

Análise de silício no solo determinada com extratores utilizados na análise de fósforo

Antonio Nolla¹, Gaspar Henrique Korndörfer², Ernane Miranda Lemes² e Tiago Roque Benetoli da Silva¹

¹Universidade Estadual de Maringá – UEM, Departamento de Agronomia, Campus de Umuarama. Estrada da Paca s/n, CEP.: 87500-000, Bairro São Cristóvão, Umuarama, PR.

²Universidade Federal de Uberlândia – UFU, Instituto de Ciências Agrárias, Campus Umuarama. Avenida Amazonas s/n, Caixa Postal 593, CEP.: 38400-902, Bairro Umuarama, Uberlândia, MG.

anolla@uem.br, ghk@triang.com.br, emlemes@hotmail., trbsilva@uem.br

Resumo: Vários métodos de extração têm sido testados para a determinação de silício no solo. Os métodos mais empregados nas determinações do silício baseiam-se principalmente na determinação colorimétrica. Na extração do fósforo disponível, utiliza-se de ácidos fracos ou a resina trocadora de íons e a colorimetria para efetuar a determinação do fósforo em solução, em um comprimento de onda semelhante à determinação de silício (660 nm). Assim, faz-se necessário testar métodos mais eficientes na análise de Si no solo, na planta e nos fertilizantes. O objetivo do trabalho foi avaliar a viabilidade da extração de silício por extratores utilizados na determinação de fósforo. O trabalho foi realizado na Universidade Federal de Uberlândia, no Instituto de Ciências Agrárias. Para a montagem do ensaio, foram utilizadas doze amostras de diferentes solos provenientes do triângulo mineiro. A extração de silício no solo foi efetuada por Mehlich 1 e Resina e cloreto de cálcio, e a determinação do silício no solo por colorimetria. A estimativa da concentração de silício no solo não se mostrou viável com a utilização dos extratores resina ou duplo ácido.

Palavras-chave: Extração de silício, Mehlich, Resina, Cloreto de cálcio.

Analysis of silicon in soil determined with extractors used in analysis of phosphorus

Abstract: Several extraction methods have been tested for the determination of silicon in the soil. The methods most used for determinations of silicon are mainly based on colorimetric determination. In the extraction of available phosphorus, is used for weak acids or ion exchange resin and colorimetric determination to evaluate the phosphorus determination in solution, in a wavelength similar to the determination of silicon (660 nm). Thus, it is necessary to test more efficient methods for the analysis of silicon in soil, plants and fertilizers. The objective was to evaluate the efficiency of silicon extraction by extractors used in the phosphorus determination. The study was conducted at the Federal University of Uberlândia, at the Institute of Agricultural Sciences. For the assembly of the test, it was used twelve samples of different soils from the mining triangle. The extraction of silicon in the soil was done by Mehlich 1 and Resin and calcium chloride, and the determination of silicon in the soil followed by a colorimetric. The estimate of the soil silicon concentration was not feasible with the use of resin or double acide extractants.

Key words: Silicon extraction, Mehlich, Resin, calcium chloride.

Introdução

O micronutriente silício (Brasil, 2004) é o segundo elemento de maior abundância na crosta terrestre, e se acumula nos tecidos das plantas (Snyder, 2001). O silício acumulado nas plantas tem sido eficiente na redução da perda de água por evapotranspiração, minimiza o ataque de pragas e patógenos e melhora a arquitetura da planta (Korndörfer *et al.* 2003)

Várias classes de solo da região central do Brasil, principalmente nas áreas sob vegetação de cerrado, são pobres em silício disponível para as plantas (Raij e Camargo, 1973). Nessas condições, pode-se esperar respostas para aplicação de Si na forma de fertilizantes e/ou corretivos silicatados, principalmente, quando aplicado em plantas acumuladoras de silício, como é o caso da maioria das gramíneas.

