de silício total, que extraiu 21,4% de silício.

Esses valores destacados entre parêntesis podem ser considerados como teor de silício recuperado (silício solúvel ou disponível) em relação ao silício total. De acordo com a Tabela 4, entre os fertilizantes sólidos, o maior valor de recuperação de silício entre as fontes e extratores, não excede a 47%, com apenas duas exceções para a escória e o Excellerator, ambos em HCl, que é um extrator relativamente forte em relação aos outros extratores em estudo. A fonte Excellerator foi a que mais obteve silício disponível pelos métodos, sendo capaz de liberar mais silício que a Wollastonita, mesmo contendo praticamente metade do valor de silício total em comparação com a Wollastonita. Da mesma forma, pode-se observar que o maior valor de silício total é para a sílicagel, com 36,1% de silício, porém com baixos valores de extração pelos outros métodos. Isso descaracteriza a relação de quantidade e qualidade ou disponibilidade entre os fertilizantes silicatados.

A Wollastonita e o silicato de magnésio ($MgSiO_3$) são considerados como testemunha positiva e negativa, respectivamente, sendo que esta última é consequência de seu baixo poder de dissolução com outros extratores. Percebe-se o mesmo comportamento do silicato de magnésio para o silicato de cálcio canadense ($CaSiO_3$ (C)) com baixa disponibilidade de silício recuperado ou solúvel. Segundo o compêndio de química, o único solvente para o silicato de magnésio é o ácido fluorídrico (HF), ácido este incluso apenas na metodologia do silício total, juntamente com o ácido clorídrico, ambos ácidos fortes (HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS..., 1985).

Quanto aos fertilizantes líquidos, a taxa de recuperação de silício disponível apresenta valores maiores na média geral. Ao contrário dos fertilizantes sólidos, para os fertilizantes líquidos, a recuperação de silício atinge valores acima de 50%. Nota-se que entre os extratores de resina, carbonato de sódio e nitrato de amônio e ácido cítrico, ocorrem variações da taxa de recuperação de silício para os fertilizantes líquidos, entre 55 até 99%. Isso demonstra alto poder de dissociação dos fertilizantes líquidos com relação à liberação de silício, aproximando, acentuadamente, os valores obtidos por essas extrações, dos valores obtidos pelo método de silício total. Apenas o extrator CNA

não apresentou eficiência em extrair silício disponível das fontes de fertilizantes líquidos. Esses resultados inferem uma superioridade das fontes de silício líquidas em relação às fontes sólidas, no que diz respeito ao teor total de silício solúvel. E ainda, sugere-se que o CNA seja o extrator com menor poder de extração de silício, independente do estado físico das fontes testadas, com exceção à coluna de lixiviação, que extraiu silício em mg dm^{-3} .

7.2 – Caracterização química do substrato

Os resultados das análises químicas, apresentados na Tabela 5, demonstram que o substrato apresentava nutrientes favoráveis para o cultivo, de acordo com os teores mínimos desejados, para o perfeito desenvolvimento da cultura da grama (RIBEIRO et al., 1999).

Tabela 5 – Análise química do solo para pH em CaCl_2 , potássio, cálcio, magnésio trocáveis e silício disponível, ao final do experimento.

Fertilizantes	pH (CaCl_2)	Si	K	Ca	Mg
Controle	6,0	11 c	76 b	562 bc	229 bcd
Wolastonita	6,5	16 c	65 b	796 a	252 bcd
Escória	6,1	187 a	93 b	692 b	349 ab
Silicato de Mg	5,8	13 c	69 b	535 bc	236 cd
Excellerator	6,8	77 b	72 b	877 a	384 a
Silica gel	5,6	13 c	74 b	437 bc	207 cd
CaSiO_3^{**}	5,5	11 c	78 b	486 bc	230 cd
0-0-12+Si *	6,6	14 c	465 a	601 bc	297 abc
K53 *	6,0	11 c	128 b	462 bc	215 cd
K120 *	6,0	13 c	163 b	492 c	237 d
AgSil TM 25 *	6,0	14 c	135 b	466 c	225 d
C.V. (%)		14,6	30,2	11,8	12,1
DMS		12,23	113,63	174,96	87,93

* Fertilizantes líquidos

** Material oriundo do Canadá.

Os diferentes fertilizantes silicatados não influenciaram o pH do solo, podendo-se observar que, para todos substratos, os níveis de pH apresentados podem ser considerados adequados para o desenvolvimento das plantas (RAIJ, 1991).

Com relação à concentração de potássio, pode-se observar, diante da Tabela 5, que o fertilizante 00-00-12 + Si, fertilizante líquido à base de silicato de potássio, possui elevado valor de potássio no solo, considerando que o valor do nível adequado de potássio no solo seria de 71 a 120 mg dm⁻³ (RIBEIRO et al., 1999). Este foi o fertilizante mais eficiente em fornecer potássio, como mostra a tabela 5. Embora, no substrato de todos os outros fertilizantes foram encontrados valores de potássio considerado “bom” no solo, segundo Ribeiro e outros (1999), até mesmo para a testemunha, indicando que não houve influência negativa nos resultados até então obtidos, por uma possível influência negativa de deficiência de potássio no solo.

Os maiores valores obtidos de cálcio no substrato foram com a aplicação das fontes Excellerator e Wolastonita, cuja composição química de ambos é silicato de cálcio, como mostra a Tabela 5. Todas as outras fontes foram inferiores quanto ao fornecimento de cálcio, pois com exceção à escória e ao CaSiO₃ oriundo do Canadá, todas as outras fontes não possuem, em sua composição química, o cálcio. Da mesma forma que ocorreu com o potássio, mesmo os menores valores de cálcio obtidos nos substratos atendem as necessidades mínimas requeridas para o desenvolvimento das plantas, de acordo com Ribeiro e outros (1999).

Para o magnésio no solo, a maior concentração obtida foi fornecida pelo fertilizante Excellerator (silicato de cálcio e magnésio) (Tabela 5). Na outra extremidade, o menor valor de magnésio obtido foi pelos fertilizantes K120 e AgSilTM25, pois ambos não possuem magnésio em suas composições, tendo como base química o silicato de potássio. De qualquer maneira, essa diferença, neste contexto, não causa interferência no seu resultado final, pois mesmo na menor quantidade de magnésio obtido no solo, 225 mg dm⁻³, equivale à 1.125 cmol_c dm⁻³, que segundo Ribeiro e outros (1999), é absolutamente suficiente para suprir as plantas de magnésio. Isso foi possível devido ao suprimento inicial de calcário dolomítico ao substrato utilizado no experimento.

Quanto ao teor de silício contido nos substratos ao final do experimento, é possível distinguir o comportamento diferenciado na liberação do nutriente, entre os fertilizantes em questão. Observou-se que a maior quantidade de silício obtida no substrato foi fornecida pela escória, com 187 mg dm⁻³ de Si (Tabela 5).

