

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS

**INTERAÇÃO FÓSFORO-SILÍCIO-FLÚOR EM MATERIAIS DE SOLO OXÍDICO E
USO BENÉFICO DE SUBPRODUTO DA INDÚSTRIA DE FERTILIZANTES
FOSFATADOS NA SOJA**

CAMILA SILVA BORGES

UBERLÂNDIA
MINAS GERAIS - BRASIL
2018

CAMILA SILVA BORGES

**INTERAÇÃO FÓSFORO-SILÍCIO-FLÚOR EM MATERIAIS DE SOLO OXÍDICO E
USO BENÉFICO DE SUBPRODUTO DA INDÚSTRIA DE FERTILIZANTES
FOSFATADOS NA SOJA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Uberlândia como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental – Mestrado, área de concentração em Processos Ambientais, para obtenção do título de “Mestre em Meio Ambiente e Qualidade Ambiental”

Orientador: Prof. Dr. Enio Tarso de Souza Costa

UBERLÂNDIA
MINAS GERAIS - BRASIL
2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

B732i
2018

Borges, Camila Silva, 1992

Interação fósforo-silício-flúor em materiais de solo oxídico e uso
benéfico de subproduto da indústria de fertilizantes fosfatados na soja /
Camila Silva Borges. - 2018.

138 f. : il.

Orientador: Enio Tarso de Souza Costa.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental.

Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2018.175>

Inclui bibliografia.

1. Qualidade ambiental - Teses. 2. Reaproveitamento - Teses. 3.
Adubos e fertilizantes - Indústria - Teses. 4. Solos – Qualidade - Teses.
I. Costa, Enio Tarso de Souza. II. Universidade Federal de Uberlândia.
Programa de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental. III. Título.

CDU: 574

Angela Aparecida Vicentini Tzi Tziboy – CRB-6/947

CAMILA SILVA BORGES

**INTERAÇÃO FÓSFORO-SILÍCIO-FLÚOR EM MATERIAIS DE SOLO OXÍDICO E
USO BENÉFICO DE SUBPRODUTO DA INDÚSTRIA DE FERTILIZANTES
FOSFATADOS NA SOJA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Uberlândia como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental – Mestrado, área de concentração em Processos ambientais, para obtenção do título de “Mestre em Meio Ambiente e Qualidade Ambiental”

APROVADA em 08 de fevereiro de 2018

Prof. Dr. Hamilton Seron Pereira

UFU

Prof. Dr. Bruno Teixeira Ribeiro

UFLA

Prof. Dr. Luiz Roberto Guimarães Guilherme

UFLA

Prof. Dr. Enio Tarso de Souza Costa
Instituto de Ciências Agrárias – UFU
(Orientador)

UBERLÂNDIA
MINAS GERAIS – BRASIL
2018

“L'important n'est pas ce qu'on fait de nous,
mais ce que nous faisons nous-mêmes de ce que
l'on fait de nous”

(O importante não é aquilo que fazem de nós,
mas o que nós mesmos fazemos do que os
outros fizeram de nós)

Jean-Paul Sartre

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Clara e Josimar, pelo amor incondicional e pelo exemplo a ser seguido. Sem o suporte de vocês mais uma importante etapa não estaria sendo concluída. A vocês, meu amor e dívida eterna.

À minha querida irmã Gabriela, pessoa com os mais nobres elementos.

Ao professor Dr. Enio Tarso de Souza Costa, excelente orientador e profissional. Com você aprendi o significado de trabalho duro e de persistência. Com você aprendi a “fazer o melhor na condição que temos enquanto não temos condições melhores de fazer melhor ainda”. Obrigada pela confiança, paciência, orientação e pela amizade.

Ao professor Dr. Bruno Teixeira Ribeiro. Você foi essencial na minha formação acadêmica, profissional e pessoal. Com você adquiri conhecimentos e muitos valores. Você sempre será muito especial para mim. A você meu infinito obrigado!

Ao Marco Aurélio, pelas boas horas de conversas e risadas no Laboratório de Manejo do Solo da UFU. Você é especial para mim.

Ao Paulo, meu braço direito, esquerdo e mais um terceiro imaginário no Laboratório de Ciência do Solo em Monte Carmelo. Sem sua ajuda e amizade o desenvolvimento desde projeto teria sido infinitamente mais laborioso e desgastante.

Ao Rooges, pelo amor, amizade, carinho e companheirismo. Seu apoio e parceria foram essenciais para mais uma etapa vencida. Você é meu porto seguro.

A professora Dra. Adriane Andrade Silva (Drika) pela amizade, ajuda e por carinhosamente ter me acolhido em sua casa durante o período em que fiquei em Monte Carmelo. Obrigada!

À equipe do LCSOL: Andressa, Lívia, João Paulo e em especial à querida Taíne.

Ao professor Dr. Luiz Roberto Guimarães Guilherme, pela oportunidade de trabalhar neste projeto que foi um grande desafio. Ao professor Bebeto, também muito obrigada pela confiança.

Ao professor. Dr. Guilherme Lopes e sua equipe Vitor e Leonardo pela imensa ajuda em campo.

Ao professor. Dr. Hamilton Seron Pereira e a equipe do Laboratório de Fertilizantes da UFU, e em especial ao Luiz Henrique, Luiz Felipe, Antônio e Thiago pela amizade e grande ajuda nas análises de silício.

Ao professor Dr. Guilherme Resende Corrêa, pela constante disposição e ajuda na classificação do solo.

Ao professor Dr. Ednaldo Carvalho Guimarães pela disponibilidade e ajuda com as análises estatísticas.

Ao servidor Edmar Vieira de Oliveira do Laboratório de Geografia Física do Campus Monte Carmelo da UFU pela colaboração na montagem da figura da localização da área experimental.

Ao professor Dr. Ricardo Reis Soares, pela disponibilização de análises que enriqueceram este trabalho; ao doutorando Franciel, pela ajuda com o equipamento ASAP.

À professora Dra. Nívia Maria Coelho pela ajuda e atenção na metodologia de determinação de flúor.

A minha querida Julia, por todos os mais deliciosos momentos de diversão e carinho.

À Lorrane, Dalva, Lorena, Mariá e Alini pela amizade.

Ao Centro de Tecnologia Agrícola e Ambiental (CAMPO) e sua equipe da Fazenda Coromandel pela enorme ajuda na implantação dos experimentos de campo, em especial ao Geraldo, ao Thiago, ao Sr. Miguel e ao Tiãosinho.

O Instituto Tecnológico Vale (ITV) pelo suporte financeiro para implantação dos experimentos de campo e recurso para aquisição de materiais de laboratório.

A CAPES, FAPEMIG e CNPq pela concessão de bolsas de estudo, sem as quais a realização desta teria sido financeiramente muito mais difícil.

Ao ICIAG-UFU e ao DCS-UFLA pelo suporte na implantação dos experimentos de laboratório.

Ao Laboratório de Processos Catalíticos e ao Laboratório Multusuário da Faculdade de Engenharia Química e Instituto de Química da UFU.

Ao povo brasileiro, por financiar meus estudos.

SUMÁRIO

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIACÕES	i
RESUMO GERAL	1
GENERAL ABSTRACT.....	2
CAPÍTULO 1: REVISÃO DE LITERATURA.....	3
1 INTRODUÇÃO GERAL	4
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	6
2.1 Fósforo	6
2.2 Silício	7
2.3 Flúor.....	8
2.4 Atributos de solos oxídicos.....	9
2.5 Produção de fertilizantes fosfatados e geração de subproduto contendo cálcio, silício e flúor.....	12
3 REFERÊNCIAS	15
CAPÍTULO 2: INTERAÇÃO FÓSFORO-SILÍCIO-FLÚOR EM MATERIAIS DE SOLO OXÍDICO.....	20
RESUMO.....	21
ABSTRACT	22
1 INTRODUÇÃO	23
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	24
2.2 Preparo e caracterização das amostras de solo.....	26
2.2.1 Obtenção da fração argila	26
2.2.2 Análise granulométrica.....	27
2.2.3 Análise química.....	28
2.2.4 Concentração dos elementos extraídos pelo ataque ácido	29
2.2.5 Ferro e alumínio extraídos por oxalato ácido de amônio	30
2.2.6 Ferro e alumínio extraídos por ditionito-citrato-bicarbonato de sódio	31
2.2.8 Difratometria de raios-X.....	32
2.2.9 Área superficial específica e porosidade	32
2.2.10 Ponto de efeito salino nulo e delta pH	34
2.3 Adsorção e dessorção de fósforo, silício e flúor	36
2.3.1 Ajuste de pH.....	36
2.3.2 Adsorção	38
2.3.2.1 Equações de adsorção	40
2.3.3 Dessorção	41

2.4 Deslocamento do fósforo por silício e flúor.....	42
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
3.1 Adsorção de fósforo, silício e flúor	44
3.1.1 Influência do balanço líquido de cargas.....	55
3.1.2 Influência da mineralogia da fração argila.....	60
3.1.3 Influência da matéria orgânica.....	63
3.2 Dessorção de fósforo, silício e flúor	65
3.3 Deslocamento do fósforo pelo silício e flúor	70
4 CONCLUSÕES.....	74
5 REFERÊNCIAS	75
CAPÍTULO 3: USO BENÉFICO DE SUPRODUTO DA INDÚSTRIA DE FERTILIZANTES FOSFATADOS NA SOJA.....	82
RESUMO.....	83
ABSTRACT.....	84
1 INTRODUÇÃO	85
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	87
2.1. Primeira safra.....	87
2.2. Segunda safra.....	94
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	96
3.1 Primeira safra	96
3.1.1 Atributos do solo	96
3.1.2 Teores foliares de nutrientes e silício.....	108
3.1.3 Produção.....	112
3.1.4 Teores de nutrientes e silício nos grãos	113
3.2 Segunda safra	116
3.2.1 Atributos do solo	116
3.2.2 Teores foliares de nutrientes	127
3.2.3 Produção.....	130
3.2.4 Teores de nutrientes nos grãos	133
4 CONCLUSÕES.....	136
5 REFERÊNCIAS	136