Por ser um nutriente importante para o desenvolvimento das plantas, tem sido testados vários procedimentos para a determinação do silício em solo. Os métodos mais utilizados são os gravimétricos, colorimétricos e por espectrofotometria de absorção. O método gravimétrico baseia-se na fusão alcalina da sílica (Freitas, 1973), e é utilizado para a calibração de métodos mais simples e práticos, sendo este método considerado como padrão. Esse método não é utilizado na rotina dos laboratórios devido à grande demanda de mão-de-obra e tempo (pouca praticidade).

Atualmente, a determinação de Si por Espectrofotometria de Absorção Atômica é feita desde que se tomem alguns cuidados no sentido de reduzir ao mínimo o efeito de interferentes. Concentrações de K^+ e Na^+ na solução devem ser mantidas abaixo de $2mg.L^{-1}$.

Os métodos mais empregados nas determinações do silício baseiam-se principalmente na determinação colorimétrica. O procedimento colorimétrico é rápido, preciso e de baixo custo, além de possibilitarem a determinação de altas (método azul) ou baixas (método amarelo) concentrações de silício.

A determinação colorimétrica envolve a reação do ácido silícico com o ácido molíbdico [$H_4(SiMo_{12}O_{40})$]. Esse processo resulta na formação do complexo ácido sílico-molíbdico, de coloração amarela, cuja formação é máxima após 5 minutos de reação, apresentando pH entre 1,4 e 2,0, (Shell, 1962; Freitas, 1973). Segundo Hallmark *et al.* (1982), existem duas formas desse complexo: o ácido α -sílico-molíbdico (estável em pH mais baixo) e o ácido β -sílico-molíbdico (estável em pH mais alto).

Durante a análise de silício, ocorre uma redução da absorbância em função do tempo de reação, ocasionada, em parte, pela transformação do complexo α em β . Assim, para promover a estabilização da forma α do ácido sílico-molíbdico, faz-se a adição de ácido sulfúrico (H_2SO_4) na solução (Snyder, 2001).

Tanto o complexo sílico-molíbdico amarelo como o azul podem ser utilizados para a determinação colorimétrica do silício. A maioria dos métodos citados na literatura utiliza o complexo azul em razão da sua maior sensibilidade. Se a sensibilidade não for um fator crítico, pode-se eliminar uma das etapas do procedimento de análise quando se utiliza o método amarelo.

A principal fonte de interferência na determinação do Si pelo método colorimétrico é o ferro (consumo de redutor) e o fósforo (reação com o molibdato de amônio) contidos principalmente nas amostras de solo e planta. Tanto o fósforo como o ferro reagem com as formas de molibdênio, formando complexos do tipo fósforo-molibdato, as quais são absorvidas no colorímetro no mesmo comprimento de onda em que é feita a leitura do complexo sílico-molíbico (Freitas, 1973). Para eliminar a interferência do fósforo, utiliza-se o citrato de sódio, ácido oxálico ou ácido tartárico. A adição do ácido tartárico é a mais comumente empregada. O ácido tartárico e o ácido oxálico também são empregados para eliminar a interferência do ferro.

O ferro pode interferir na formação do complexo amarelo sílico-molíbico através da precipitação do molibdato, mas seu efeito é ainda maior no caso do complexo azul, onde o Fe^{+3} consome o agente redutor (Fe^{+2}) causando uma diminuição prematura do complexo sílico-molíbico na solução. Govett, (1961) citam que a interferência do Fe pode ser eliminada, no caso do método azul, usando-se um comprimento de onda próximo a 650 nm ao invés do comprimento de onda de máxima absorção (810 a 820 nm). Os métodos mais utilizados são os gravimétricos, colorimétricos e por espectrofotometria de absorção. Atualmente tem-se optado com o extrator o sal cloreto de cálcio (CaCl_2) para extração do silício no solo (Korndörfer *et al.*, 2004). Após a extração com o CaCl_2 , determinação do teor de silício é efetuada por colorimetria. Esse extrator cloreto de cálcio é um sal que tem a capacidade de extrair o silício "disponível" que se encontra principalmente na solução do solo, podendo extrair algumas formas pouco polimerizadas (Kilmer, 1965; Weaver, 1968).

