

AVALIAÇÃO DE MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE SILÍCIO EM SOLOS CULTIVADOS COM ARROZ DE SEQUEIRO⁽¹⁾

**G. H. KORNDÖRFER⁽²⁾, N. M. COELHO⁽³⁾,
G. H. SNYDER⁽⁴⁾ & C. T. MIZUTANI⁽⁵⁾**

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência de quatro métodos de extração (ácido acético 0,5 mol L⁻¹, tampão pH 4,0, cloreto de cálcio 0,0025 mol L⁻¹ e água) em estimar a disponibilidade de silício (Si) no solo para plantas de arroz de sequeiro cultivadas em casa de vegetação. Quatro solos, correspondentes às classes: Latossolo Vermelho-Escuro álico (LEa), Latossolo Vermelho-Amarelo álico (LVa), Latossolo Roxo distrófico (LRd) e Areia Quartzosa álica (AQa), todos da região do Triângulo Mineiro e ainda não cultivados foram utilizados no estudo. Cinco níveis de Si foram estabelecidos em cada um dos solos. Plantas de arroz foram cultivadas em vasos até a maturação. Como resultado deste trabalho, concluiu-se que o ácido acético 0,5 mol L⁻¹ foi o método que apresentou a melhor estimativa do Si disponível no solo para o arroz de sequeiro. O silício da parte aérea do arroz revelou alta correlação com o Si extraível pelo método ácido acético.

Termos de indexação: disponibilidade, extratores químicos, Latossolos, silicato de cálcio.

⁽¹⁾ Recebido para publicação em março e aprovado em outubro de 1998.

⁽²⁾ Professor Titular do Departamento de Agronomia, Universidade Federal de Uberlândia - UFU. Caixa Postal 593, CEP 38400-902 Uberlândia (MG). Bolsista do CNPq.

⁽³⁾ Professora Adjunta do Departamento de Química, UFU. Uberlândia (MG).

⁽⁴⁾ Distinguish Professor. University of Florida. Everglades Research & Education Center. P.O. Box: 8003, Belle Glade, FL 33430, USA.

⁽⁵⁾ Departamento de Química, Universidade Federal de Uberlândia.

SUMMARY: EVALUATION OF SOIL EXTRACTANTS FOR SILICON AVAILABILITY IN UPLAND RICE

The suitability of four extraction methods (acetic acid 0.5 mol L⁻¹, buffer pH 4.0, calcium chloride 0.0025 mol L⁻¹ and water) for estimating the amount of available Si in soil for upland rice was determined. Four soil types corresponding to the following classes were used: Typic Acrustox - isohyperthermic (LEa), Typic Acrustox - isohyperthermic (LVa), Rhodic Acrustox - isohyperthermic (LRd) and Ustoxic Quartzipsammentic - isohyperthermic (AQa), all of them from the Triângulo Mineiro region in Minas Gerais, Brazil. Five Si levels were created in each of the soils by applying calcium silicate. Upland rice was grown to maturity in pots of each soil in greenhouse. Among the extractants studied, the acetic acid 0.5 mol L⁻¹ gave the best estimate for the available Si in soil. The silicon content found in the leaves was highly correlated with extractable Si by the acetic acid 0.5 mol L⁻¹ method.

Index terms: availability, Latosol, extractant, calcium silicate.

INTRODUÇÃO

A análise de silício (Si) no solo não é feita pelos laboratórios de rotina no Brasil. A falta de calibração de métodos para Si tem dificultado aos pesquisadores estudar o papel desse elemento na nutrição das plantas. Sabe-se que o Si é um dos elementos mais abundantes encontrados na crosta terrestre e que a adubação com Si pode resultar em aumento na produtividade de várias culturas como é o caso do arroz, cana-de-açúcar e outras (Fox et al., 1967; Datnoff et al., 1991; Anderson et al., 1991). Esses autores têm relacionado a presença do Si na planta com resistência a pragas e doenças, maior capacidade fotossintética (as folhas ficam mais eretas e a incidência de luz é maior) e tolerância à falta de água. Apesar disso, o Si não é considerado um nutriente essencial para as plantas.

Sendo o Si um elemento importante para algumas espécies de plantas, é essencial o desenvolvimento de métodos de análise que possam estimar sua disponibilidade no solo. Nesse sentido, Nonaka & Takahashi (1990) desenvolveram um método baseado na incubação do solo por duas semanas a 40°C e usando a água como extrator. Após o período de incubação, o Si é analisado no sobrenadante.