O Excellerator foi a segunda fonte mais eficiente na liberação de silício para o substrato, com valores altos do nutriente liberado ao solo, no final do experimento (Tabela 5), e ainda com alto valor de absorção de silício pelas plantas (Tabela 7), se

comparado às fontes cuja base química são silicato de potássio, caracterizando desta forma, como fonte de liberação lenta de silício, porém eficiente. Isto se deve ao fato de, além de liberar o nutriente para a planta a curto prazo, ainda mantém o elemento no solo, em níveis relativamente altos, 77 mg dm^{-3} (Tabela 5). Estas concentrações de silício se mostram adequadas ao desenvolvimento vegetal, pois segundo Korndörfer e outros (1999), em pesquisa com arroz, consideraram que o nível crítico de silício no solo, para que a produção de arroz atingisse 90% da produção máxima, foi de $9,8 \text{ mg dm}^{-3}$.

A exceção foi o silicato de magnésio, que não apresentou silício no solo, de acordo com a Tabela 5 e também não diferiu da testemunha no fornecimento de silício para as plantas. Portanto, qualifica-se como fonte de baixa eficiência no fornecimento de silício para as plantas.

7.3 – Estado nutricional das plantas

Os fertilizantes silicatados possuem, além do silício, cálcio, magnésio e potássio. Averiguando o estado nutricional referente a cada uma das amostras vegetais, pode-se observar que as condições mínimas estabelecidas para o desenvolvimento normal das plantas foram obtidas independente do fertilizante testado (Tabela 6). Segundo Sartain (1981), os níveis adequados de cálcio, magnésio e potássio na parte aérea da grama de golfe (*turfgrass*) são da ordem de 5 a 13, 1 a 5 e 10 a 30 g kg^{-1} de cálcio, magnésio e potássio, respectivamente.

Tabela 6 – Teores de cálcio, magnésio e potássio na parte aérea da grama (*Poa trivialis*), coletados 29 dias após a emergência das plantas.

Tratamentos	Ca	Mg	K
	----- g kg ⁻¹ -----		
Controle	6,7 a	4,2 a	37,9 b
Wollastonita	6,8 a	3,5 bcd	34,6 b
Escória	6,0 ab	3,5 bcd	37,4 b
Silicato de Mg	5,7 b	3,4 bcd	38,1 b
Excellerator	6,3 ab	3,8 abc	36,5 b
Silica gel	5,5 b	3,7 abc	39,5 ab
CaSiO ₃ **	5,8 b	3,9 ab	37,9 b
0-0-12+Si *	3,8 cd	3,3 cd	45,8 a
K53 *	4,6 c	3,3 cd	39,4 ab
K120 *	3,9 cd	3,0 d	39,0 ab
AgSil™ 25 *	3,4 d	3,4 bcd	36,3 b
C.V. (%)	6,86	6,76	7,31
DMS	0,89	0,58	6,9

* Fertilizantes líquidos

** Material oriundo do Canadá.

Valores seguidos por letras distintas diferem entre si, pelo teste de Tukey (P<0.05).

A aplicação de fertilizantes silicatados com a base potássica acarretou em uma diminuição do cálcio absorvido, como mostra a Tabela 6. Isso pode ocorrer, pois como se trata de bases (cátions), quando se eleva os teores de potássio no substrato, pode haver decréscimo de cálcio absorvido pela planta. Similarmente, a adubação com potássio aumenta a absorção do mesmo, diminuindo as absorções de cálcio e até de magnésio (TROEH; THOMPSON, 2007). Outro fato a ser mencionado é que a competição entre diferentes cátions, tais como o K⁺ e o Ca²⁺, resulta do número de cargas positivas necessárias para balancear o número de cargas absorvidas pela planta. Assim, quanto mais abundante for um cátion, mais intensa será a competição e maior será sua participação sobre as cargas absorvidas (TROEH; THOMPSON, 2007).

Analisando-se a eficiência dos fertilizantes silicatados para o fornecimento de silício para as plantas, nota-se que o controle apresentou os menores valores para todas as variáveis avaliadas, desde a quantidade de matéria, teor de silício na matéria seca, até o silício acumulado (Tabela 7). Outros fertilizantes apresentaram resultado semelhante ao do controle, como foi o caso do silicato de magnésio e o silicato de cálcio oriundo do Canadá, indicando uma baixa solubilidade e, conseqüentemente, baixa disponibilidade do silício para as plantas. Desta forma, o silicato de magnésio e silicato de cálcio

originário do Canadá podem ser considerados como de menor eficiência no fornecimento de silício para as plantas.

Tabela 7 – Teor de silício na parte aérea de grama (*Poa trivialis*), obtido pela aplicação de 600 kg ha⁻¹ de Si.

Tratamentos	Matéria seca	Teor de Si na matéria seca	Si acumulado
	g vaso ⁻¹	g kg ⁻¹	mg ha ⁻¹
Controle	1,88 b	5,8 b	10,75 e
Wollastonita	2,80 ab	11,3 a	31,27 ab
Escória	2,01 b	9,3 a	18,37 cde
Silicato de Mg	2,55 ab	5,4 b	13,73 de
Excellerator	2,50 ab	10,7 a	26,25 abc
Silica gel	2,28 ab	9,8 a	22,19 bcd
CaSiO ₃ **	2,75 ab	4,8 b	13,05 de
0-0-12+Si *	2,26 ab	12,2 a	27,55 abc
K53 *	3,22 a	11,1 a	35,53 a
K120 *	2,45 ab	12,3 a	30,03 ab
AgSil TM 25 *	2,94 ab	12,4 a	35,88 a
C.V. (%)	18,56	14,9	18,24
DMS	1,14	3,48	10,72

* Fertilizantes líquidos

** Material oriundo do Canadá.

Valores na coluna seguidos por letras distintas, diferem entre si, pelo teste de Tukey (P<0.05).

Ainda de acordo com a Tabela 7, é possível notar que o K53, que é um silicato de potássio, foi o que apresentou melhor desempenho para todas as variáveis estudadas, certamente pela solubilidade do produto, corroborando com a afirmativa de alguns autores que trabalharam com silicato de potássio, pelo mesmo ser totalmente solúvel (BUCK et al., 2008; KANTO et al., 2004).

Outra fonte que obteve resultado satisfatório, próximo até o K53, foi o K120, que também é um silicato de potássio, apresentando resultado semelhante a Wollastonita. Esse resultado é positivo para a Wollastonita, pois, como citado em outras oportunidades, o silicato de potássio é solúvel e a Wollastonita não possui a mesma solubilidade, até mesmo por ser um silicato de cálcio e, portanto, não solúvel em água.

Quanto ao teor de silício na matéria seca, apenas o silicato de magnésio e o silicato de cálcio canadense não responderam à absorção do elemento na parte aérea, igualando-se ao controle que não continha silício no substrato. Assim, todas as outras fontes apresentaram condições de fornecerem silício para as plantas.

7.4 – Correlações entre os fertilizantes silicatados sólido e líquido e o silício acumulado nas plantas

A correlação (r) entre os valores de silício extraído em todos os fertilizantes, considerando que cada ponto inserido no gráfico representa a média dos valores obtidos pela absorção de silício, a partir de cada fertilizante, variou de 0,45 a 0,82 (Figura 6).