Na determinação do fósforo, por sua vez, utiliza-se de ácidos fracos (ácido sulfúrico e clorídrico em baixas concentrações) ou a resina trocadora de íons para a extração do nutriente em solução (Raij *et al.*, 2001). De modo geral, existem semelhanças na determinação de silício e fósforo no solo, porque as determinações de fósforo (Mehlich 1) e silício utilizam-se da colorimetria para efetuar a determinação do elemento químico em solução em um comprimento de onda semelhante (660 nm). Assim, haveria a possibilidade de ser utilizado o mesmo extrator para a determinação de silício e fósforo em solução, economizando tempo e mão-de-obra.

Apesar dos benefícios observados no solo onde vem sendo aplicados produtos ricos em silício, é fundamental que este produto apresente uma disponibilidade real do micronutriente no solo. Assim, faz-se necessário testar métodos eficientes de determinação. Dessa forma, para conhecer a necessidade da fertilização com Si e outros fatores relacionados ao "status" do silício no solo, é necessário desenvolver métodos mais eficientes na análise de Si no solo, na planta e nos fertilizantes. Assim, o trabalho foi desenvolvido no intuito de avaliar a viabilidade da extração de silício por extratores utilizados na determinação de fósforo.

Material e Métodos

O trabalho foi realizado na Universidade Federal de Uberlândia (UFU), no instituto de Ciências Agrárias. Para a montagem do ensaio, foram utilizados doze amostras de diferentes solos provenientes do triângulo mineiro (caracterização química descrita na Tabela 1), cujos teores de silício foram determinados pelo extrator cloreto de cálcio (Korndörfer *et al.*, 2004), e com os extratores alternativos Mehlich 1 e Resina, utilizados na rotina de determinação de fósforo. A extração de silício no solo por Mehlich 1 e Resina seguiu a metodologia descrita por EMBRAPA (1999), de modo que a determinação do silício no solo por colorimetria seguiu a metodologia descrita por Korndörfer *et al.* (2004). Os solos foram selecionados em função da grande variabilidade quanto aos atributos de fertilidade e de acidez.

Tabela 1. Caracterização química dos doze solos utilizados para a avaliação de diferentes métodos de determinação de silício no solo

Classificação	M. Orgânica %	P mg kg ⁻¹	V%	pH CaCl ₂	Ca	Mg	K	CTC
					-----	cmolc dm ⁻³	-----	
Latossolo Vermelho distrófico típico (hor. A)	4,2	0,5	2,4	4,3	0,2	0,2	0,2	1,8
Latossolo Vermelho distrófico típico (hor. B)	2,9	0,2	2,9	3,9	0,0	0,1	0,0	5,0
Latossolo Vermelho Amarelo distrófico típico (hor. A)	6,4	0,7	7,5	3,7	0,7	0,3	0,1	7,5
Latossolo Vermelho Amarelo distrófico típico (hor. B)	2,6	0,3	1,1	4,2	0,2	0,0	0,0	4,5
Nitossolo Vermelho Eutroférico chernossólico	2,9	14,2	77	5,7	8,9	2,5	1,1	14,1
Latossolo Vermelho distroférico típico	3,8	1,5	21	4,8	2,0	1,1	0,1	7,3
Argissolo Vermelho – Amarelo eutroférico típico	5,7	1,5	57	4,9	5,1	0,9	0,4	8,9
Alissolo Crômico típico	3,5	1,5	64	4,9	6,7	2,0	0,3	12,1
Latossolo Vermelho Distrófico típico (hor. A)	3,6	2,2	2,1	3,7	0,1	0,1	0,0	2,8
Latossolo Vermelho Distrófico típico (hor. B)	0,6	0,7	1,0	3,8	0,2	0,0	0,0	7,1
Latossolo Vermelho – Amarelo distrófico típico (hor. A)	0,9	2,3	2,2	3,9	0,1	0,0	0,0	3,8
Latossolo Vermelho – Amarelo distrófico típico (hor. B)	0,4	0,2	0,7	4,4	0,1	0,0	0,0	2,2
Neossolo Quartzarênico Órtico típico	0,9	0,3	4,4	3,8	0,1	0,0	0,1	2,5

Resultados e Discussão

A determinação de silício nos diferentes solos apresentou uma elevada amplitude de variação. Na determinação de silício padrão (extrator CaCl₂) os teores de silício apresentaram uma grande variação, entre 1 até 29 mg kg⁻¹ de silício disponível (Tabela 2), o que indica uma boa condição para testar a eficiência dos métodos Mehlich e Resina quanto à determinação de silício disponível no solo.