O método de extração com CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ é comumente usado numa série de determinações, tais como cátions trocáveis e pH. Esse extrator tem a propriedade de simular a força iônica da solução e o pH, entretanto, o processo químico envolvido é pouco estudado e pouco tem sido feito para entender a cinética de liberação dos cátions da fase sólida para a solução. Segundo Gibson (1994), a extração do Si com CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ é intensa nas primeiras 24 horas de contato com o solo. A partir daí, a extração é essencialmente linear com o tempo. Nesse caso, o autor acredita que a primeira hora de extração

deva refletir melhor a disponibilidade do Si para as plantas; entretanto, reconhece que a quantidade de Si é muito dependente do tempo de extração.

Pesquisadores japoneses são os que mais apresentam trabalhos relacionados com o desenvolvimento de métodos para análise de Si no solo. Para Nonaka & Takahashi (1990), ao contrário do que foi observado por Shiue (1964), tampão de acetato a pH 4,0 é muito forte para estimar a disponibilidade de Si, mas é dos EUA que vem um dos métodos de extração mais utilizados para Si no solo. Snyder (1991) demonstrou que o ácido acético 0,5 mol L⁻¹, além de prático, tem sido bastante eficiente em identificar solos deficientes em Si. Segundo o autor, esse extrator vai muito bem tanto nos solos orgânicos como nos solos arenosos.

A determinação do Si extraível, além da sua importância para identificação de solos deficientes em Si, tem interesse no estudo de fenômenos pedogenéticos, considerando que a remoção da sílica do perfil do solo é um dos principais aspectos do intemperismo químico nos trópicos.

Este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência de quatro métodos de extração em quantificar o Si disponível no solo para plantas de arroz de sequeiro cultivadas em casa de vegetação.

MATERIAL E MÉTODOS

Estudo do Si acumulado na planta

Este estudo foi realizado em casa de vegetação, utilizando amostras da camada de 0-20 cm de profundidade de quatro solos, correspondentes às classes: Latossolo Vermelho-Escuro álico (LEa),

Latossolo Vermelho-Amarelo álico (LVa), Latossolo Roxo distrófico (LRd) e Areia Quartzosa álica (AQa), todos da região do Triângulo Mineiro (EMBRAPA, 1982) e de áreas ainda não cultivadas. Os resultados das análises químicas, textural e mineralógica, encontram-se nos quadros 1 e 2, respectivamente. Cinco níveis de Si foram estabelecidos em cada solo. O silicato de cálcio (wollastonita - CaSiO_3) foi fornecido pela empresa Ipiranga Química de São Paulo (produto comercial - Vansil, EW-20). O silicato (51,9% de SiO_2) foi incorporado ao solo 30 dias antes do plantio nas dosagens equivalentes a: 0 (testemunha), 120, 240, 480 e 960 kg ha^{-1} de Si, em vasos que continham 8 kg de terra seca ao ar. O cultivar de arroz plantado foi o IAC-165.

A análise de Si nas plantas de arroz foi feita segundo o método descrito por Elliott & Snyder (1991) adaptado. Pesou-se 0,1000 g da amostra (tecido foliar) e colocou-se em tubo de plástico. A seguir, foram acrescentados 2 mL de H_2O_2 (30 ou 50%) mais 3 mL de NaOH (1:1). Depois de agitados, os tubos foram imediatamente colocados na autoclave por um período de 1 h a 123°C e 1,5 atm. de pressão. Uma alíquota do material digerido foi misturado com 2 mL de molibdato de amônio 1:5 [$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$: água destilada] para a formação do complexo amarelo ácido sílico-molibdico [$\text{H}_4(\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40})$]. A formação do complexo ácido sílico-molibdico é máxima entre pH 1,0 e 2,0. Para baixar o pH das amostras, quantidades proporcionais ao volume da alíquota foram adicionadas de HCl (50%). O ácido 1-amino-2-naftol-4-sulfônico (reductor), utilizado para eliminar a interferência do P e do Fe, foi substituído pelo ácido oxálico (75 g de $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 200 mL de água destilada) na proporção de 2 mL por amostra. A leitura do Si nos extratos foi feita em fotocolorímetro, no comprimento de onda de 410 nm. A quantidade de Si acumulada na parte aérea (Quadro 1) foi calculada com base na concentração de Si e na produção de matéria seca da parte aérea.