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIAÇÕES

CMA – Capacidade Máxima de Adsorção

CMAF – Capacidade Máxima de Adsorção de Flúor

CMAP – Capacidade Máxima de Adsorção de Fósforo

CMASi – Capacidade Máxima de Adsorção de Silício

Ct – Caulinita

Fh – Ferrihidrita

Gb – Gibbsita

Gt – Goethita

Hm – Hematita

Lp – Lepdocrocita

Lwa – Latossolo Amarelo Ácrico plintossólico

PCZ – Ponto de Carga Zero

PESN – Ponto de Efeito Salino Nulo

TFSA – Terra Fina Seca ao Ar

RESUMO GERAL

O fósforo (P) e o cálcio (Ca) são macronutrientes de plantas e contribuem com importantes funções metabólicas. Já o silício (Si), embora não o seja assim considerado, é classificado como elemento benéfico em reconhecimento ao seu efeito condicionador do meio. Diferentemente dos demais, o flúor (F) é essencial somente para humanos, mas sua presença no solo até determinadas concentrações pode contribuir na neutralização do alumínio e na dessorção do fósforo previamente adsorvido. No processo de fabricação de ácido fosfórico, a indústria de fertilizantes emana grandes quantidades de gases contendo Si e F, os quais devem ser capturados e neutralizados para evitar a poluição atmosférica. A reação de captura e neutralização dos gases possibilita a obtenção de um subproduto contendo Ca, Si e F que apresenta potencial para reaproveitamento com foco no uso agrícola. O objetivo deste estudo é avaliar o potencial de uso deste subproduto como condicionador de solo. Para isso, foram realizados experimentos de adsorção, de dessorção e de deslocamento envolvendo Si, P e F em horizontes de um Latossolo Amarelo Ácrico plintossólico, bem como a avaliação de dois cultivos da cultura da soja neste mesmo solo após a aplicação do subproduto contendo Si, Ca e F. Inicialmente, foi realizada a caracterização do solo por meio das análises de fertilidade, balanço de cargas, textura, área superficial específica, porosidade, ataque sulfúrico, cristalinidade dos sesquióxidos de ferro e alumínio e difratometria de raios-X e do subproduto pela composição química e poder relativo de neutralização. A capacidade sortiva do P, Si e F foi realizada em solução de NaCl 30 mmol L⁻¹, com o pH ajustado para 5,5, sendo utilizadas as seguintes concentrações de cada um dos elementos: 0; 0,05; 0,10; 0,20; 0,40; 0,80 e 1,6 mmol L⁻¹. A dessorção foi realizada pela adição de NaCl 30 mmol L⁻¹ a pH 5,5 sem adição dos respectivos elementos. No deslocamento, as amostras foram previamente adsorvidas com doses crescentes de P (0; 0,003; 0,008; 0,016; 0,032; 0,113; 0,226; 0,807; 2,260 e 4,520 mmol L⁻¹) e na solução de dessorção foram adicionados 0,6 mmol L⁻¹ de Si e F mono e multielementar para promoverem o deslocamento do P previamente adsorvidos. Os modelos Langmuir e Freundlich foram utilizados para obtenção dos parâmetros sortivos do solo e a dessorção ajustada às curvas de regressão. Para a avaliação agronômica, foram realizados dois cultivos de soja em uma área com diferentes tipos de manejo utilizando-se o subproduto nas doses de 500 e 1000 kg ha⁻¹ e uma fonte comercial de Si, nas doses de 400 e 800 kg ha⁻¹. O delineamento experimental foi em blocos, contendo um tratamento controle e as respectivas doses de cada um dos produtos considerando o mesmo aporte de Si. As variáveis respostas utilizadas consistiram de avaliações realizadas no solo e na cultura. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram adequados para explicar o comportamento sortivo dos elementos e possibilitaram a obtenção dos parâmetros que indicaram maior capacidade de adsorção de F, seguido de P e Si para o horizonte superficial (Ap) e P, F e Si para os horizontes subsuperficiais (Bw e Bf). Não foi constatado deslocamento do P por Si e F, sendo a matéria orgânica e os teores dos óxidos de ferro e alumínio os parâmetros que mais influenciaram na adsorção e dessorção desses elementos no solo. Os parâmetros avaliados no solo e na cultura não possibilitaram comprovar o efeito do subproduto nos dois cultivos de soja. No entanto deve-se avaliar o possível efeito residual do subproduto nos anos posteriores.

Palavras-chave: Solo, Subproduto, Condicionador, Produção, Ambiente.

GENERAL ABSTRACT

Phosphorus (P) and calcium (Ca) are macronutrients of plants and contribute to important metabolic functions. However, silicon (Si), although not considered as such, is classified as a beneficial element in recognition of its environmental conditioning effect. Different from the others fluorine (F), it is essential only for humans, but its presence in the soil up to certain concentrations may contribute to the neutralization of aluminum and desorption of previously adsorbed phosphorus. In the phosphoric acid manufacturing process, the fertilizer industry emits large quantities of gases containing Si and F, which must be captured and neutralized to avoid atmospheric pollution. The gas capture and neutralization reaction makes it possible to obtain a by-product containing Ca, Si and F that has potential for reutilization with a focus on agricultural use. The objective of this study is to evaluate the potential use of this byproduct as soil conditioner. For this, adsorption, desorption and displacement experiments involving Si, P and F were carried out in horizons of a Plintossolic Yellow Latosol, as well as the evaluation of two soybean crops in the same soil after application of the by-product containing Si, Ca and F. The soil characterization was performed through fertility, load balance, texture, specific surface area, porosity, sulfuric attack, crystallinity of iron and aluminum sesquioxides and X-ray diffraction and by-product by chemical composition and relative neutralization power. The sorptive capacity of P, Si and F was performed in NaCl solution 30 mmol L^{-1} , with the pH adjusted to 5.5, using the following concentrations of each of the elements: 0; 0.05; 0.10; 0.20; 0.40; 0.80 and 1.6 mmol L^{-1} . Desorption was performed by the addition of 30 mmol L^{-1} NaCl at pH 5.5 without addition of the respective elements. In the displacement, the samples were previously adsorbed with increasing doses of P (0, 0.003, 0.008, 0.016, 0.032, 0.113, 0.226, 0.807, 2.266 and $4.520 \text{ mmol L}^{-1}$) and in the desorption solution 0.6 mmol L^{-1} of Si and F mono and multielement were added to promote the displacement of P previously adsorbed. The Langmuir and Freundlich models were used to obtain the soil sorption parameters and the desorption adjusted to the regression curves. For the agronomic evaluation, two soybean cultivations were carried out in an area with different types of management using the by-product at 500 and 1000 kg ha^{-1} and a commercial source of Si at 400 and 800 kg ha^{-1} . The experimental design was in blocks, containing a control treatment and the respective doses of each of the products considering the same contribution of Si. The variables responses consisted of evaluations carried out in the soil and in the culture. The Langmuir and Freundlich models were adequate to explain the sorption behavior of the elements and allowed to obtain the parameters that indicated higher adsorption capacity of F, followed by P and Si for the surface horizon (Ap) and P, F and Si for the subsurface horizons (Bw and Bf). It was not observed the P displacement by Si and F, being the organic matter and the iron and aluminum oxide content the parameters that most influenced the adsorption and desorption of these elements in the soil. The parameters evaluated in the soil and in the crop did not make it possible to prove the effect of the byproduct in the two soybean crops. However, the possible residual effect of the by-product in subsequent years should be assessed.

Keywords: Soil, By-product, Amendment, Production, Environment.

CAPÍTULO 1: REVISÃO DE LITERATURA

1 INTRODUÇÃO GERAL

O fósforo (P) é um elemento essencial para a vida, sendo de fundamental importância sua adição no solo para nutrição das plantas (DECHEM & NACHTIGALL, 2007). No solo, o P inorgânico ocorre na forma do íon ortofosfato (PO_4^{3-}), tendo como fonte as rochas fosfáticas fosforitas e apatitas. Essas rochas são processadas para obtenção do ácido fosfórico (H_3PO_4), componente principal na fabricação de vários fertilizantes fosfatados (ALCARDE, 2007).

O silício (Si) é liberado na solução do solo como ácido monosilícico (H_4SiO_4) e, ao contrário do P, não é nutriente de planta. Sua presença no meio é relatada por vários autores como benéfica por proporcionar maior resistência ao ataque de pragas e doenças e, consequentemente, contribuindo para incrementos de produtividade (MA, 2004). O flúor (F), ao contrário do Si e do P, não é requerido na nutrição de plantas. No entanto, para os humanos, o F é considerado essencial e por isso faz parte como insumo de diversos produtos. Sua ocorrência na natureza na forma de íon fluoreto (F⁻) está relacionada à sua ocorrência nas rochas e minerais como produto do intemperismo, bem como na adição de atividades humanas dentre as quais destacam-se as indústrias de produção de fertilizantes fosfatados e metalurgia (KABATA-PENDIAS & MUKHERJEE, 2007; STACEY; McLAUGHLIN; HETTIARACHCHI, 2010).

Várias são as reações entre os elementos e o solo, além dos próprios atributos do solo que controlam a disponibilidade de nutrientes, sobretudo de P para as plantas. Dentro as reações destacam-se as de sorção, dessorção, solubilização e complexação e dentre os atributos do solo, tem-se a área superficial específica do solo, a quantidade de argila, a mineralogia da fração argila, a matéria orgânica, o pH e outros (SPARKS, 2003).

O conhecimento da interferência dessas reações e dos atributos do solo é de fundamental importância para entender a dinâmica do P, sua disponibilidade para as plantas e a eficiência de aproveitamento dos adubos fosfatados. Esse conhecimento se torna bastante relevante no manejo de P nos Latossolos. A ordem dos Latossolos comprehende a classe de solos, comparada às outras 12 classes, de maior abrangência no território nacional, sobretudo no bioma Cerrado. São solos que possuem sua gênese ligada a transformação dos minerais facilmente alteráveis em condições de intensa

dessilicificação, lixiviação de bases e concentração residual de sesquióxidos de ferro e alumínio (RESENDE et al., 2014).