Os valores de correlação obtidos pelos métodos de extração em Carbonato de sódio e nitrato de amônio e resina de 0,77 e 0,82, respectivamente, podem ser considerados bons, pois quanto mais próximo de 1,0, mais apropriado será o método proposto para avaliar a quantidade de silício extraído, relacionado ao que a planta é capaz de absorver.

Quanto aos métodos: silício total, coluna de lixiviação, ácido clorídrico e citrato neutro de amônio, todos mantiveram-se em um patamar de correlação semelhantes, de 0,47, 0,46, 0,47 e 0,45, respectivamente. Esses valores indicam que, para as fontes sólidas e líquidas analisadas conjuntamente, podem ser apresentados pontos no gráfico contraditórios entre o silício solúvel (fertilizantes) e o silício absorvido (planta) (Figura 6).

A concentração de silício aplicada no substrato foi de 600 kg ha^{-1} , e foi obtida pelos fertilizantes silicatados anteriormente analisados pelo método do silício total. Isso fez com que, para todos os fertilizantes, a quantidade extraída fosse equidistante quanto ao acúmulo de silício pelas plantas (Figura 6).

O método da coluna de lixiviação foi o menos eficiente na extração de silício dos fertilizantes testados. E ainda, apresentou um valor baixo de correlação (Figura 6). Certamente isso se deve à baixa solubilização dos fertilizantes, na solução de hidroximetil aminometano ($\text{CH}_4\text{H}_{11}\text{NO}_3$) pH 7,0. Já o método de extração de silício pelo Carbonato de sódio e nitrato de amônio com um coeficiente de correlação 0,77, pode classificá-lo como sendo promissor para o estudo da solubilidade e diferentes fertilizantes silicatados. Resultados semelhantes foram obtidos por Pereira e outros (2003), equivalendo-se o valor da correlação entre o Si fornecido e o Si recuperado, a um coeficiente de correlação de 0,70, próximo dos valores obtidos no presente estudo. Comportamento semelhante a este extrator foi obtido pelo extrator ácido cítrico, com correlação na ordem de 0,72.

Para os extratores HCl e CNA, os valores de correlações foram semelhantes, 0,47 e 0,45, respectivamente, valores estes baixos e, conseqüentemente, com pouca

confiabilidade nas correlações (Figura 6). Basicamente, o HCl 0,5 M é conhecido como um possível extrator de silício, haja vista que é um ácido forte, o que foi suficiente para extrair mais silício em comparação com o CNA, que é composto por ácido cítrico, água destilada e nitrato de amônio, comportando-se como um extrator fraco.

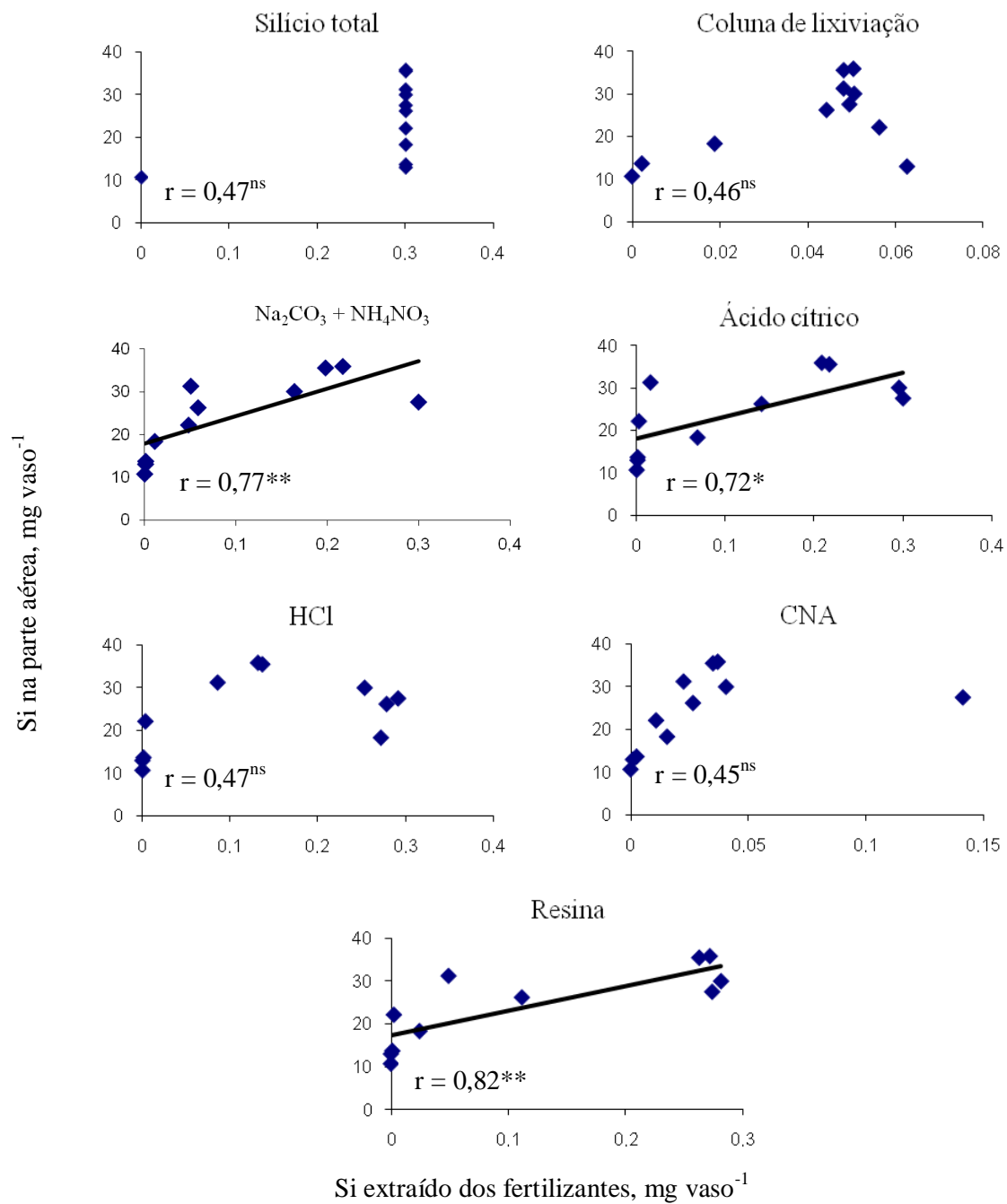


Figura 6 – Correlação entre o Si acumulado na parte aérea das plantas e o Si extraído pelos diferentes métodos, considerando os fertilizantes silicatados sólidos e líquidos.

^{ns}, *, ** = Não significvativo, significativo, a 1 e 5%, respectivamente.