Pretendeu-se, nesta parte do trabalho, quantificar o Si acumulado na parte aérea do arroz para servir de critério na avaliação dos métodos de extração os quais foram correlacionados com o Si acumulado.

Estudo dos métodos de extração

Para análise do Si, amostras de solo foram retiradas dos vasos cultivados com arroz de sequeiro e preparadas para análise. As amostras foram secas na temperatura ambiente (TFSA) e posteriormente peneiradas (< 2,0 mm).

O procedimento de extração foi realizado procurando-se manter a mesma relação solo:solução, isto é, para cada 10 g de solo, foram adicionados 100 mL de extrator. Os extratores utilizados foram: Ácido acético 0,5 mol L^{-1} (Snyder, 1991); 100 mL de ácido acético 0,5 mol L^{-1} foram adicionados em um frasco de plástico de 150 mL que continha 10 g de solo. O frasco de plástico foi tampado e agitado horizontalmente por uma hora. Passados 30 minutos, filtrou-se o extrato (funil de plástico), utilizando-se papel de filtro número 42; Tampão pH 4,0: 100 mL de uma solução tamponada a pH 4,0 de ácido acético mais acetato de sódio (49,2 mL de ácido acético concentrado e 14,800 g de acetato de sódio anidro foram dissolvidos em 1 litro de água destilada e o pH ajustado para 4,0 com a adição de ácido acético) foram adicionados em um frasco plástico de 150 mL com 10 g de solo e agitados horizontalmente por uma hora. A seguir, mantiveram-se os frascos em repouso por 30 minutos e depois filtrou-se o extrato em funil de plástico e papel de filtro número 42; Cloreto de cálcio 0,0025 mol L^{-1} (Kilmer, 1965): 100 mL de uma solução de cloreto de cálcio 0,0025 mol L^{-1} foram adicionados em frasco de plástico com 10 g de solo. A seguir, agitou-se horizontalmente por 15 minutos e depois ficou decantando de um dia para o outro. No dia seguinte, os extratos foram filtrados (funil de plástico e papel de filtro número 42); Água: 100 mL de água destilada e desmineralizada foram

Quadro 1. Atributos químicos e matéria orgânica referentes à camada de 0-20 cm das amostras de solo usadas no estudo

Solo	pH-H ₂ O	P	Al ³⁺	Ca ²⁺	S	T	V	m	MO
		mg dm ⁻³	cmol _c dm ⁻³				%		g kg ⁻¹
LVa	5,0	4,0	0,70	0,20	0,29	7,70	4	70	45
LEa	4,4	2,0	0,70	0,20	0,26	7,30	4	73	40
LRd	5,0	16,0	0,50	3,80	5,80	11,8	49	8	41
AQa	4,4	56,0	1,00	0,20	0,39	5,20	7	71	15

Obs. P extraído com HCl 0,05 mol L^{-1} + H_2SO_4 0,00125 mol L^{-1} ; Al, Ca extraído com KCl 1 mol L^{-1} ; S = soma de bases; T = cap. troca de Cátion a pH 7,0; V = saturação por bases; m = saturação por alumínio; M.O. = matéria orgânica (EMBRAPA, 1979); Latossolo Vermelho-Amarelo álico (LVa), Latossolo Vermelho-Escuro álico (LEa), Latossolo Roxo distrófico (LRd) e Areia Quartzosa álica (AQa).

Quadro 2. Elementos totais, índice de intemperismo (Ki), teores estimados de caulinita (Ka) e granulometria da terra fina referentes à camada de 0-20 cm

Solo ⁽¹⁾	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Ki ⁽²⁾ SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Ka	Areia grossa	Areia fina	Silte ⁽³⁾	Argila
	%								
LVa	13,5	29,6	7,8	0,77	29	6	10	10	74
LEa	17,8	28,2	10,8	1,08	38	3	6	13	78
LRd	12,2	11,9	18,9	1,75	26	6	22	20	52
AQa	3,7	3,8	2,6	1,66	8	22	61	2	14

⁽¹⁾ Elementos totais analisados pelo método do ataque sulfúrico (EMBRAPA, 1979). Latossolo Vermelho-Amarelo álico (LVa), Latossolo Vermelho-Escuro álico (LEa), Latossolo Roxo distrófico (LRd) e Areia Quartzosa álica (AQa). ⁽²⁾ Relação molecular: % SiO₂/% Al₂O₃ x 1,7.