Os componentes mineralógicos de Latossolos apresentam caráter anfótero, podendo apresentar predomínio de cargas positivas ou negativas dependendo do pH do solo (ALLEONI et al., 2009). Por apresentarem baixíssima capacidade de gerar cargas negativas, a matéria orgânica torna-se um componente de fundamental importância nesses solos. Por possuir elevada área superficial específica e altíssima capacidade de geração de cargas negativas a matéria orgânica pode competir com os elementos aniónicos pelos sítios de adsorção no solo, mantendo estes em solução (DICK et a., 2009).

Associada à matéria orgânica tem-se também o marcante efeito do pH na geração de cargas negativas. A alteração desse atributo ocorre mediante a adição de corretivos e condicionadores do solo, sobretudo aqueles contendo elementos como o silício, cálcio e magnésio (RAMOS et al., 2006). Esses elementos, associados à geração de cargas negativas decorrentes da elevação do pH, poderão competir nas suas formas aniónicas com sítios no solo responsáveis pela fixação de P. O sinergismo de todos esses fatores irá contribuir para aumentar a disponibilidade de P no solo, aumentar a eficiência dos fertilizantes fosfatados e propiciar um melhor desenvolvimento de plantas.

Nesse contexto, a indústria de fertilizantes fosfatados tem gerado um subproduto (AgroSiCa) que apresenta potencial para uso no solo com a finalidade de aportar cálcio (Ca) e Si ao meio. Esse subproduto também contém F, o qual, juntamente com Si, poderá desempenhar efeito condicionador do solo com relação à redução da fixação de P e, consequentemente, aumento de sua disponibilidade para as plantas.

Desse modo, considerando o uso benéfico do AgroSiCa tanto pelo aporte de Ca e Si ao solo quanto pelo potencial do F e Si deslocarem o P adsorvido, o objetivo geral desse trabalho foi avaliar o potencial de uso desse subproduto como condicionador de solo tendo a soja como cultura de resposta. A seguir apresenta-se um referencial teórico abordando os principais elementos envolvidos (e.g., P, Si e F) bem como suas interações com atributos do solo.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Fósforo

O fósforo (P), na constituição da crosta terrestre, é o décimo primeiro elemento mais abundante, perfazendo 0,1 % de sua constituição litológica (BIANCHI, 2007), podendo ser encontrado em rochas, solos, plantas e animais (DECHEM; NACHTIGALL, 2007). Nos seres vivos, é encontrado na estrutura do DNA compondo cadeias de fosfato (desoxirribose), na estrutura da membrana celular como fosfolipídios, dentre outros. Além de fazer parte de estruturas, o P participa ativamente nos processos respiratório, transporte e armazenamento de energia compondo moléculas de ATP, NADP, NADPH (DECHEM; NACHTIGALL, 2007). Sua essencialidade na nutrição de plantas, além dos já mencionados diz respeito também a sua ativa participação no crescimento e divisão celular, fotossíntese, crescimento de raízes e formação de sementes. Sua deficiência na nutrição de plantas manifesta-se com o aparecimento de áreas mortas nas folhas, frutos e caule, apresentando as folhas coloração arroxeadas. Esses sintomas são resultantes da redução da respiração, fotossíntese e síntese proteica, culminando na redução do crescimento, brotação e desenvolvimento de raízes levando a perdas de produção (DECHEM; NACHTIGALL, 2007).

No que diz respeito às fontes, o P inorgânico está no solo na forma do íon ortofosfato (PO_4^{3-}) compondo as rochas fosfáticas. As rochas sedimentares são fonte de aproximadamente 85% das rochas fosfáticas, sendo as fosforitas seu maior expoente. Por sua vez, as rochas metamórficas e magmáticas compõem 15% das fontes de fósforo natural. Neste grupo, está a principal rocha fosfática brasileira conhecida como apatita - $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{Cl},\text{F},\text{OH})_2$, a qual dependendo de sua composição subdivide-se em cloroapatita, hidroxiapatita e fluorapatita. As apatitas são ditas fosfatos “duros”, isto é, possuem poucas substituições de íons PO_4^{3-} por CO_3^{2-} , fazendo com que tenham elevada dureza. Essa característica onera seu processamento para obtenção do ácido fosfórico (H_3PO_4), componente principal na fabricação de vários fertilizantes fosfatados.

O Brasil é o quarto consumidor mundial de fertilizante fosfatado, ficando atrás apenas da China, Índia e Estados Unidos. No ano de 2012, de acordo com dados publicados pelo Instituto Brasileiro de Mineração (IBRAM, 2012), o Brasil somou à produção mundial de rocha fosfática 6,2 milhões de toneladas, perfazendo 3,25% do

montante final. Ainda, de acordo com o mesmo relatório, no mesmo ano o consumo brasileiro de P na forma de N-P-K foi de 3,2 milhões de toneladas sendo que desta quantia, 1,7 milhões de toneladas foram importadas.

Assim, o Brasil encontra-se em posição de desvantagem na relação consumo/produção, uma vez que o consumo superando a produção interna resulta na necessidade de importação para atender as demandas do mercado nacional. Diante deste cenário, medidas que busquem maximizar o aproveitamento do fosfato e técnicas que visem aumentar a eficiência do P aplicado no campo são necessárias.

2.2 Silício

O silício (Si) representa 27,7% da crosta terrestre e é encontrado na natureza na forma de óxido de silício (SiO_2), constituindo rochas e minerais. Com o intemperismo dos minerais que o contém, o silício é liberado na solução do solo como ácido monossilícico (H_4SiO_4) (EPSTEIN, 2001), cuja forma pode ser absorvida pelas plantas (DECHEN; NACHTIGALL, 2007).

O silício, ao contrário do P não é nutriente de planta, mas sua presença no meio é relatada por vários autores como benéfica. A capacidade das plantas em acumular Si em seus tecidos varia grandemente, e por isso elas podem ser divididas em acumuladoras e não acumuladoras (TUBANA; BABU; DATNOFF, 2016). As principais acumuladoras incluem espécies comumente pertencentes às gramíneas (*Poaceae*), como o arroz e, aquelas não acumuladoras são representadas por espécies comumente pertencentes às leguminosas (*Fabaceae*), como a soja. (MA; MIYAKE; TAKAHASHI, 2001).

Os principais benefícios relacionados a esse elemento na nutrição de plantas dizem respeito, entre outros, à maior resistência ao ataque de pragas e doenças (CARVALHO et al., 1999). Essa maior resistência das plantas associada ao Si é atribuída em parte a maior rigidez da parede celular, constituindo uma barreira física no vegetal, além de outras formas de defesa (KORNDORFER; DATNOFF, 1995). Na cultura da cana-de-açúcar em especial, seu efeito benéfico pode ser comprovado por incrementos na produtividade (KORNDORFER et al., 2002).

Além dos mencionados benefícios, o Si também pode contribuir no solo para melhorar o desenvolvimento de plantas. Esse elemento pode ser aplicado no solo na forma de silicato de cálcio (CaSiO_3) contribuindo na correção da acidez, no aumento da

capacidade de troca de cátions e no aporte de Ca^{2+} no solo uma vez que em solução há a liberação de OH^- e, ou, consumo de H^+ , além da liberação de Ca^{2+} . No final da reação, há a formação da molécula de H_4SiO_4 no solo (ALLEONI et al., 2009). Esse elemento, na solução do solo, também pode coordenar os oxigênios associados a outros cátions como o Al^{3+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} formando minerais silicatados cristalinos e mal cristalizados muito comumente encontrados no solo (KÄMPF; CURI, 2003; KER et al., 2012).

Outro efeito benéfico do Si no solo diz respeito a sua interação com o P em solução. Tal interação está relacionada à competição do Si pelos mesmos sítios de adsorção de P na fração mineral. Pozza et al. (2007) avaliaram a sorção e dessorção competitiva entre diferentes ânions em gibbsita de um Gleissolo e encontraram a seguinte sequência de adsorção a 30% da capacidade máxima: fosfato > silicato > sulfato >>> nitrato. Em ensaio de competição entre silicato e fosfato, os mesmos autores observaram a capacidade do P em deslocar o Si previamente adsorvido e vice-versa. Além disso, constataram que a aplicação de P posterior à de Si pode reduzir até 41% da adsorção de fosfato e, consequentemente, a disponibilidade deste nutriente pode ser aumentada. Tal fato, explicam os mesmos autores, que o H_4SiO_4 se transforma em H_3SiO_4^- e adsorve-se à gibbsita, impedindo ou dificultando a adsorção de fosfato e tornando-o mais disponível em solução.

2.3 Flúor

O flúor (F), ao contrário do Si e do P, não é requerido na nutrição de plantas. Porém, para os humanos, é considerado essencial por fazer parte da composição de ossos e dentes. Nas atividades humanas é utilizado como insumo para diversas atividades, tais como produção de inseticidas, produção de compostos farmacêuticos, de higiene e limpeza, fluoretação da água de abastecimento público, dentre outros.

A ocorrência do F na natureza, representado pelo íon fluoreto (F), está relacionada à composição de rochas e minerais e a seus produtos de intemperismo. De maneira antropogênica, sua ocorrência no meio está, dentre outras atividades, relacionada aos ramos industriais de produção de fertilizantes fosfatados e metalurgia.

Adriano (1986) relata os teores médios de 1000, 650 e 300 mg kg^{-1} de F na composição de rochas básicas, minerais silicatados e solos respectivamente. Da forma natural de ocorrência, os minerais fluorita (CaF) e fluorapatita [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$] são os mais expressivos compostos contendo F na natureza e, sua concentração no solo, segundo

Amaral (1997), aumenta em profundidade. Na solução do solo, o mesmo autor estima em 5 a 10% a concentração de F total, atingindo raramente concentrações superiores a 1 mg L⁻¹ em condições naturais. Em solos com pH ácido (pH < 6), as principais espécies de F estão complexadas com compostos de ferro (FeF²⁺, FeF₂⁺, FeF₃) e alumínio (AlF²⁺, AlF₂⁺, AlF₃), ao passo que em solos com pH superior a 6 a espécie dominante de F em solução é o íon fluoreto.

Fosfato e fluoreto são ânions fortemente adsorvidos na superfície dos óxidos de Fe e Al. Embora haja uma faixa de pH ótima para a adsorção e dessorção de cada ânion à superfície dos óxidos, existe uma tênue faixa de pH onde a adsorção de ambos ânions é máxima, ocorrendo, segundo Sposito (1989), entre os valores de 3,2 a 4.