Dentre os métodos estudados, analisando-se conjuntamente, constata-se que a melhor correlação foi para o extrator resina, apresentando uma correlação de 0,82, o mais próximo de 1,0 entre todos os extratores propostos nesta fase. Kato e Owa (1997), trabalhando com a resina (Amberlite IRC-50) para extração de silício, obtiveram valores de correlação que apresentaram-se como as melhores correlações entre o silício contido no fertilizante e o silício disponível no solo e o absorvido pelas plantas. Estes resultados foram confirmados por estudo realizado por Pereira e outros (2003), o qual comparou vários métodos de extração e os testou contra 12 diferentes fontes de silício e também encontrou uma alta correlação com o teor de silício no arroz, quando utilizou o método da resina.

7.5 – Correlações entre os fertilizantes silicatados sólido e o silício acumulado nas plantas

Os valores de correlação (r) estimados para cada extrator, restringindo-se aos fertilizantes silicatados sólidos testados neste experimento em relação ao silício acumulado pelas plantas, variaram de 0,36 a 0,96. Embora, nesta situação de se considerar os fertilizantes sólidos, tenha-se aumentado a variação entre os valores do fator “ r ”, pode-se notar valores mais próximos de 1,0 em relação à situação anterior, em que se considerou todos os fertilizantes. Isso, conseqüentemente, gera indícios de que a forma de analisar, separando as fontes por características físicas, pode melhorar o ajuste dos métodos.

No caso de fertilizantes sólidos, valores de correlações, como os obtidos em Carbonato de sódio e nitrato de amônio e CNA de 0,96 e 0,84, respectivamente, são considerados altos, porém, com valores mais satisfatórios para o Carbonato de sódio e nitrato de amônio, haja vista que o valor é próximo de 1,0, evidenciando assim uma consistência entre o que os fertilizantes silicatados são capazes de fornecer ao solo e o que as plantas são capazes de absorver.

Quanto aos métodos: silício total, coluna de lixiviação, ácido cítrico e ácido clorídrico, todos mantiveram-se em um patamar de correlação próximas, de 0,50, 0,35, 0,46 e 0,45, respectivamente. Esses valores indicam que, para as fontes sólidas analisadas, não está havendo regularidade entre o silício fornecido pelos fertilizantes e o

silício absorvido pelas plantas, o que de fato pode ser notado nos gráficos destes métodos de extração (Figura 7).

O método de extração de silício total, considerado referência, por não haver outro método mais eficaz até o momento, apresentou baixo grau de correlação, mesmo trabalhando apenas com as fontes sólidas, o que de fato era esperado, pois a análise do total não representa o que é disponível. Portanto, comprovando que os valores determinados pelo uso desse extrator não são correlatos com o que as plantas são capazes de absorver, corroborando com os dados obtidos no item 7.1, analisando as fontes sólidas juntamente com as fontes líquidas.

Quanto ao método da coluna de lixiviação, foi o que menos extraiu silício dos fertilizantes sólidos. Mesmo esse método sendo específico para fontes de fertilizantes sólidos, por haver em seu procedimento a necessidade de adicionar junto ao fertilizante e no interior da coluna um polímero em pó de média densidade, ainda assim, se manteve extraindo pouco silício, repetindo valores de baixa correlação, na ordem de 0,35, caracterizando-se como o menor valor de correlação obtido nesta etapa do experimento.

Destaque para o valor de correlação obtido pelo extrator Carbonato de sódio e nitrato de amônio, de 0,96, o que indica que este extrator gera uma confiança satisfatória no que diz respeito aos valores de silício que os fertilizantes silicatados sólidos estão disponibilizando para as plantas. Vale lembrar que o mesmo extrator também obteve bom desempenho quando foram estudados a extração do silício nas formas sólidas e líquidas conjuntamente. Porém, neste caso, quando analisado isoladamente as fontes sólidas, o fator de correlação manteve-se alto, evidenciando bom nível de correlação. Trabalhando apenas com fontes sólidas de silício e na tentativa de qualificação de extratores de silício em fertilizantes, Pereira e outros (2003) também pôde concluir que o método de Carbonato de sódio e nitrato de amônio foi indicado com um extrator confiável para extração de silício solúvel para as plantas, em se tratando de fertilizantes de natureza física sólidos.

Comportamento mais próximo ao do extrator Carbonato de sódio e nitrato de amônio em relação ao fornecimento de silício, correlacionando com o silício absorvido pela planta, foi obtido pelo extrator CNA, com valor de correlação na ordem de 0,84. Porém, apenas o valor mais próximo de 1,0 deve ser considerado como a melhor correlação. É importante ressaltar que mesmo com bons valores de correlação, neste caso, para o Carbonato de sódio e nitrato de amônio e o CNA, o Carbonato de sódio e nitrato de amônio ainda possibilitaram uma maior taxa de recuperação de silício em

relação ao extrator CNA, pois o Carbonato de sódio e nitrato de amônio foram capazes de extrair maior valor absoluto de silício das fontes (Figura 1), com alto e significativo valor de correlação (Figura 7).

Para os extratores ácido cítrico e HCl, os valores de correlações foram semelhantes, 0,46 e 0,45, respectivamente. Valores estes baixos e, conseqüentemente, não significativos, porém com diferentes valores de extração de silício. Basicamente, o HCl é conhecido como um extrator potencial de silício, pelo menos é o que ocorre no Japão (NIAES, 1987), haja vista que é um ácido forte, capaz de extrair mais silício, em comparação com o ácido cítrico, que comporta-se como um extrator fraco.