⁽³⁾ Análise textural, método da pipeta (EMBRAPA, 1979).

adicionados em frascos de plástico de 150 mL com 10 g de solo. Daí para frente, o procedimento foi o mesmo do ácido acético.

A determinação do Si no extrato foi feita misturando-se 10 mL do extrato (filtrado/decantado) com 1 mL da solução sulfo-molibdica 7,5% (7,5 g de molibdato de amônio + 10 mL de ac. sulfúrico 9 mol L⁻¹ em 100 mL). Após 10 minutos foram acrescentados 2 mL da solução ácido tartárico 20% e, após 5 minutos, adicionaram-se 10 mL da solução de ácido ascórbico 0,3%. Depois de uma hora, foi feita a leitura do Si em espectrofotômetro e no comprimento de onda de 660 nm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Relativamente pouca diferença existe entre os métodos de extração testados quanto à capacidade em estimar a disponibilidade do Si no solo para o arroz de sequeiro. Todos apresentaram elevado grau de correlação com o Si acumulado na parte aérea do arroz. Os coeficientes de determinação (R²) foram de 0,88; 0,84; 0,70 e 0,69, respectivamente, para os extratores ácido acético, água, cloreto de cálcio 0,0025 mol L⁻¹ e tampão pH 4,0 (Figura 1).

O extrator que apresentou o maior coeficiente de determinação foi o ácido acético. Esse extrator, além de ser de simples preparo, também apresenta um custo de reagente bastante baixo e isso facilita seu uso em análises de rotina, isto é, para grande número de amostras. Apesar de o coeficiente de determinação da água ter sido elevado (R² = 0,84), esse extrator apresenta a inconveniência da dispersão que provoca nas partículas de argila, exigindo um tempo muito maior de decantação, antes da filtragem. O ácido acético foi também o extrator que mais extraiu Si do solo (Quadro 3). Esse método extraiu 15, 108 e 108% mais Si que os extratores tampão pH 4,0, cloreto de cálcio e água, respectivamente. A maior capacidade de extração do ácido acético pode, em parte, explicar o maior

coeficiente de determinação, visto que quanto maior concentração de Si na solução menores erros de leitura. A água e o cloreto de cálcio foram os que menos extraíram Si. A extração com cloreto de cálcio foi comparável com a água. Resultados semelhantes foram obtidos por Rajj & Camargo (1973).

O extrator tampão pH 4,0 foi o que apresentou o menor coeficiente de determinação (R² = 0,69) em relação ao Si acumulado pela planta, o que indica que, para os solos estudados, a liberação do Si da

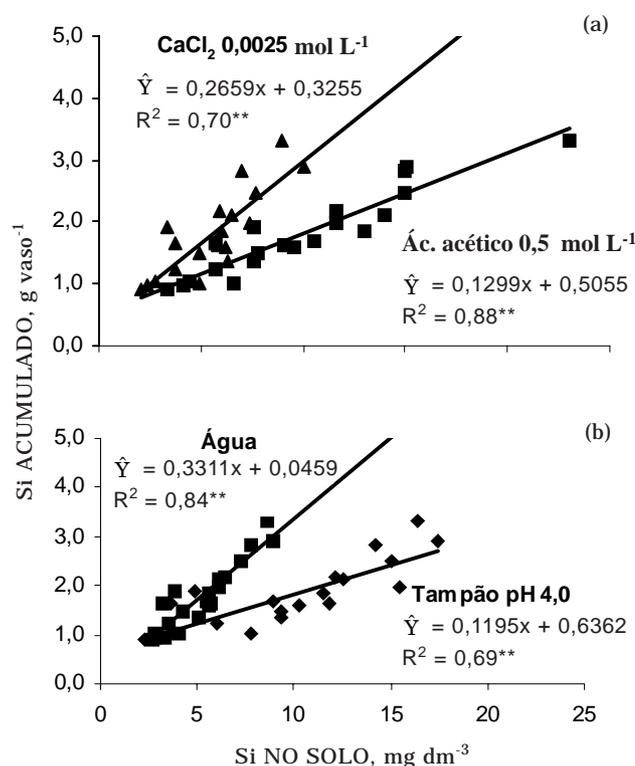


Figura 1. Relação entre o Si extraído pelos extratores ácido acético 0,5 mol L⁻¹ e cloreto de cálcio (a) tampão pH 4,0 e água (b) e o Si acumulado na parte aérea de plantas de arroz de sequeiro. (significativo a 1%).**