Tal como há grande variabilidade de relatos na literatura sobre qual sesquióxido (Fe ou Al) adsorve mais P, o mesmo ocorre com a adsorção do íon fluoreto. A grande variabilidade na adsorção de P em sesquióxidos de Fe e Al decorre das diversas características de reatividade dos minerais em função das especificidades dos seus grupamentos de superfície (KÄMPF; CURI, 2000; MELO; ALLEONI, 2009). Em estudo conduzido por Bower e Hatcher (1967) com intuito de usar a adsorção de F no solo como mecanismo para remover este elemento da água, os autores encontraram na gibbsita maior adsorção comparada com goethita. Quanto ao mecanismo de ligação do ânion à superfície adsorvente Parfit (1978) e Yuan e Fiskell (1959) sugeriram o mecanismo de troca de ligantes com liberação de hidroxila para a reação do fluoreto, tanto com gibbsita quanto com a goethita.

2.4 Atributos de solos oxídicos

O intemperismo, em uma larga escala de tempo provoca graduais e significativas mudanças nas características dos solos (TEIXEIRA et al., 2009). Na máxima escala de intemperismo estão os Latossolos oxídicos com sua gênese ligada a transformação dos minerais facilmente alteráveis, seguida de bissialitização, lixiviação de bases e concentração residual de sesquióxidos e/ou argilominerais do tipo 1:1 e minerais primários resistentes ao intemperismo (KER et al., 2012).

O caráter ácrico de Latossolos diz respeito a condição química de um solo extremamente intemperizado, contendo bases trocáveis (Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺) mais Al³⁺ em quantidades iguais ou inferiores a 1,5 cmol_c kg⁻¹ de argila e satisfazendo pelo menos

uma das seguintes condições: pH em KCl igual ou superior a 5 ou ΔpH positivo ou nulo (SANTOS et al., 2013).

Vários são os fatores que exercem influência na retenção de fósforo no solo sendo os mais expressivos a matéria orgânica (PAVINATO; ROsolem, 2008; GONÇALVES et al., 1985), a mineralogia, influenciando tanto pela sua quantidade como pela sua qualidade (POZZA et al., 2007; EBERHARDT et al., 2008; CESSA et al., 2009; VILAR et al., 2010), o potencial hidrogeniônico (SILVA et al., 1997) e ânions competidores, como silicatos (CARVALHO et al., 2000) e fluoretos (SAEKI, MATSUMOTO, 1993; AMARAL, 1997)

A matéria orgânica, através de seus grupamentos funcionais de superfície (carboxílico, $-COOH$; fenólicos; anel aromático-OH; alcoolícios, $-CH_2OH$) favorece o desenvolvimento carga negativa nos solos, diminuindo a retenção de fosfato nos colóides minerais. Tal fato está relacionado ao baixo valor de pH, no qual o balanço líquido de carga da matéria orgânica (ponto de carga zero = PCZ) é zero, o qual ocorre em torno de 3 (PCZ \sim 3). O valor de pH normal de solos é em torno de 4 a 7, sendo valores abaixo de 4 pertencentes a solos tiomórficos e valores acima de 7 relacionados a solos salinos ou calcários. Em solos com pH maior que o PCZ da matéria orgânica (PCZ \sim 3) há desenvolvimento de carga negativa através da desprotonação, liberação do H^+ dos grupamentos de superfície do material orgânico, formando um sítio de carga negativa. Esse hidrogênio (H^+) se combinará com as hidroxilas (OH^-) em solução formando uma molécula de água.

Segundo Haynes (1984), a maioria dos solos tem potencial de adsorver ácidos orgânicos, ocupando os sítios de adsorção de fosfato e aumentando a disponibilidade de P para as plantas. Tais ácidos, além de ocupar os sítios de troca de fosfato no solo podem formar complexos organometálicos com Fe^{3+} e Al^{3+} em amplas faixas de pH (SPOSITO, 1989), diminuindo a possibilidade de precipitação de fosfato com esses cátions metálicos no solo. A eficiência desses ácidos em melhorar a disponibilidade de P para as plantas depende, entre outros, do pH do solo, do tipo de compostos orgânico e de sua persistência no solo (STEVENSON, 1986).

Conforme cita Pavinato e Rosolem (2008), a maioria dos ácidos orgânicos se encontra no ambiente na forma aniônica, e como tal, segundo os mesmos autores, pode ocorrer competição entre esses ácidos orgânicos e elementos aniônicos pelos sítios de adsorção no solo, mantendo estes em solução. Andrade et al. (2003) avaliaram o efeito da aplicação de ácidos orgânicos e húmicos na adsorção/precipitação de P em Latossolo

e observaram diminuição na adsorção desse elemento com o aumento da relação ácido orgânico:P. Esses autores atribuíram esse resultado à competição pelos sítios de adsorção entre ácido orgânico e P ou pelo prévio bloqueio dos próprios sítios com potencial de retenção do elemento. Pavinato e Rosolem (2008), em sua revisão, citam como os principais compostos orgânicos do solo os ácidos húmicos e fúlvicos, ácidos orgânicos de baixa massa molecular e outros. Dentre os compostos orgânicos de baixa massa molecular tem-se o acetato, formato, lactato, oxalato, malato e citrato como os mais representativos.

No que diz respeito ao tipo de ânion orgânico, isto é, das características de cada molécula, Guppy et al. (2005) relataram que, além do grupo funcional de superfície, também o número de grupos funcionais regula a eficiência dos mesmos na competição pelos sítios de retenção de nutrientes no solo. Esses autores ranquearam os grupamentos orgânicos carboxílicos na seguinte ordem de eficiência de competição pelo P no solo: tricarboxílicos (citrato) > dicarboxílicos (oxalato, malato) > monocarboxílicos (acetato, formato e lactato).

Com relação à composição mineral da fração argila dos solos, seus componentes também interferem marcadamente no equilíbrio sólido:solução, sendo a dos Latossolos composta principalmente por caulinita e sexquióxidos de Fe e Al (EBERHARDT et al., 2008). No solo, o íon fosfato é o ânion mais fortemente adsorvido aos coloides do solo, sobretudo em solos gibbsíticos (POZZA et al., 2007). Parfit (1980) sugeriu a seguinte série de adsorção de ânions na superfície dos óxidos de Fe e Al: fosfato > molibdato > fluoreto > sulfato > cloreto > nitrato. Fox e Searle (1978) indicaram que a adsorção de fosfato nos componentes mineralógicos de solo segue a seguinte ordem de preferência: óxidos amorfos de ferro e alumínio > óxidos cristalinos de ferro e alumínio > argilas 1:1 > argilas 2:1.

A retenção de fosfato pelos sexquióxidos de Fe e Al ocorre principalmente por mecanismo de adsorção específica. Mesquita Filho e Torrent (1993) atribuíram aos grupamentos superficiais Fe-OH e Al-OH dos oxihidróxidos de ferro e alumínio a adsorção de fosfato por meio da quimiossorção com o estabelecimento de ligações covalentes, de difícil reversibilidade. De acordo com Andrade et al. (2003), esse tipo de adsorção caracteriza-se pela troca de ligantes da superfície dos sexquióxidos de Fe e Al por íons fosfato em solução, implicando em baixa concentração desse elemento na solução e necessidade de elevadas doses de adubo fosfatado para aumentar a disponibilidade de P às plantas. No entanto, dentre esses óxidos não há consenso na

literatura sobre qual apresenta maior capacidade de adsorção de fosfato devido a grande variabilidade de grupos de óxidos, hidróxidos, oxihidróxidos existentes no solo.

Resende (1976) não observou diferença entre hematita e goethita na adsorção de fosfato, ressaltando, no entanto, que a substituição isomórfica de ferro por alumínio na goethita pode influenciar na dessorção do fosfato previamente adsorvido. Bahia Filho et al. (1983), buscando identificar os componentes da fração argila responsáveis pela adsorção de fosfato em diferentes Latossolos citaram a goethita como principal componente da fração argila responsável pelas variações observadas na adsorção máxima de fósforo. Torrent et al. (1994) e Borggard (1983) justificam a maior tendência de fixação de fósforo pela goethita por esta possuir maior área superficial específica quando comparada a hematita. Também pela área superficial específica, é justificado, segundo Borggard (1983), maior adsorção de P por óxidos de Fe amorfos do que por óxidos de Fe bem cristalizados.

Conforme descrito, observa-se que os atributos do solo, tais como pH, quantidade e qualidade da matéria orgânica e os componentes mineralógicos interferem substancialmente na dinâmica dos elementos na solução do solo. Por sua vez, a composição da solução do solo por meio da interação entre cátions e ânions também vão corroborar nessa dinâmica, sobretudo os ânions silicato e fluoreto, os quais são bastante expressivos nas interações fósforo-superfície adsorvente.

2.5 Produção de fertilizantes fosfatados e geração de subproduto contendo cálcio, silício e flúor

A elevada demanda por fertilizantes fosfatados no cenário brasileiro de produção agrícola dá-se por duas justificativas. A primeira delas pode ser atribuída à demanda natural do elemento no solo à nutrição de plantas. O fósforo é um nutriente requerido em vários processos metabólicos que, na inexistência de sua disponibilidade no solo para as plantas, esses processos não ocorreriam. Considerando-se, no entanto, a necessidade dos demais macronutrientes na nutrição de plantas (Ca, Mg, S, N, K), observa-se que a necessidade de P é uma das menores. No caso específico da cultura da soja, entre as concentrações dos elementos encontrados nos grãos, observa-se maiores concentrações de N e K, seguidas do S, P, Ca e Mg (VITTI; TREVISAN, 2000).

Tal fato leva à segunda justificativa com relação a elevada demanda de fertilizante mineral fosfatado no Brasil: a baixa concentração de P disponível e a sua

elevada fixação na matriz mineral dos solos. A baixa disponibilidade natural de P dos solos brasileiros está relacionada à baixa composição natural de P nas rochas, sendo a fluorapatita, mineral de rocha ígnea o principal contendo P no caso brasileiro. A maior parte da produção de grãos no território nacional ocorre em áreas de predomínio de Latossolos, que possuem a baixa disponibilidade P como um dos principais fatores limitantes a produção agrícola. No entanto, tal justificativa não figura como a principal causa pela grande demanda do elemento para a produção agrícola, uma vez que a mesma pode ser contornada pela prática da adubação.