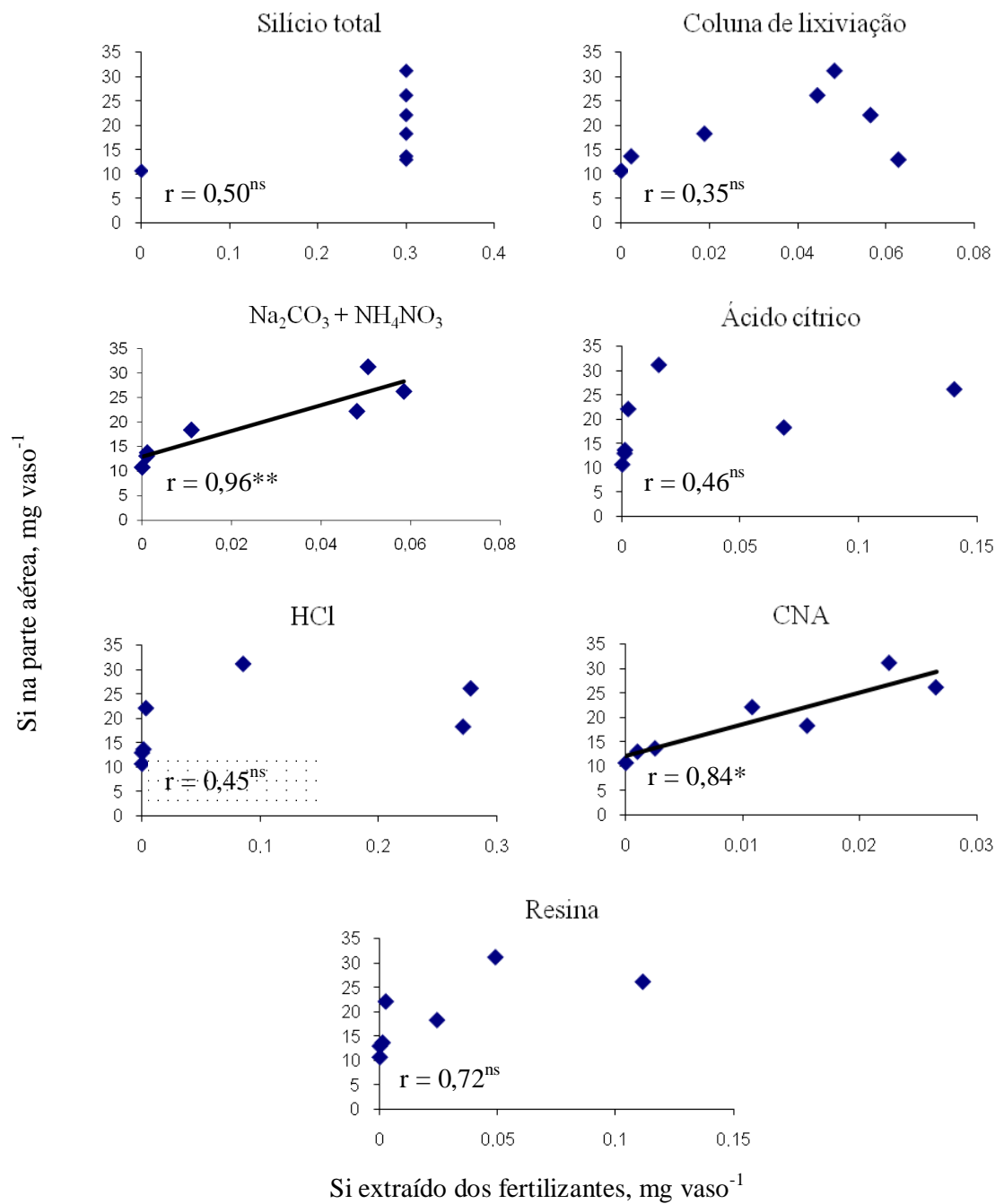


Figura 7 – Correlação entre o Si acumulado pela parte aérea das plantas e o Si extraído pelos diferentes métodos, considerando apenas os fertilizantes de natureza física sólidos.

^{ns}, *, ** = Não significvativo, significativo, a 1 e 5%, respectivamente.

O extrator de resina, diferentemente de quando foram correlacionados os fertilizantes sólidos e líquidos juntamente, ao ser correlacionado apenas às fontes sólidas, apresentou alto valor de correlação ($r = 0,72$), porém não significativo, ou seja, sem correlação com o silício acumulado, conseqüentemente, perdendo a eficácia. Sendo assim, mesmo com alto valor de correlação, é fundamental que o teste seja significativo, considerando o quadro de análise de variância. Contradizendo a essa situação, com valor de correlação bastante próximo a este, obtido pelo mesmo extrator (resina) Pereira e outros (2007) constataram que houve significância.

7.6 – Correlações entre os fertilizantes silicatados líquido e o silício acumulado nas plantas

Os valores de correlação (r) estimados para cada extrator, restringindo-se apenas aos fertilizantes silicatados de natureza líquida, variaram entre 0,28 a 0,94, caracterizando-se assim como sendo os maiores extremos entre todas as situações de correlação entre a natureza física dos fertilizantes, comparadas com as anteriores. Desta forma, comprova-se a necessidade de separação das fontes por características físicas, para melhorar o ajuste dos métodos, uma vez que a forma física de fertilizantes apresenta valores distintos de coeficientes de correlação, justificando a opção de escolha, haja vista que a metodologia optada tem que oferecer a maior acurácia possível.

Os fertilizantes silicatados de natureza física líquida apresentam maior solubilidade, uma vez que já encontram-se em via aquosa e são capazes de promover boa dissolução entre os extratores. A princípio, foi possível notar uma boa correlação logo para o extrator de silício total e até para a resina, com o modelo estatístico indicando significância de apenas 1% de probabilidade de erro (Figura 8). Para o extrator silício total e resina, foram obtidos valores de significância mais altos, neste estudo. Isso se deve ao fato do método de extração pelo silício total utilizar dois ácidos fortes: ácido clorídrico e ácido fluorídrico. Lembrando que este último é capaz de solubilizar compostos silicatados, independente de sua formação, inclusive o silicato de magnésio que é uma fonte de silício de natureza sólida e que nenhuma outra solução foi capaz de solubilizar. Desta forma, este alto valor de correlação, nestas circunstâncias, e para os fertilizantes líquidos foi possível em função da solubilidade característica da

base química dos fertilizantes líquidos. Compreende-se que todo o silício contido nestes fertilizantes, na forma líquida, testados neste experimento, esteja disponível para as plantas, o que justifica o alto valor de correlação para o extrator de silício total.

Quanto aos métodos da coluna de lixiviação, Carbonato de sódio e nitrato de amônio e ácido cítrico, os valores dos respectivos coeficientes de correlações foram: 0,87, 0,75 e 0,76, porém nenhum foi significativo.

Já para o extrator HCl, o valor de correlação foi baixo e não significativo. Se compararmos com o extrator de silício total que também contém HCl em sua composição, pode-se dizer que para os fertilizantes silicatados na forma líquida, o HCl a 0,5 N, individualmente, não foi forte o bastante para extrair todo o silício contido nos fertilizantes, haja vista que o extrator silício total, além de possuir HCl, possui principalmente HF.

A resina apresentou um valor considerável de correlação (0,92) para as fontes líquidas, bastante próximo do valor obtido pelo silício total (0,94), o que os tornam correlatos. Porém, a resina é um método de extração que despense mais tempo para ser realizado, enquanto que, pelo método de silício total, é o mais rápido, como demonstra Korndörfer e outros (2004).