Quadro 3. Silício extraído por quatro métodos em solos cultivados com arroz de sequeiro (tratamento com 960 kg ha⁻¹ de Si aplicado)

Método de extração	Solo				Média
	LRd	LEa	LVa	AQa	
	mg dm ⁻³				
Tampão pH 4,0	16,4	14,2	17,4	4,9	13,2
Ácido acético 0,5 mol L ⁻¹	23,0	15,0	15,1	7,6	15,2
Cloreto de cálcio 0,0025 mol L ⁻¹	9,0	7,0	10,0	3,3	7,3
Água	8,6	7,8	8,9	3,8	7,3

fase sólida para a solução é pouco dependente dos processos de adsorção ao contrário do que se imaginava. Segundo muitos autores (McKeague & Cline, 1963; Miller, 1967; Brown & Mahler, 1988), a adsorção do Si é dependente do pH e ocorre principalmente em condições de pH elevado. Como os solos estudados são de característica ácida (Quadro 1), isso explica a menor dependência dos processos de adsorção e a menor eficiência desse método em estimar a disponibilidade de Si para as plantas de arroz.

Partindo do princípio que o extrator ácido acético 0,5 mol L⁻¹ é bom indicador do Si disponível no solo para a cultura do arroz de sequeiro, foi feito um estudo de regressão desse método com o teor de Si nas folhas de arroz. A figura 2 mostra o resultado desse estudo: foi encontrada uma relação positiva e altamente significativa do Si extraído pelo ácido acético e o teor de Si nas folhas (R² = 0,89**). Além disso, foi feito um estudo de algumas variáveis desse método, isto é, tempo de agitação e relação solo:solução.

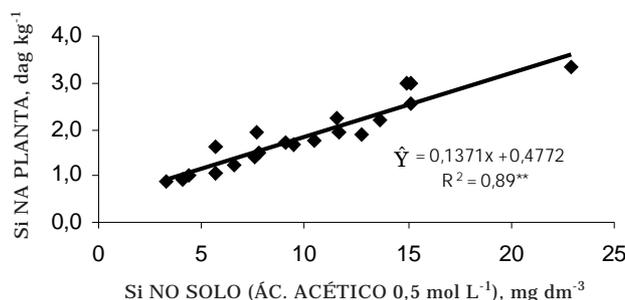


Figura 2. Teores de Si nas folhas do arroz de sequeiro em função do Si extraído do solo pelo método ácido acético 0,5 mol L⁻¹. (significativo a 1%).**

Examinando a influência do volume da solução extratora para determinado peso de solo, resultados obtidos a partir de 2 amostras fixas de cada solo (total = 8 amostras), nota-se que o Si extraído diminuía quando se aumentava a relação solo:solução (Quadro 4). Valores de 18,1; 10,7 e 4,6 mg dm⁻³ foram obtidos (média dos quatro solos) para as relações solo:solução de 1:5; 1:10 e 1:25, respectivamente. Isso acontece porque o Si extraível não é totalmente removido em uma ou mesmo várias extrações, pois os solos apresentam grande capacidade de restituir para a solução extratora o Si removido por extrações sucessivas. O tempo de agitação não teve, aparentemente, influência na quantidade extraída de Si. Valores de 9,3; 7,6; 10,7 e 8,9 mg dm⁻³ (média de 8 amostras) foram obtidos para 5, 30, 60 e 90 minutos de agitação, respectivamente (Quadro 4).