Tabela 2. Teores de silício disponível em solução extraídos por cloreto de cálcio, Mehlich 1 e Resina

Identificação do solo testado	CaCl ₂ mg.Kg ⁻¹	Mehlich 1 mg.Kg ⁻¹	Resina** mg.Kg ⁻¹
Prova em Branco	0	0	0
Regossolo Quartzarênico Órtico	1	3	2
Latossolo Vermelho Amarelo	5	0,5	2
Latossolo Vermelho distrófico típico (0-29 cm) Uberlândia	5	20	5
Latossolo Vermelho distrófico típico (52-65 cm) Uberlândia	4	21	3,5
Argissolo Vermelho Amarelo eutrófico típico (00-32 cm) Araguari	18	148	6
Latossolo Vermelho Amarelo distrófico típico (00-27 cm) Uberlândia	2	11	6,5
Latossolo Vermelho Amarelo distrófico típico (47-70 cm) Uberlândia	5	29	5
Latossolo Vermelho Amarelo distrófico típico (00-13 cm) Uberlândia	3	25	7,5
Latossolo Vermelho Amarelo distrófico típico (29-57 cm) Uberlândia	7	4080	5
Alissolo Crômico típico (00-14 cm) Nova Ponte	5	7527	10
Latossolo Vermelho Distrófico típico (00-17 cm) Monte Alegre	1	11	3
Latossolo Vermelho Distrófico típico (30-72 cm) Monte Alegre	4	24	3
Nitossolo Vermelho Eutroférico chernossólico (00-11 cm) Indianópolis	29	305	14
Latossolo Vermelho distroférico típico (42-70 cm) C. Dourada	20	132	17

Observou-se, que os teores de silício extraído por Mehlich 1 foram bem mais altos (até 582 vezes) que os determinados por CaCl₂. Isto pode ter ocorrido, provavelmente pelo fato de o Mehlich 1 ser um extrator ácido (HCl 0,05 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 0,0125 mol L⁻¹), capaz de dissolver o silício adsorvido no sítio de troca e, provavelmente, do rompimento da estrutura dos argilominerais (Tabela 2), solubilizando formas de silício naturalmente indisponíveis às plantas. Desta forma, provavelmente o método Mehlich deve estar superestima a real concentração de silício nos solos testados. Assim, os resultados apresentados no trabalho indicam que o extrator Mehlich-1 parece não apresentar adequação para a determinação de silício no solo.

Estabelecendo-se uma relação entre os resultados de silício obtidos pelos extratores cloreto de cálcio e Mehlich 1, observa-se na Figura 1, valores bastante discrepantes em função dos altos teores de silício obtidos pelo extrator Mehlich 1, de forma que a equação de regressão obtida através da relação entre os dois métodos apresenta um baixo ajuste ($R^2 = 0,04$). Isto demonstra que o método proposto (Mehlich-1) é pouco viável para a determinação de silício no solo, devido à sua alta capacidade de dissolver e extrair silício que não está

prontamente disponível para a absorção radicular das plantas que possam ser cultivadas no solo.