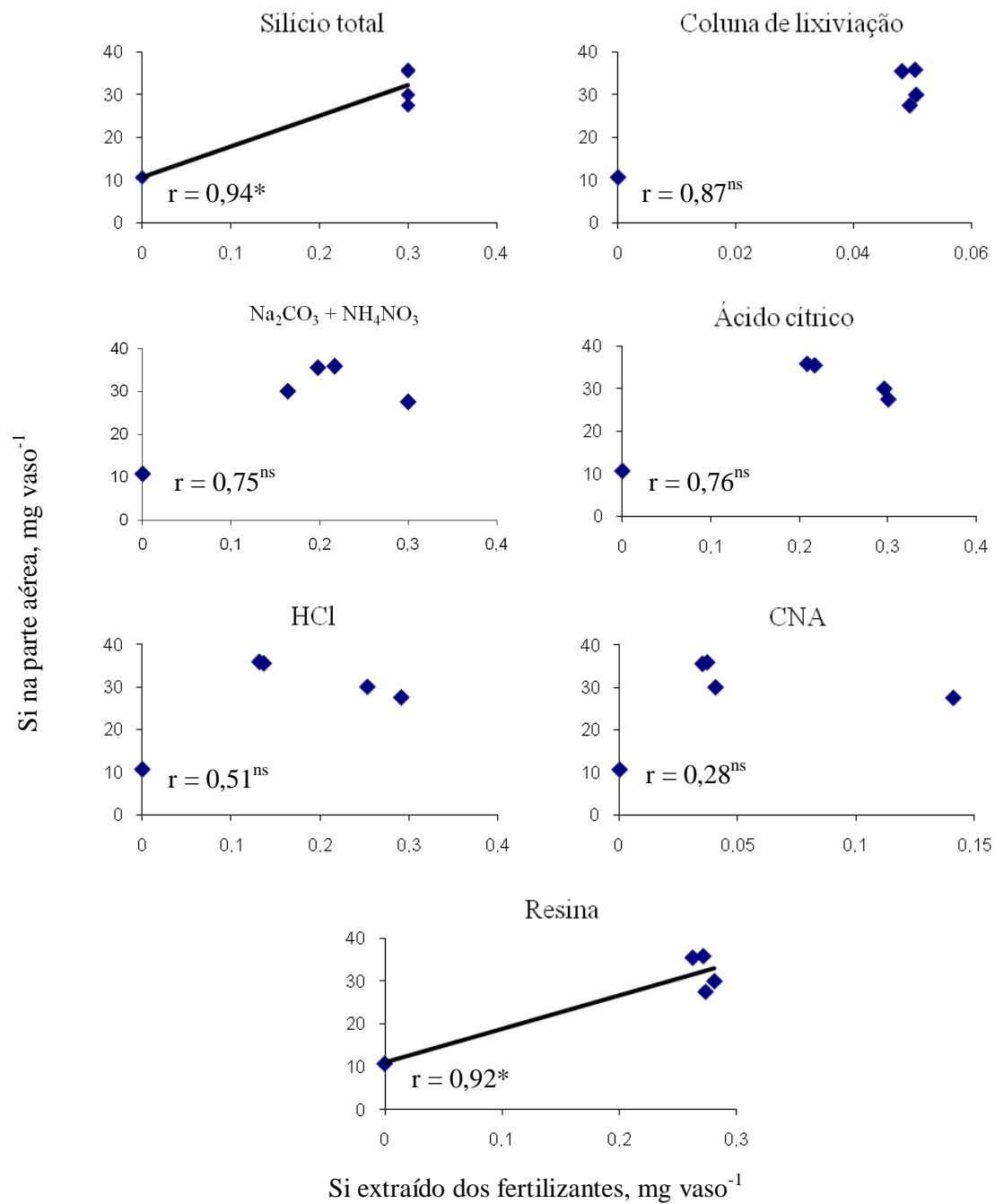


Figura 8 – Correlação entre o Si acumulado pela parte aérea das plantas e o Si extraído pelos diferentes métodos, considerando apenas os fertilizantes silicatados de natureza física líquidos.

^{ns}, *, ** = Não significvativo, significativo, a 1 e 5%, respectivamente.

O extrator Carbonato de sódio e nitrato de amônio foi significativo em duas oportunidades: a primeira quando estavam juntas as fontes de silício, sólidas e líquidas, com um coeficiente de correlação de 0,77. Na segunda oportunidade, quando se analisou separadamente, houve um aumento na correlação do método, com um fator de correlação de 0,96, para os fertilizantes de natureza sólida. O CNA apresentou correlação significativa em apenas uma oportunidade, e da mesma forma que o Carbonato de sódio e nitrato de amônio, também apresentou eficiência na análise do grupamento das fontes sólidas, porém, seu índice de correlação (0,84) ficou abaixo do índice do Carbonato de sódio e nitrato de amônio. Como também o método de extração por resina, o qual apresentou-se significativo em duas oportunidades, tanto para as fontes sólidas e líquidas analisadas em conjunto (0,82), quanto para as fontes líquidas isoladamente (0,92).

8 – CONCLUSÕES

Os métodos de extração de silício se diferem quanto a capacidade de extração dos fertilizantes.

O silício extraído do fertilizante Excellerator é superior ao obtido pela Wollastonita, fonte considerada padrão nos estudos com silício, enquanto que o silicato de magnésio não diferiu da testemunha.

Nas condições em que foram submetidas as fontes, o fertilizante Excellerator, além de fornecer silício para as plantas, apresentou a maior quantidade do nutriente no substrato ao final dos 29 dias.

Para as fontes de silício de natureza física sólida, o extrator que apresentou a mais alta correlação com o silício acumulado pela parte aérea das plantas foi o Carbonato de sódio e nitrato de amônio.

Para as fontes de silício de natureza líquida, o extrator que apresentou a maior correlação com o silício acumulado pela parte aérea das plantas foi o método de silício total.

REFERÊNCIAS

- ADATHIA, M. H.; BESFORD, R. T. The effects of silicon on cucumber plants grow in recirculating nutrient solution. **Annals of Botany**, v. 58, p. 343-351, 1986.
- AGARIE, S.; AGATA, W.; KAUFMAN, P. B. Involvement of silicon in the senescence of rice leaves. **Plant Production Science**, v. 1, n. 2, p. 104-105, 1998.
- BARBOSA FILHO, M.P.; SNYDER G.H.; ELLIOT, C.L.; DATNOFF, L.E. Evaluation of soil tests for determining rice-available silicon. **Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 29, n. 14, p. 2749-2764. 1998.
- BARBOSA FILHO, M. P. **Nutrição e adubação do arroz: sequeiro e irrigado**. Piracicaba: Associação Brasileira de Potassa e do Fosfato, 1987.
- BÉLANGER, R. R.; BOWEN, P. A.; EHRET, D. L.; MENZIES, J. G. Soluble silicon – its role in crop and disease management of greenhouse crops. **Plant Disease**, v. 79, n. 4, 1995.
- BIRCHALL, J. D. The essentiality of silicon in biology. **Chemical Society Reviews**. v. 24, p. 351-357, 1995.
- BRADY, N. C. **The nature and properties of soil**. 10. ed. New York: Macmillan Publishing, 1992.
- BRASIL. Ministério da Agricultura. **Inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, estimulantes e biofertilizantes destinados à agricultura - Legislação e Fiscalização**. Brasília, 1982.
- BRECHT, M.; DATNOFF, L.; NAGATA, R.; KUCHARÉK, T. The role of silicon in suppressing gray leaf spot development in St. Augustinegrass. University of Florida, 2003. Disponível em < <http://edis.ifas.ufl.edu> >, Acesso em: 12, out, 2009.
- BUCK, G. B.; KORNDÖRFER, G. H.; NOLLA, A.; COELHO, L. Potassium silicate as foliar spray and rice blast control. **Journal of Plant Nutrition**, v. 31, n. 2, p. 231–237, 2008.
- CHANG, S.C. Evaluation of the fertility of rice soils. In: _____. Soils and Rice. Los Banos: **International Rice Research Institute**, Laguna, Philippines. 1978, p. 521-541.
- CORREA-VICTORIA, F.; DATNOFF, L. E.; WINSLOW, M. D.; OKADA, K.; FRIESEN, D. K.; SANZ, J. I.; SNYDER, G. H. Deficiência de sílica em arroz de sequeiro em solos de savanna altamente degradados da Colômbia. II. Doenças e qualidade de grão. In: CONFERENCIA INTERNACIONAL DE ARROZ PARA A AMERICA LATINA E O CARIBE: Arroz na America Latina: perspectivas para o incremento da produção e do potencial produtivo, 9., 1994, Goiânia. **Anais...** Goiânia, GO: EMBRAPA-CNPAF, 1996. v. 2, p. 161.