O principal motivo que justifica a alta demanda do elemento nas práticas de adubações das culturas, especialmente nos Latossolos é, com efeito, a elevada fixação de P pelo solo. Por esse motivo é que se necessita de reaplicar o elemento ao solo em grandes quantidades a cada ciclo de cultivo.

A fixação de P nos Latossolos é característica intrínseca do solo, que, embora não possa ser corrigida, pode ser minimizada. Tal fato pode ocorrer através das práticas da calagem (BROGGI et al., 2011; SOUZA et al., 2006) e pela adoção de sistemas de manejo que mantenham ou acumulem matéria orgânica ao solo (ALMEIDA et al., 2003). Deste modo, essa característica dos Latossolos de elevada fixação de P, o torna em determinado momento como um forte dreno desse nutriente e não como fonte até que seus sítios específicos de retenção não estejam parcialmente preenchidos. Neste contexto, cabe à indústria de fertilizantes fosfatados, através das operações de lavra, concentração e beneficiamento do ácido fosfórico, disponibilizar por meio das fontes comerciais de P, suas formas solúveis e prontamente disponíveis às plantas. Essas indústrias apresentam grande importância no cenário agrícola nacional.

No processo químico, a partir do ataque ácido às rochas fosfáticas (fluorapatita) é obtido o ácido fosfórico. Além desse ácido, também é gerado no processo o sulfato de cálcio, produto comercialmente conhecido como fosfogesso ou gesso agrícola e o ácido fluorídrico, segundo a seguinte reação (CHAVES, 2010):



onde $n = 0; 0,5$ ou $2,0$ conforme o número de moléculas de hidratação do sulfato de cálcio.

A partir do ácido fosfórico obtido na reação 1, o teor de P_2O_5 é cerca de 30% quando $n = 2$ (di-hidratado) e superior a 40% quando $n = 0,5$ (hemi-hidratado)

(CHAVES, 2010). Vários fertilizantes fosfatados simples podem ser obtidos, variando suas concentrações de P na forma de P₂O₅: i) super fosfato triplo (ST) com 41% de P₂O₅; ii) mono amônio fosfato (MAP) com 44% de P₂O₅ e iii.) diamônio fosfato (DAP) com 40% de P₂O₅. Além destes, vários outros fertilizantes podem ser obtidos através da mistura de diferentes proporções de N, P e K, chamados comercialmente de formulados N-P-K. Esses fertilizantes granulados podem ser formulados a partir de uma mistura de grânulos ou de granulados ou por uma mistura granulada.

Na reação 1 descrita são geradas aproximadamente 4,5 toneladas de sulfato de cálcio para cada tonelada de ácido fosfórico produzido. Parte desse montante é consumida pela agricultura por meio da prática da gessagem. O excedente que não é utilizado como gesso agrícola é utilizado pela indústria de cimento e o restante é acumulado e armazenado em pilhas de rejeitos próximas a usina, as quais inutilizam grandes áreas e geram enormes passivos ambientais.

Além da geração do fosfogesso, descrita pela reação 1, também ocorre a liberação de flúor, na forma de ácido (ácido fluorídrico), e silício, na forma de óxido, os quais irão variar em quantidades e proporções de acordo com a impureza e a composição das rochas. Na sequência, o ácido fluorídrico reage com óxido de silício formando um fluoreto de silício segundo a seguinte reação:



Posteriormente a reação 2, o fluoreto de silício em contato com a água forma o ácido fluossilícico segundo a reação:



Esses elementos, ao se combinarem formando o fluoreto de silício (reação 2) e, posteriormente, o ácido fluossilícico (reação 3), podem ser emanados das chaminés das indústrias na forma gasosa e contaminar o ar.

O ácido fluossilícico gerado tem utilização industrial por ser fonte de sílica e fluorita, uteis nas indústrias químicas de vidros e cimentos (VALLE, 2016). Além de servir como insumo nas supracitadas indústrias, tem utilização na fluoretação da água de abastecimento público nas estações de tratamento de água. No entanto, embora haja uso para o ácido fluorossilícico gerado na acidulação das rochas fosfáticas, a produção

supera a demanda, havendo, portanto, a necessidade de concentração do mesmo. Uma alternativa para a concentração do ácido fluossilícico foi proposta por Spreckelmeyer (1975) em reação de precipitação do referido ácido com solução de carbonato de cálcio. Nessa reação, a proposta era para criação de um processo de produção de fluorita (CaF_2) livre de sílica que na época não obteve sucesso. Conforme descreveu Valle (2016), a reação proposta por Spreckelmeyer, embora não tenha servido para o propósito inicial, sob o ponto de vista ambiental, pode ser uma rota de destinação do H_2SiF_6 gerado.

Ainda segundo Valle (2016) uma vez reagido o H_2SiF_6 com óxido de cálcio (CaO) há formação de CaF_2 e SiO_2 que, ultrapassadas suas limitações quanto a solubilidade, tem elevado potencial de uso agrícola. Tal uso se justifica pelo: i) aporte de Ca para as culturas; ii) aporte de Si atuando como condicionador de solo e como competidor pelo sítio de adsorção de P no compartimento mineral e iii) aporte de F que, assim como o Si, atuará como competidor pelo sítio de adsorção de P e como complexante do alumínio fitotóxico.

3 REFERÊNCIAS

- ADRIANO, D.C. **Trace elements in the terrestrial environment.** New York: Springer-Verlag, 1986. 533p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-1907-9>
- ALCARDE, J.C. Fertilizantes. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H.; BARROS, N.F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B.; NEVES, J.C.L. (Ed.). **Fertilidade do Solo.** Viçosa: SBCS, 2007. p. 737-768.
- ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A.; CASAGRANDE, J.C.; SOARES, M.R. Química dos solos altamente intemperizados. In: MELO, V.F.; ALLEONI, L.R.F. (Ed.). **Química e Mineralogia do solo.** Viçosa: SBCS, 2009. p. 381-447.
- ALLEONI, L.R.F.; MELLO, J.W.V.; ROCHA, W.S.D. Eletroquímica, adsorção e troca iônica no solo. In: MELO, V.F.; ALLEONI, L.R.F. (Ed.). **Química e Mineralogia do solo.** Viçosa: SBCS, 2009. p. 69-129.
- ALMEIDA, J.A.; TORRENT, J.; BARRÓN, V. Cor de solo, formas de fósforo e adsorção de fosfatos em Latossolos desenvolvidos de basalto do extremo sul do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, p. 985-1002, 2003.
- AMARAL, F.C.S. **Efeito do flúor sobre o alumínio e o fósforo em um podzólico vermelho-amarelo e sua acumulação em algumas espécies vegetais.** 1997. 127 f. Tese (doutorado). Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, 1997.

ANDRADE, F.V. et al. Adição de ácidos orgânicos e húmicos em Latossolos e adsorção de fosfato. **Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, p. 1003-1011, 2003.

BAHIA FILHO, A.F.C. et al. Relação entre adsorção de fósforo e componentes mineralógicos da fração argila de Latossolos do Planalto Central. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 7, p. 221-226, 1983.

BIANCHI, T.S. **Biogeochemistry of Estuaries**. New York: Oxford University Press. 2007. 704 p.

BORGGAARD, O.K. The influence of iron oxides on phosphate adsorption by soil. **Journal of Soil Science**, v. 34, n. 2, p. 333-341, 1983. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1983.tb01039.x>

BOWER, C.A.; HATCHER, J.J. Adsorption of fluoride by soils and minerals. **Soil Science**, v. 103, p. 151-154, 1967. <https://doi.org/10.1097/00010694-196703000-00001>

BROGGI, F. et al. Fator capacidade de fósforo em solos de Pernambuco mineralogicamente diferentes e influência do pH na capacidade máxima de adsorção. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 35, n. 1, p. 77-83, 2011.

CARVALHO, R. et al. Dessorção de fósforo por silício em solos cultivados com eucalipto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 24, p. 69-74, 2000.

CARVALHO, S.P.; MORAES, J.C.; CARVALHO, J.G. Efeito do silício na resistência do sorgo (*Sorghum bicolor*) ao pulgão-verde *Schizaphis graminum* (Rond.) (Homoptera: Aphididae). **Anais da Sociedade Entomológica do Brasil**, v. 28, n. 3, p. 505-510, 1999. <https://doi.org/10.1590/S0301-80591999000300017>

CESSA, R.M.A. et al. Área superficial específica, porosidade da fração argila e adsorção de fósforo em dois Latossolos Vermelhos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 33, n. 5, p. 1153-1162, 2009.

CHAVES, A.P. Rotas tecnológicas convencionais e alternativas para a obtenção de fertilizantes. In: FERNANDES, F.R.C; LUZ, A.B; CASTILHOS, Z.C. **Agrominerais para o Brasil**. 3. Ed. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral, 2010. p. 45- 61.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO – CONAB. **Acompanhamento da safra brasileira grãos**, v. 4 Safra 2016/2017 – Nono levantamento, Brasília, p. 1-160. Junho 2017.

DICK, D.P.; NOVOTNY, E.H.; DIECKOW, J.; BAYER, C. Química da matéria orgânica do solo. In: MELO, V.F.; ALLEONI, L.R.F. (Ed.). **Química e Mineralogia do solo**. Viçosa: SBCS, 2009. p. 1-68.

DECHEM, A.R. & NACHTIGALL, G.R. Elementos requeridos à nutrição de plantas. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V, V.H.; BARROS, N.F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B.; NEVES, J.C. (Ed). **Fertilidade do Solo**. Viçosa: SBCS, 2007.

EBERHARDT, D.N. et al. Influência da granulometria e da mineralogia sobre a retenção do fósforo em Latossolos sob pastagens no cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, n. 3, p. 1009-1016, 2008.