Os mais altos valores de Si extraível (Quadro 3) foram observados no LRd (média dos quatro extratores testados). Isso indica que nesse solo há

Quadro 4. Efeito da relação solo:solução e tempo de agitação sobre a extração do Si (mg dm⁻³) pelo método ácido acético 0,5 mol L⁻¹

Amostra de solo	Relação sólido:solução			Tempo de agitação			
	1:5	1:10	1:25	5'	30'	60'	90'
LVa - 0 ⁽¹⁾	10,7	5,4	2,7	3,3	2,9	5,4	2,7
LVa - 4 ⁽²⁾	23,9	14,2	6,9	37,7	10,7	14,2	12,8
LEa - 0	10,2	6,7	2,7	5,6	6,7	6,7	4,8
LEa - 4	41,0	15,0	6,9	9,2	14,2	15,0	15,6
LRd - 0	14,1	9,5	5,2	5,3	8,5	9,5	7,4
LRd - 4	27,8	24,5	7,4	7,8	14,2	24,4	16,4
AQa - 0	4,1	2,7	1,9	1,7	1,3	2,7	2,8
AQa - 4	13,3	7,7	3,1	3,5	2,3	7,7	8,9
Médias	18,1	10,7	4,6	9,3	7,6	10,7	8,9

⁽¹⁾ Tratamento-testemunha. ⁽²⁾ 960 kg ha⁻¹ de Si.

menor chance de observar resposta à adubação com silício. A maior quantidade de Si extraível desse solo está diretamente associada ao menor grau de intemperismo da fração argila (Quadro 2).

CONCLUSÃO

1. O ácido acético 0,5 mol L⁻¹ foi o que apresentou a melhor estimativa do Si disponível no solo para o arroz de sequeiro.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Gilberto F. Corrêa, da Universidade Federal de Uberlândia, pelas idéias e sugestões; ao técnico de laboratório Paulo Rabelo, pelo auxílio nas análises de Si; à FUNDAÇÃO BANCO DO BRASIL e à FAPEMIG, pelo auxílio financeiro.

LITERATURA CITADA

- ANDERSON, D.L.; SNYDER, G.H. & MARTIN, F.G. Multi-year response of sugarcane to calcium silicate slag on Everglades Histosols. *Agron. J.*, 8:870-874, 1991.
- BROWN, T.H. & MAHLER, R.L. Relationships between soluble silica and plow pans in Palouse silt loam soils. *Soil Sci.*, 145:359-364, 1988.
- DATNOFF, L.E.; RAID, R.N.; SNYDER, G.H. & JONES, D.B. Effect of calcium silicate on blast and brown spot intensities and yields of rice. *Plant Disease*, 75:729-732, 1991.
- ELLIOTT, C.L. & SNYDER, G.H. Autoclave - induced digestion for the colorimetric determination of silicon in rice straw. *J. Agric. Food. Chem.*, 39:1118-1119, 1991.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. Manual de Métodos de Análise de Solo. Rio de Janeiro, 1979. 80p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. Levantamento de média intensidade dos solos e avaliação da aptidão agrícola das terras do Triângulo Mineiro. Rio de Janeiro, 1982. 526p. (Boletim Técnico, 1)
- FOX, R.L.; SILVA, J.; YOUNGE, R.; PLUCKNETT, D.L. & SHERMAN, G.G. Soil and plant silicon and silicate response by sugar cane. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.*, 31:775-779, 1967.
- GIBSON, J.A.E. Kinetics of silicon and aluminum release from soils during extration with 0,01 M calcium chloride. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 25:3393-3403, 1994.
- KILMER, V.J. Silicon. In: BLACK, C.A., ed. *Methods of soil analysis*. Madison, American Society of Agronomy, 1965 p.959-962. (Monograph 9)
- McKEAGUE, J.A. & CLINE, M.G. Silica in soil solution. II. The adsorption of monosilicic acid by soil and by other substances. *Can. J. Soil Sci.* 43:83-96, 1963.
- MILLER, R.W. Soluble silica in soil. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.*, 31:46-50, 1967.
- NONAKA, K. & TAKAHASHI, K. A method of assessing the need of silicate fertilizers in paddy soils. In: *INTERNATIONAL CONGRESS SOIL SCIENCE*, 14., Kyoto, 1990. Proceedings. Kyoto, 1990. 513-514.
- RAIJ, B. van & CAMARGO, A.O. Sílica disponível em solos. *Bragantia*, 32:223-236, 1973.
- SHIUE, J.J. The silicon content in soil of taiwan sugarcane fields. *Rep. Taiwan Sug. Exp. Sta.*, 36:109-116, 1964.
- SNYDER, G.H. Development of a silicon soil test for Histosol-grown rice. Belle Glade, Univ. Florida, 1991. (EREC Res. Report.)