CENTRAL RICE RESEARCH INSTITUTE. **Annual Report 1973**, Cuttack Orissa, 1974.

DATNOFF, L. E.; BRECHT, M.; STILES, C.; RUTHERFORD, B. The role of silicon in suppressing foliar diseases in warm-season turf. **International Turfgrass Society - Research Journal**, v. 10. 2005.

EATON, A. D.; CLESERI, L. S.; GREENBERG, A. E. Silicon p. 4-120. *In*: Standard methods for the examination of water and wastewater. 19th ed. Am. Public Health Assoc., Am. Water Works Assoc. & Water Environ. Fed., Washington. 1995.

ELLIOTT, C.L.; SNYDER, G.H.; JONES, D.B. Rapid gravimetric determination of Si in rice straw. *Commun. Soil Sei. Plant Anal*, v. 19, p. 1543-1550. 1988.

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

EPSTEIN, E.; BLOOM, A. J. **Nutrição mineral de plantas**. Princípios e perspectivas. 2 ed. 2006.

EPSTEIN, E. Silicon. **Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology**. Palo Alto, v. 50, p. 641-664, 1999.

EPSTEIN, E. Photosynthesis, inorganic plant nutrition, solutions and problems. **Photosynthesis Research**, v. 46, p. 37-39, 1995.

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

FARIA, R. **Efeito da acumulação de silício e a tolerância das plantas de arroz de sequeiro ao déficit hídrico do solo**. 2000. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2000.

FAWE, A.; ABOU-ZAID, M.; MENZIES, J. G.; BELANGER, R. R. Silicon-mediated accumulation of flavonoid phytoalexins in cucumber. **Phytopatology**, v. 88, p. 396-401, 1998.

FOX, R. L.; SILVA, J. A.; PLUCKNETT, D. L.; TERANISHI, D. Y. Soluble and total silicon in sugar cane. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 30, p. 81-92, 1969.

FREITAS, L. C. Determinação colorimétrica do silício em solos. 1973. 104 f. Tese (Doutorado), Faculdade de Medicina Veterinária e Agronomia, Universidade do Estado de São Paulo, Jaboticabal, 1973.

FRIESEN, D. K.; SANZ, J. I.; CORREA, F. J.; WINSLOW, M. D.; OKADA, K.; DATNOFF, L. E.; SNYDER, G. H. Silicon deficiency of upland rice on highly weathered savanna soils in Colombia. I. Evidence of a major yield constraint. *In*: CONFERÊNCIA INTERNACIONAL DE ARROZ PARA A AMÉRICA LATINA E PARA O CARIBE, 9., **Anais...** 1994.

GASCHO, G. J. Silicon Sources for Agriculture. In: Silicon in Agriculture, (Ed. Datnoff, L.E., Snyder, G.H and Korndorfer, G.H.), Elsevier Science B.V. Amsterdam, The Netherlands. 2001.

HANDBOOK of Chemistry and Physics. 66TH ed., 1985.

IMAIZUMI, K.; YOSHIDA, S. Edaphological studies on silicon supplying power of paddy soils. **Buli. Nat. Inst. Agric. Sei** (Japan) B, v. 8, p. 261-304. 1958.

INANAGA, S.; OKASAKA, A. Does silicon exist in association with organic compounds in rice plant. **Soil Science and Plant Nutrition**, v. 41, n. 1, p. 111-117, 1995.

INTERNATIONAL RICE RESEARCH INSTITUTE. Soils and Rice. Los Banos, Laguna, Philippines. 1978.

JACKSON, M. L. Chemical composition of soils. In: BEAR, S. E. (Ed.). **Chemistry of the soil**. 2. ed. New York: Reinhold. p. 71-141. 1964.

KANTO, T. et al. Suppressive effect of potassium silicate on powdery mildew of strawberry in hydroponics. **Journal of General Plant Pathology**, Tokyo, v. 70, n. 4, p. 207-211, 2004.

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

KATO, N.; OWA, N. Dissolution mechanism of silicate slag fertilizers in paddy soils. **XIV International Congress of Soil Sciences**. v. 4, p. 609-610. 1990.

KILMER, V. J. Silicon. In: _____. **Methods of soil analysis**. Part 2. Chemical and microbiological properties. Madison, American Society of Agronomy. 1965. p. 959-962.

KORNDÖRFER, G. H., PEREIRA, H. S., NOLLA, A. **Análise de silício: solo, planta e fertilizante**. Uberlândia: UFU, 2004.

KORNDÖRFER, G. H.; ARANTES, V. A.; CORRÊA, G. F.; SNYDER, G. H. Efeito do silicato de cálcio no teor de silício no solo e na produção de grãos de arroz de sequeiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 23, p. 623-629, 1999.

KORNDÖRFER, G. H.; LEPSCH, I. **Effect of silicon on plant growth and yield**. Silicon in Agriculture. 26-30 Setembro, Fort Lauderdale, 1999.

LEE, K. S.; AHN, S. B.; RHEE, G. S.; YEON, B. Y.; PARK, J. K. Studies of silica application to nursery beds on rice seedling growth. **Research Report Rural Development Administration, Plant Environmental, Mycology, Farm Product Utilization of Korea Republic**, v. 27, n. 1, p. 23-27, 1985.

LIMA FILHO, O. F. de; LIMA, M. T. G. de; TSAI, S. M. O silício na agricultura. Informações agronômicas. **POTAFÓS**, Piracicaba, v. 87, 1999.

MITANI, N.; MA, J. F. Uptake system of silicon in different plant species. **Journal of Experimental Botany**, v. 56, n. 414, p. 1255-1261. 2005.

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

MA, J. F.; MYAKE, Y.; TAKAHASHI, E. Silicon as a beneficial element for crop plants. In: DATNOFF, L. E.; SNYDER, G. H.; KORNDÖRFER, G. H. **Silicon in agriculture**. Amsterdam: Elsevier, p. 17-39, 2001.

MA, J.; NISHIMURA, K.; TAKAHASHI, E. Effect of silicon on the growth of rice plant at different growth stages. **Soil Science and Plant Nutrition**, v. 35, p. 347-356, 1989.

MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants**. London: Academic, 1995. 889p.

MATYCHENKOV, V. V.; PINSKLY, D. L.; BOCHARNIKOVA, Y. A. Influence of mechanical compaction of soils on the state and form of available silicon. **Eurasian Soil Science**, v. 27, n. 12, p. 58-67, 1995.