EPSTEIN, E. Silicon in plants: facts vs. concepts. In: DATNOFF, L.E.; SNYDER, G.H.; KORNDÖRFER, G.H. (Ed.). **Silicon in Agriculture**. The Netherlands: Elsevier Science, 2001. p. 1-15. [https://doi.org/10.1016/S0928-3420\(01\)80005-7](https://doi.org/10.1016/S0928-3420(01)80005-7)

FOX, R.L.; SEARLE, P.G.E. Phosphate adsorption by soils of the tropics. In: DROSDOFF, M.; DANIELS, R.B.; NICHOLAIDES III, J.J. (Ed.) **Diversity of soils in the tropics**. Madison: American Society of Agronomy, 1978. p. 97-119. <https://doi.org/10.2134/asaspecpub34.c7>

GONÇALVES, J.L.M. et al. Cinética de adsorção de fósforo em solos de cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 9, n. 2, p. 107-111, 1985.

GUPPY, C.N. et al. Competitive sorption reactions between phosphorus and organic matter in soil: A review. **Australian Journal of Soil Research**, v. 43, p. 189-202, 2005. <https://doi.org/10.1071/SR04049>

HAYNES, R.J. Lime and phosphate in the soil plant system. **Advances in Agronomy**, v. 37, p. 249-315, 1984. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(08\)60456-3](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(08)60456-3)

IBRAM – INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO. **Informações e análises da economia mineral Brasileira**. 7. Ed. Brasília, 2012. 68 p.

KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A.B. **Trace Elements from Soil to Human**. Springer-Verlag, Berlin, 2007. 561 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-32714-1>

KÄMPF, N.; CURI, N. Argilominerais em solos brasileiros. In: CURI, N.; MARQUES, J.J.; GUILHERME, L.R.G.; LIMA, J.M.; LOPES, A.S. & ALVAREZ V.V.H. (Ed) **Tópicos em Ciência do Solo**. Viçosa: SBCS, 2003. p. 1-54.

KÄMPF, N.; CURI, N. Óxidos de ferro: indicadores de ambientes pedogenéticos e geoquímicos. In: CURI, N.; MARQUES, J.J.; GUILHERME, L.R.G.; LIMA, J.M.; LOPES, A.S. & ALVAREZ V.V.H. (Ed) **Tópicos em Ciência do Solo**. Viçosa: SBCS, 2000. p. 107-138.

KER, J.C; CURI, N.; SCHAEFER, C.E.G.R.; VIDAL-TORRADO, P. **Pedologia: fundamentos**. 1^a edição. Viçosa, SBCS, 2012. 343p.

KORNDÖRFER, G.H.; DATNOFF, L.E. Adubação com silício: uma alternativa no controle de doenças da cana-de-açúcar e do arroz. **Informações Agronômicas**, n. 70, p. 1-5, 1995.

KORNDÖRFER, G.H.; PEREIRA, H. S.; CAMARGO, M. S de. Papel do silício na produção de cana-de-açúcar. **Revista STAB**, v. 21, n. 2, p. 6-9, 2002.

MA, J.F.; MIYAKE, Y.; TAKAHASHI, E. Silicon as a benefical element for crop plants. In: DATNOFF, L.E.; SNYDER, G.H.; KORNDÖRFER, G.H. **Silicon in Agriculture**. The Netherlands: Elsevier Science, 2001. p. 17-39.

MA, J.F. Role of silicone in enhancing the resistance of plants to biotic and abiotic stresses. **Soil Science and Plant Nutrition**, v. 50, p. 11-18, 2004. <https://doi.org/10.1080/00380768.2004.10408447>

MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Ed). **Química e Mineralogia do Solo**. Parte II – Aplicações. Viçosa: SBCS, 2009. 685 p.

MESQUITA FILHO, M.V.; TORRENT, J. Phosphate sorption as related to mineralogy of a hydrosequence of soils from the Cerrado region (Brazil). **Geoderma**, Amnsterdam, v. 58, p. 107-123, 1993.

PARFITT, R.L. Anion adsorption by soils and soils materials. **Advances in Agronomy**, v. 30, p. 1-50, 1978.

PARFITT, R.L. Chemical properties of variable charge soils. In: THENG, B.K.G. (Ed.) **Soils with variable charge**. New Zeland: Society of Soil Science, 1980. p. 167-194.

PAVINATO, P.S.; ROSOLEM, C.A. Disponibilidade de nutrientes no solo - decomposição e liberação de compostos orgânicos de resíduos vegetais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, p. 911-920, 2008.

POZZA, A.A.A. et al. Retenção e dessorção competitivas de ânions inorgânicos em gibsita natural de solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 42, n. 11, p. 1627-1633, 2007. <https://doi.org/10.1590/S0100-204X2007001100015>

RAMOS, L.A. et al. Reatividade de corretivos da acidez e condicionadores de solo em colunas de lixiviação. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 30, p. 849-857, 2006. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832006000500011>

RESENDE, M. **Mineralogy, chemistry, morphology and geomorphology of some soils of the Central Plateau of Brazil**. 1976. 237 f. Tese (Doutorado). Purdue University, West Lafayette, 1976.

RESENDE, M.; CURI, N.; REZENDE, S.B.; CORRÊA, G.F.; KER, J.C. **Pedologia: base para distinção de ambientes**. 6 ed. Lavras: Editora UFLA, 2014. 378 p.

SANTOS, H. G. et al. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 3. Ed. rev. e ampl. Brasília: Embrapa, 2013. 353 p.

SAEKI, K.; MATSUMOTO, S. Proton consumption and release of organic-carbon, silicate and sulfate by anion sorption on andosols. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 24, n. 17-18, p. 2375-2387, 1993. <https://doi.org/10.1080/00103629309368962>

SILVA, M.L.N. et al. Rotação adubo verde-milho e adsorção de fósforo em Latossolo Vermelho-Escuro. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 32, p. 649-654, 1997.

SOUZA, F.S. et al. Calagem e adubação orgânica: influência na adsorção de fósforo em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 30, p. 975-983, 2006.

SPARKS, L.D. **Environmental soil chemistry**. 2 ed. Academic Press: San Diego, 2003. 352 p.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford University, 1989. 277p.

SPRECKELMEYER, B. W. **Process for chlorinating copper sulfide minerals**. U.S. Patent n. 3,906,074, 16 set. 1975.

STACEY, S.P.; McLAUGHLIN, M.J.; HETTIARACHCHI, G.M. Fertilizer-borne trace element contaminants in soils. In: HOODA, P.S. **Trace elements in soils**. London: Wiley, 2010. p. 135-176. <https://doi.org/10.1002/9781444319477.ch7>

STEVENSON, F.J. **Cycles of carbon, nitrogen, phosphorus, sulphur, micronutrients**. New York, John Wiley & Sons, 1986. 380p.

TEIXEIRA, W.; FAIRCHILD, T.R.; TOLEDO, M.C.M.; TAIOLI, F. **Decifrando a terra**. 2. Ed. São Paulo, Companhia Editora Nacional, 2009. 623p.

TORRENT, J.; SCHWERTMANN, U.; BARRÓN, V. Phosphate sorption by natural hematites. **European Journal of Soil Science**, v. 45, n. 1, p. 45-51, 1994. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1994.tb00485.x>

TUBANA, B.S.; BABU, T.; DATNOFF, L.E. A Review of silicon in soils and plants and its role in US agriculture: history and future perspectives. **Soil Science**, v. 181, n. 9-10, p. 393-411, 2016.

VALLE, L.A.R. et al. Beneficial use of a by-product from the phosphate fertilizer industry in tropical soils: effects on soil properties and maize and soybean growth. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 113-120, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.07.037>

VILAR, C.S. et al. Capacidade máxima de adsorção de fósforo relacionada a formas de ferro e alumínio em solos subtropicais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 34, n. 1, p. 1059-1068, 2010.

VITTI, G.C.; TREVISAN, W. Manejo de macro e micronutrientes para alta produtividade de soja. **Informações Agronômicas**. Piracicaba, POTAFÓS, 2000. (Encarte Técnico, 90).

YUAN, T.L.; FISKELL, J.G.A. The extraction of aluminum from some Florida soils. **Soil Science Society America Proceedings**, v. 23, p. 202-205, 1959. <https://doi.org/10.2136/sssaj1959.03615995002300030015x>