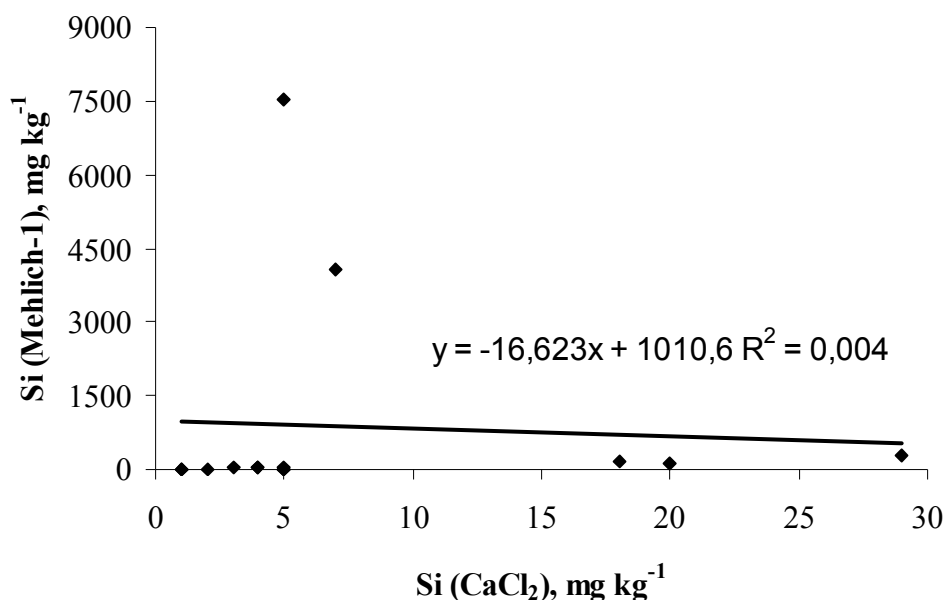


Figura 1. Relação entre os teores de silício determinados pelos extratores Mehlich 1 e CaCl_2 dos solos estudados.

O mesmo procedimento foi efetuado, comparando-se os resultados obtidos pelo extrator padrão (CaCl_2) e resina, de forma que foi estabelecida a relação entre os resultados de silício obtidos pelos extratores cloreto de cálcio e resina para os diversos solos. Pode-se observar uma maior semelhança entre os teores de silício obtidos entre os dois métodos testados (Figura 2). No entanto, existe pouca sensibilidade do extrator quanto aos teores determinados pelo método padrão. No solo 06, por exemplo, (Argissolo Vermelho Amarelo eutrófico típico (00-32 cm) Araguari) a extração com resina determinou uma concentração de silício mais de três vezes inferior ao teor de silício extraído pelo CaCl_2 , enquanto que no solo 07 (Latosolo Vermelho Amarelo distrófico típico (00-27 cm) Uberlândia) o teor de silício com resina foi 3,25 vezes superior. Assim, são necessários maiores estudos para aumentar o ajuste entre a relação entre o silício extraído pelo CaCl_2 e a resina, que no estudo apresentou um baixo coeficiente de determinação (0,59) (Figura 2). Uma sugestão de estudos posteriores pode ser relacionada à temperatura durante a extração de silício. A temperatura de incubação do solo ou de agitação (extração) pode ser um fator crítico na avaliação de um método de análise de Si disponível no solo de uma dada região agro-ecológica, uma vez que a

capacidade do solo em suprir Si e a absorção de Si depende da temperatura (Sumida e Ohyama 1990).