MENGEL, K.; KIRKBY, M. G. **Principles of plant nutrition**. 4.ed. Bern: International Potash Institute, 1982.

MITANI, N.; MA, J. F. Uptake system of silicon in different plant species. **Journal of Experimental Botany**, v. 56, n. 414, p. 1255-1261. 2005.

MIYAKE, Y.; TAKAHASHI, E. Effect of silicon on the growth of solution – cultured cucumber plant. **Soil Science and Plant Nutrition**, v. 29, p. 71-83, 1983.

NANAYAKKARA, U. N.; UDDIN, W.; DATNOFF, L. E. Application of silicon sources increases silicon accumulation in perennial ryegrass turf on two soil types. **Plant Soil**, n. 303, p. 83-94, 2008.

NATIONAL INSTITUTE OF AGRO-ENVIRONMENTAL SCIENCES. **Official methods of analysis of fertilizers**. Tsukuba, p. 36-37, 1987.

NONAKA, K.; TAKAHASHI, K. Available silicates in paddy soils. Part I. Available silicates in various soils and slags. **Buli. Shikoku Natl. Agric. Exp. Stn.** n. 47, Mar, 1986, p. 15.

NOVOZAMSKY, R. VAN ECK.; HOUBA, V.J.G. A rapid determination of silicon in plant material. *Commun.* **Soil Sciences and Plant Analysis**. v. 15, p. 205-211, 1984.

PARK, Y.S.; OH, W.K.; PARK, C.S. A study of the silica content of the rice plant. **Res. Repts. Off. Rur. Develop.** Suwon, v. 7, n. 1, p. 31-38, 1964.

- PEREIRA, H. S.; QUEIROZ, A. A.; MARTINS, M. R.; CAMARGO, M. S. de; KORNDÖRFER, G. H. Potencial de uso de agregados siderúrgicos e outras fontes de silício em quatro materiais de solo fase cerrado. **Biosciences Journal**. Uberlândia, v. 23, n. 3, p. 17-31, 2007.
- PEREIRA, H. S.; KORNDÖRFER, G. H.; MOURA W. F.; CORRÊA, G.F. Extratores de silício disponível em escórias e fertilizantes. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 27, n. 2, p. 265-274, 2003.
- RAIJ, B. van; CAMARGO, O. A. Sílica solúvel em solos. **Bragantia**, v. 32, p. 223-236, 1973.
- RAIJ, B. van. Fertilidade do solo e adubação. Piracicaba, Ceres, **POTAFÓS**. 1991.
- RIBEIRO, A. C.; GUIMARÃES, P. T. G.; ALVAREZ, V. H. (Ed.). **Recomendação para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais**. 5. aproximação. Viçosa, MG: Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais. 1999.
- RODRIGUES, F. Á.; McNALLY, D. J.; DATNOFF, L. E.; JONES, J. B.; LABBÉ, C.; BENHAMOU, N.; MENZIES, J. G.; BÉLANGER, R. Silicon enhances the accumulation of diterpenoid phytoalexins in rice: a potential mechanism for blast resistance. **Phytopathology**, v. 94, p. 177-183. 2004.
- SANGSTER, A. G.; HODSON, M. J.; PARRY, D. W. Silicon deposition and anatomical studies in the inflorescence bracts of four *Phalaris* species with their possible relevance to carcinogenesis. **New Phytologist**, v. 93, p. 105-122, 2001.
- SARTAIN, J. B. General recommendations for fertilization of turfgrass on Florida soils. **Soil Science**. Fact Sheet SL-21. 1981.
- SAS INSTITUTE, Inc. **The SAS System for Windows**. Ver. 9.0, SAS Inst., Cary, NC. 2003.
- SAVANT, N. K.; KORNDÖRFER, G. H.; DATNOFF, L. E.; SNYDER, G. H. Silicon nutrition and sugarcane production: a review. **Journal of Plant Nutrition**. v. 22, n. 12, p. 1853-1903. 1999.
- SILVA, F. C. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. 2ed. Brasília: **Embrapa Informação Tecnológica**, 2009.
- SNYDER, G. H.; RICH, D. W.; ELLIOTT, C. L.; BARBOSA-FILHO, M. P. Evaluation of candidate silicon fertilizers. **Soil Crop and Science Society**. Florida Proceedings. v. 64, p. 52-54. 2005.
- SNYDER, G. H. Methods for silicon analysis in plants, soils and fertilizers. In: DATNOFF, L. E.; SNYDER, G. H.; KORNDÖRFER, G. H. (Ed.). **Silicon in Agriculture**. Amsterdam, Elsevier. p. 185-191. 2001.

- TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia vegetal**. Porto Alegre: Artmed. 3 ed. 2004.
- TAKAHASHI, E. Uptake mode and physiological functions of silica. In: MATSUO, T.; KUMAZAWA, K.; ISHI, R. Science of the rice plant: physiology. Tokyo: **Food and Agriculture Policy Research Center**. p. 420-433, 1995.
- TAKAHASHI, E.; MA, J. F.; MIYAKE, Y. The possibility of silicon as an essential element for higher plants. **Comments of Agriculture Food Chemical**. n. 2, p. 99–122. 1990.
- TAKAHASHI, K. Effects of slags on the growth and the silicon uptake by rice plants and the available silicates in paddy soils. **Buli. Shikoku Agric. Exp. Stn**. n. 38, Dec. 1981.
- TAKAHASHI, E.; KANAREUGSA, C.; SOMBOONDUMRONGKUL, J.; PRASITTIKHET, J. The effect of silicon, magnesium and zinc on the yield of rice. In: SYMPOSIUM ON PADDY SOILS, 1980, Nanjing. **Proceedings...** Nanjing, China. p. 82-83, 1980.
- TAKAHASHI, N. Silica as a nutrient to the rice plant. **Japan Agric. Res. Quat**. v. 3, n. 3, p. 1-4. 1968.
- TAMAI, K.; MA, J. F. Characterization of silicon uptake by rice roots. **New phytologist**, n. 158, p. 431-436. 2003.
- TROEH, F. R.; THOMPSON, L. M. **Solos e fertilidade do solo**. 6.ed. Andrei, São Paulo, 2007.
- VORM, P.D.J. VAN DER. Dry ash of plant material and dissolution of the ash in HF for the colorimetric determination of silicon. **Commun. Soil Sciences and Plant Analysis**. n. 18, p. 1181-1189, 1987.
- YASSUDA, M. Comportamento de fosfatos em solos de cerrado. Dissertação (mestrado em Ciência do Solo) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiróz, Piracicaba, 1989, 62p.
- YOSHIDA, S.; FORNO, D.A.; COOK, J.H.; GOMEZ, K.A **Laboratory Manual for Physiological Studies of Rice**. 3rd ed. Los Banos, Intem. Rice Res. Inst. 1976.
- YOSHIDA, S. Chemical aspects of the role of silicon in physiology of the Rice plant. **Bulletin of the National Agronomic Science of Japan Serie B**, v. 15, p. 1-58, 1965.