CAPÍTULO 2: INTERAÇÃO FÓSFORO-SILÍCIO-FLÚOR EM MATERIAIS DE SOLO OXÍDICO

RESUMO

A elevada capacidade de retenção de ânions inorgânicos em Latossolos é fortemente influenciada pela mineralogia oxídica desses solos que, em subsuperfície, tende a ser mais expressiva pela ausência da influência da matéria orgânica. Com o objetivo de avaliar a capacidade máxima de adsorção e dessorção de fósforo (P), silício (Si) e flúor (F), bem como o deslocamento de P previamente retido pelo Si e F, coletaram-se amostras representativas dos horizontes Ap, Bw e Bf em um perfil de um Latossolo Amarelo Ácrico Plintossólico situado na região de Coromandel – MG. As amostras de solo foram caracterizadas quanto a fertilidade; a textura; o ponto de efeito salino nulo; a área superficial específica e a porosidade; as concentrações ferro e alumínio amorfo, cristalino e total e a mineralogia por meio da difratometria de raios-X. Para quantificação da capacidade máxima de adsorção (CMA) e de dessorção de P, Si e F nas amostras de solo, utilizou-se 20 mL de solução de NaCl a 30 mmol L⁻¹, ajustando-se o pH dessa solução após equilíbrio com o solo para 5,5. Os elementos P, Si e F foram adicionados em 10 ml de NaCl a 30 mmol L⁻¹ nas doses de 0; 0,15; 0,30; 0,60; 1,20; 2,40 e 4,8 mmol L⁻¹ utilizando-se os sais NaH₂PO₄, Na₂SiO₃.5H₂O e NaF, respectivamente (relação solo:solução final de 1:100). O tempo de reação foi de 72, horas alternadas entre 12 horas de agitação e 12 horas de repouso. Após o período de reação, coletou-se o sobrenadante após centrifugação para quantificação de P, Si e F por colorimetria. Após a coleta da solução de equilíbrio, foram adicionados ao resíduo remanescente da adsorção 30 mL de NaCl 0,03 mol L⁻¹. Os frascos contendo o solo e a solução de dessorção permaneceram por mais 72 horas, alternadas entre agitação e repouso. Ao final desse período o sobrenadante foi coletado para quantificação de P, Si e F. A capacidade de deslocamento de P por Si e F, foi avaliada em sistema individual e competitivo tendo como eletrólito de fundo NaCl 0,03 mol L⁻¹. Após a adsorção de P pela adição das doses de 0; 0,10; 0,25; 0,50; 1,0; 5,5; 7,0; 25,0; 70,0 e 140,0 mg L⁻¹, foram adicionados 0,6 mmol L⁻¹ de Si e F individual e simultaneamente na solução de dessorção. O período de reação e a quantificação dos elementos seguiram os mesmos procedimentos descritos anteriormente. A sorção do P, Si e F foi avaliada por meio dos parâmetros referentes aos modelos de Langmuir e Freundlich. Observou-se pelos parâmetros sortivos de P, que a CMA aumentou em subsuperfície, alcançando 35 mmol kg⁻¹ no horizonte Ap, 68 mmol kg⁻¹ no horizonte Bw e 85 mmol kg⁻¹ no horizonte Bf. Para o F, observou-se tendência contrária, apresentando maior CMA no horizonte Ap (119 mmol kg⁻¹), seguido do horizonte Bw (85 mmol kg⁻¹) e Bf (81 mmol kg⁻¹). Quanto a capacidade sortiva de Si nos horizontes Ap, Bw e Bf, estimada pelo modelo de Freundlich, os valores foram iguais a: 26 mmol kg⁻¹ para o Ap, 31 mmol kg⁻¹ para o Bw e 49 mmol kg⁻¹ para o Bf. No que diz respeito a dessorção desses elementos, P e F exibiram a mesma tendência de aumento da dessorção em superfície enquanto que para o Si o inverso foi observado. A adição de 0,6 mmol L⁻¹ de Si e de F individualmente não aumentou a dessorção de P previamente retido no solo, mas quando adicionados em conjunto, observou-se uma maior quantidade de P dessorvido. Isso significa que adição de Si e F em conjunto pode aumentar a disponibilidade de P no solo devido ao deslocamento de parte deste nutriente previamente fixado.

Palavras-chave: Solo, Adsorção, Dessorção, Deslocamento, Disponibilidade.

ABSTRACT

The high retention capacity of inorganic anions in Oxisols is strongly influenced by the oxidic mineralogy of these soils that, in subsurface, tends to be more expressive by the absence of the influence of the organic matter. In order to evaluate the maximum adsorption and desorption capacity of phosphorus (P), silicon (Si) and fluorine (F), as well as the displacement of P previously retained by Si and F, representative samples of the horizons Ap, Bw and Bf in a profile of a Plintossolic Yellow Latosol in the region of Coromandel – MG were collected. Soil samples were characterized for fertility; texture; the point of zero salt effect; the specific surface area and the porosity; iron and amorphous, crystalline and total aluminum concentrations and mineralogy by means of X-ray diffraction. For quantification of the maximum adsorption capacity (CMA) and desorption of P, Si and F in the soil samples, 20 mL of NaCl solution at 30 mmol L⁻¹ was used, adjusting the pH of this solution after equilibration with or soil to 5.5. The P, Si and F elements were added in 10 ml of 30 mmol L⁻¹ NaCl solution at the 0; 0.15; 0.30; 0.60; 1.20; 2.40 and 4.8 mmol L⁻¹ using the NaH₂PO₄, Na₂SiO₃.5H₂O and NaF salts respectively (soil: final solution ratio of 1: 100). The reaction time was 72 hours, alternating between 12 hours of shaking and 12 hours of rest. After the reaction period, the supernatant was collected after centrifugation for quantification of P, Si and F by colorimetry. After the equilibrium solution was collected, 30 mL of 0.03 mol L⁻¹ NaCl was added to the residue remaining in the adsorption. The flasks containing the soil and the desorption solution remained for another 72 hours, alternating between stirring and standing. At the end of this period, the supernatant was collected for P, Si and F quantification. The displacement capacity of P by Si and F was evaluated in an individual and competitive system with 0.03 mol L⁻¹ NaCl as the background electrolyte. After adsorption of P by the addition of 0; 0.10; 0.25; 0.50; 1.0; 5.5; 7.0; 25.0; 70.0 and 140.0 mg L⁻¹, 0.6 mmol L⁻¹ of Si and F individual and simultaneously were added to the desorption solution. The reaction period and the quantification of the elements followed the same procedures described previously. The sorption behavior of P, Si and F was evaluated using the parameters related to Langmuir and Freundlich models. It was observed by the sorption parameters of P, that the CMAP increased in subsurface, reaching 35 mmol kg⁻¹ in the Ap horizon, 68 mmol kg⁻¹ in the Bw horizon and 85 mmol kg⁻¹ in the Bf horizon. For F, contrary behavior was observed, with a higher CMAP in the Ap horizon (119 mmol kg⁻¹), followed by the Bw horizon (85 mmol kg⁻¹) and Bf (81 mmol kg⁻¹). As for the sorption capacity of Si in the horizons Ap, Bw and Bf, estimated by the Freundlich model, the values were equal to: 26 mmol kg⁻¹ for Ap, 31 mmol kg⁻¹ for Bw and 49 mmol kg⁻¹ for Bf. Regarding the desorption behavior of these elements, P and F exhibited the same behavior of increasing desorption at the surface while for the Si reverse behavior was observed. The addition of 0.6 mmol L⁻¹ of Si and F alone did not increase desorption of P previously retained in the soil, but when added together, a greater amount of desorbed P was observed. This means that addition of Si and F together can increase the availability of P in the soil due to the displacement of part of this previously fixed nutrient.

Keywords: Soil, Adsorption, Desorption, Displacement, Availability.

1 INTRODUÇÃO

A elevada retenção do ânion fosfato ($H_2PO_4^-$) em solos oxídicos desperta o interesse da comunidade científica, de órgãos ambientais e da cadeia produtiva do agronegócio na busca de alternativas que minimizem sua fixação pelo solo, deixando-o mais disponível às plantas. Essa condição apresenta uma importante implicação ambiental e econômica relacionada à melhoria do índice de aproveitamento e da eficiência da aplicação de adubos fosfatados, com substancial impacto nas reservas minerais.

A fixação de P pelo solo está relacionada a uma série de atributos, tais como pH (CASAGRANDE et al., 2003), mineralogia (ALMEIDA et al., 2003), qualidade e quantidade de argila e de matéria orgânica (ANDRADE et al., 2003). Esses atributos são responsáveis, em grande proporção, pela composição da solução do solo e, consequentemente, pela interação entre os elementos (SPARKS, 2003). Essa interação constitui outro fator que interfere na dinâmica e na biodisponibilidade de P no solo. A presença de alguns ânions pode apresentar efeito antagonista na fixação de P, como no caso dos ânions silicato (SiO_4^{4-}) (LEE & KIM, 2007) e fluoreto (F⁻) (ZHU et al. 2007), os quais ocupam alguns sítios de adsorção na matriz do solo, minimizando o efeito na sua fixação pela matriz sólida.

O interesse em aumentar a fitodisponibilidade de P está associado à sua essencialidade. Esse elemento é considerado como um macronutriente para as plantas e contribui com importantes funções celulares, tais como fotossíntese, respiração, armazenamento e transferência de energia (ARAI; SPARKS, 2007). No solo, o P é encontrado naturalmente como produto do intemperismo de rochas fosfatadas (SHEN et al. 2011). Como insumo agrícola, ele pode ser encontrado nos adubos orgânicos e inorgânicos, tanto na forma simples como nos formulados contendo nitrogênio (N), P e potássio (K), conhecidos como N-P-K, amplamente utilizados na agricultura.

Em contrapartida, outros elementos como o flúor (F) não são considerados nutrientes de planta e sua presença na crosta terrestre está relacionada, dentre outros, à constituição de rochas fosfáticas, tal como a fluorapatita (KABATA-PENDIAS, 2007), principal matéria-prima utilizada na extração de P no Brasil. Outro elemento muito abundante no solo, também relacionado à retenção P, é o silício (Si), que por sua vez não é considerado um elemento essencial, mas apregoados como benéfico às plantas (KABATA-PENDIAS, 2007). Sua presença no meio tem proporcionado para algumas

plantas, incrementos de produção, principalmente nas culturas da cana-de-açúcar e do arroz (KORNDÖRFER; DATNOFF, 1995; KORNDÖRFER; PEREIRA; CAMARGO 2002).

Os mecanismos que controlam a redução do P na solução de equilíbrio do solo e sua concentração na fase sólida podem ser denominados de adsorção, precipitação e complexação (NOVAIS; SMYTH; NUNES, 2007). Por outro lado, os mecanismos responsáveis pelo ressuprimento de P na solução compreendem a dessorção, a solubilização e a mineralização da matéria orgânica por meio de sua decomposição pela biota do solo. Entre os processos descritos, sabe-se que a adsorção e dessorção são responsáveis pelo equilíbrio de P na solução e, portanto, fortemente dependentes das características do solo, principalmente da proporção e composição de sua mineralogia, conforme já descrito.

Nesse contexto, os Latossolos oxídicos são conhecidos pela sua alta capacidade de retenção e sua baixa capacidade de dessorção de P, devido a elevada afinidade de sua matriz sólida por esse elemento, implicando em elevadas doses de adubação fosfatada para suprimento das culturas. Esse cenário poder ser minimizado em parte pelo uso de corretivos e condicionadores do solo (SOUZA et al. 2006). Esses insumos apresentam na sua composição elementos capazes de alterar alguns atributos do solo pela elevação do pH e aporte de elementos que irão compor a solução do solo ao serem solubilizados. Entre esses insumos, as fontes silicatadas constituem uma alternativa interessante, principalmente quando apresentam elevadas quantidades de Si solúvel.

Um subproduto contendo Si e Ca, com características interessantes para uso agrícola, tem sido produzido em uma planta piloto pela indústria de fertilizantes fosfatados. Esse subproduto apresenta considerável quantidade de Si solúvel e contém F em sua composição. Assim, objetiva-se com esse trabalho estimar a capacidade máxima de adsorção e dessorção de fósforo, silício e flúor em um Latossolo oxídico e avaliar o potencial do silício e do flúor em dessorver o P previamente adsorvido.