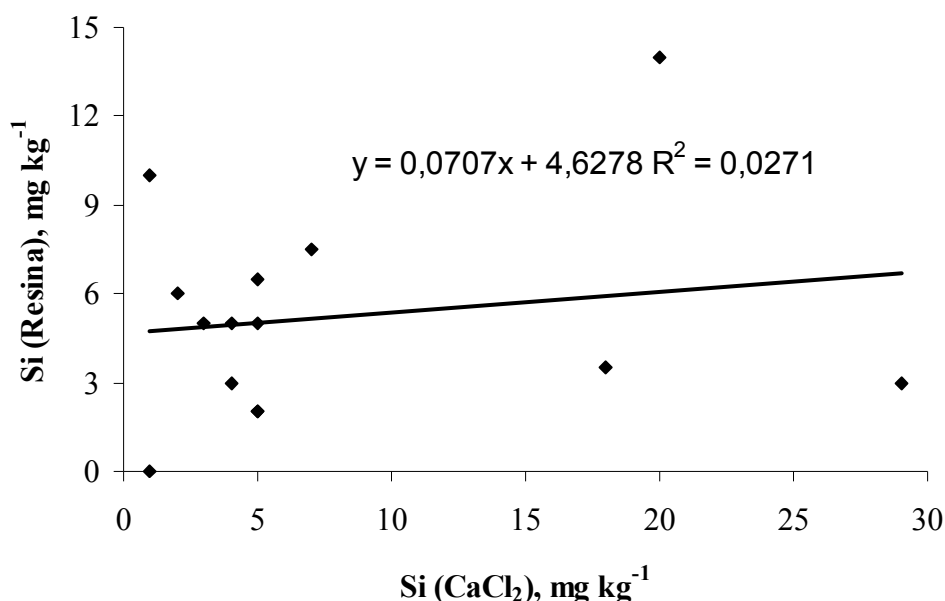


Figura 2. Relação entre os teores de silício determinados pelos extratores resina e CaCl₂ dos solos estudados.

Com os resultados obtidos no estudo comparando a determinação de silício por diferentes métodos de extração, pode-se afirmar que os extratores resina e duplo ácido não são recomendados para quantificar a concentração de silício no solo. No entanto, faz-se necessário desenvolver estudos complementares, variando-se o tempo de extração, a concentração dos ácidos e o tipo de resina trocadora utilizada. Assim, alterações na metodologia de extração podem vir a estabelecer uma melhor relação entre os métodos, possibilitando apenas uma extração para a determinação de Si e P, o que pode reduzir custos e aumentar a rapidez na determinação dos dois nutrientes requeridos para o desenvolvimento das plantas.

Conclusões

A estimativa da concentração de silício no solo não é viável com a utilização dos extratores resina ou duplo ácido (Mehlich).

Referências

BRASIL DECRETO Nº 2954. **Aprova o regulamento da lei nº 6894 de 16 de janeiro de 1980, que dispõe sobre a inspeção e fiscalização da produção e do comércio de**

fertilizantes, corretivos, inoculantes ou biofertilizantes destinados à agricultura, e dá outras providências. Normas jurídicas – DEC 004954, 14 jan., 2004, 27 p.

EMBRAPA - Centro Nacional de Pesquisas de Solos. **Manual de Análises Químicas de Solos, Plantas e Fertilizantes.** Brasília: Embrapa Comunicação para transferência de tecnologia, 1999

FREITAS, L.C. **Determinação colorimétrica do silício em solos.** 1973. 104 0. Tese (Doutorado em Agronomia) – Universidade Estadual de São Paulo (UNESP), Jaboticabal, 1973.

GOVETT, G.J. Critical factors in the colorimetric determination of silicon. **Analytical Chemistry Acta**, v.25, p.69-80, 1961.

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

KILMER, V. J. Silicon. In: BLACK, C. A. (Ed.). **Methods of soil analysis.** Madison: American Society of Agronomy, 1965. p. 959-962. (Monograph 9).

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

KORNDÖRFER, G.H.; PEREIRA, H.S.; CAMARGO, M.S. – **Silicatos de Cálcio e Magnésio na Agricultura.** 3.ed. Uberlândia: GPSi/ICIAG/UFU, 2003. 28 p. (Boletim Técnico, 1).

RAIJ, B. van; CAMARGO O. A. Sílica solúvel em solos. **Bragantia**, v. 32, p. 223-236, 1973.

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

SHELL, H.R. Silicon In.: KOLTHOFF, I.M.; ELVING, P.J. (Eds) **Treatise on analytical chemistry.** v.2. New Hork: Interscience publishers, 1962. p. 1-28.

SNYDER, G. H.. Methods for silicon analysis in plants, soils and fertilizers. IN.: DATNOFF, L.E.; SNYDER, F.H.; KORNDÖRFER, G.H. (Eds.) **Silicon in Agriculture.** Amsterdam: Elsevier Science B. V. 2001. p. 185-191.

WEAVER, R.M.; SYERS, J.K.: e M.L. JACKSON. Determination of silicon in citrate-bicarbonate-dithionite extracts of soils. **Soil Science Society of American Journal**, v. 32, p. 497-501, 1968.

SUMIDA, H. Effects of nitrogen nutrition on silica uptake by rice plant. **Japanese Journal of Soil Science Plant Nutrition**, v. 63, p.633-638. 1992.

Recebido em: 26/06/2010

Aceito para publicação em: 12/07/2010