2 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido no Laboratório de Ciência do Solo (LCSOL), do Instituto de Ciências Agrárias (ICIAg), do Campus Monte Carmelo, da Universidade

Federal de Uberlândia (UFU), em Minas Gerais. Antes de procederem às coletas de solo, foi realizada a classificação e caracterização do solo segundo Embrapa (2013).

2.1 Classificação do solo

Para a descrição do perfil, classificação do solo e coleta das amostras para caracterização e condução dos experimentos, foi aberta uma trincheira em um local representativo próximo da área experimental. Essa área está localizada na Fazenda Coromandel, a qual pertence ao Centro de Tecnologia Agrícola e Ambiental – CAMPO, situada a 12 km de Coromandel, pela rodovia MG-188, à margem esquerda no sentido Coromandel-Patrocínio. Esta fazenda situa-se no município de Coromandel - Minas Gerais, coordenadas 301489 e 7936950 na zona 23 K a 1100 m de altitude. O solo foi classificado como Latossolo Amarelo Ácrico plintossólico, textura argilosa, A moderado, fase Cerrado tropical subcaducifólio relevo suave ondulado (Figura 1). O clima da região é classificado como Aw (Classificação de Köppen) – tropical chuvoso (mesotérmico), com inverno seco e verão chuvoso. A geologia da região é formada por cobertura detrito-laterítica.

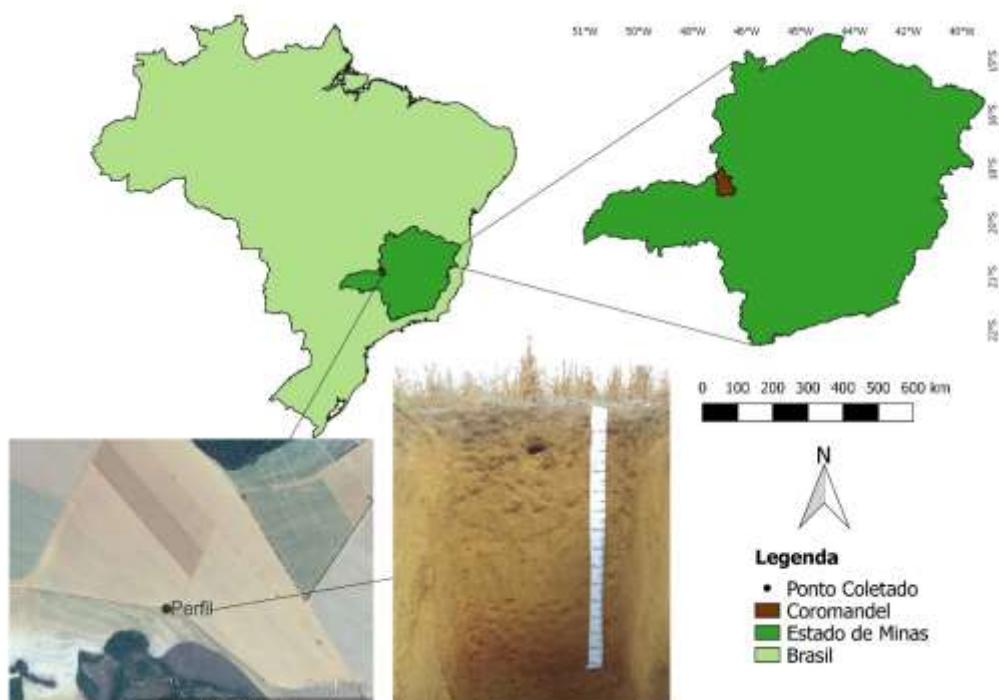


FIGURA 1. Localização da área experimental e detalhe do perfil de Latossolo Amarelo Ácrico plintossólico, na região de Coromandel-MG, Brasil. (Contribuição: Edimar Vieira de Oliveira)

O perfil do Latossolo Amarelo Ácrico plintossólico possui a seguinte sequência de horizontes principais e transicionais com suas respectivas caracterizações:

Ap - 0-16 cm, bruno (10YR 4/3, úmida); argiloso; forte muito pequeno e pequeno – médio granular e grumosa; ligeiramente duro, muito friável, plástico e pegajoso; transição plana e clara.

BA - 16-39 cm, amarelo brunado (10YR 5/6, úmida); argiloso; fraco pequeno blocos subangulares; macio, muito friável, plástico e pegajoso; transição plana e gradual.

Bw - 39-98 cm, amarelo brunado (10YR 5/8, úmida); argiloso; fraco e forte pequeno-médio e muito pequeno blocos subangulares e granular; macio, muito friável, plástico e pegajoso; transição plana e gradual.

Bwf - 98-122 cm, vermelho amarelo (7,5YR 6/8, úmida); argiloso; fraco e moderado pequeno-médio e muito pequeno-pequeno blocos subangulares e granular; macio, muito friável, plástico e pegajoso; transição plana e gradual.

Bf - 122-160 cm +, vermelho amarelo (5YR 5/6, úmida); argiloso, moderado grande blocos subangulares; macio, muito friável, plástico e pegajoso; transição plana e gradual.

As amostras de solo, para a realização dos experimentos de adsorção, foram coletadas nos três horizontes principais do perfil do Latossolo Amarelo Ácrico plintossólico, nas respectivas profundidades: Ap de 0 – 0,16 m; Bw de 0,39 – 0,98 m e Bf de 1,22 – 1,60 m.

2.2 Preparo e caracterização das amostras de solo

As amostras de solo coletadas nos horizontes Ap, Bw e Bf foram secas ao ar, destorreadas e passadas em peneira de malha 2 mm, para obtenção da fração terra fina seca ao ar (TFSA). Essas amostras, após processamento, foram acondicionadas em sacos plásticos para caracterização física, química, mineralógica e para os experimentos de sorção, dessorção e deslocamento.

2.2.1 Obtenção da fração argila

A obtenção da fração argila para caracterização mineralógica foi realizada pelo método proposto no manual da EMPRAPA (1997). Para dispersão química, foram

adicionados 50 mL de NaOH 0,1 mol L⁻¹ em 50 g da fração TFSA. Na sequência, as amostras foram levadas ao aquecimento em banho-maria a 80°C, seguidas por adições consecutivas de 1 mL de H₂O₂ 30% (volume/volume). Após cada adição, as suspensões eram agitadas com bastão de vidro para oxidação da matéria orgânica. As adições foram realizadas sequencialmente após o abrandamento da reação de fervura, pouco perceptível na quarta adição, momento em que se considerou como esgotado os materiais passíveis de sofrer oxidação, encerrando a reação. Após esse processo de remoção da matéria orgânica, as amostras foram transferidas para frascos com capacidade de 500 mL, utilizando-se água destilada na transferência até completar o volume da suspensão para 100 mL. Na sequência, procedeu-se à dispersão física da argila por meio de agitação lenta das amostras por 16 horas, em movimento rotativo de 360°, em agitador do tipo Wagner. Terminado o tempo de agitação, a fração areia foi separada por tamisagem utilizando peneira com malha de abertura 0,053 mm de diâmetro e as frações silte e argila remanescente na suspensão, foram transferidas para provetas com capacidade de 1 litro. A suspensão foi sendo coletada diariamente em uma determinada altura (sempre menor que um terço da altura da proveta), por meio de um sifão, e tempo de repouso definidos em função da velocidade de sedimentação, segundo a lei de Stokes. Após cada coleta, adicionou-se água destilada para completar o volume das provetas, sendo o pH mantido entre 8-9 por meio da adição NaOH 0,1 mol L⁻¹. Na sequência, as amostras eram agitadas para uniformizar a suspensão e aguardava-se em repouso até o momento da coleta. As coletas finalizaram quando a suspensão teve sua turbidez reduzida no volume coletado. A argila coletada foi sendo armazenada em garrafa plástica e foram acidificadas com HCl 1 mol L⁻¹ para promover sua floculação e remoção da solução sobrenadante. Finalizada a coleta e promovida a floculação da argila, procedeu-se a sua lavagem mediante a adições sucessivas de água destilada e acidificação com HCl 1 mol L⁻¹ para remoção do excesso de NaCl. Terminado o processo de lavagem, a argila foi seca em estufa com circulação forçada de ar a 40°C e maceradas em gral ágata para caracterização.

2.2.2 Análise granulométrica

A distribuição de partículas quanto ao tamanho (textura) foi quantificada pela metodologia descrita no manual da Embrapa (1997). A dispersão química foi realizada pela adição de 100 mL de NaOH a 0,1 mol L⁻¹ adicionados sobre 10 g de TFSA e

dispersão física pela agitação durante 16 horas, em agitador do tipo Wagner. Após a dispersão, a fração areia foi separada utilizando-se uma peneira com abertura de malha de 0,053 mm de diâmetro, a fração argila quantificada pelo método da pipeta, com base na lei de Stokes, e a fração silte determinada por diferença. Os resultados encontram-se descritos na tabela 1.

TABELA 1. Teores de argila, silte e areia e a classificação textural das amostras de solo coletadas nos horizontes Ap, Bw e Bf do Latossolo Amarelo Ácrico plintossólico

Horizonte	Argila	Silte	Areia	Classificação
----- g kg ⁻¹ -----				
Ap	710	200	90	Textura muito argilosa
Bw	730	180	90	Textura muito argilosa
Bf	800	80	120	Textura muito argilosa

2.2.3 Análise química

Os atributos químicos foram avaliados na fração TFSA de acordo com a metodologia descrita no manual da Embrapa (2009). Essa caracterização foi realizada no Laboratório de Fertilidade do Solo, do Departamento de Ciência do Solo (DCS), da Universidade Federal de Lavras (UFLA). Entre os atributos fundamentais avaliados têm-se: potencial hidrogeniônico (pH) em água (relação solo: solução de 1:2,5); matéria orgânica (MO) determinada pela oxidação por dicromato em meio ácido (Walkley-Black) e quantificação indireta do carbono por colorimetria; hidrogênio mais alumínio ($H^+ + Al^{3+}$) determinados indiretamente pelo pH em solução tampão SMP (pHSMP); cálcio (Ca), magnésio (Mg) e alumínio (Al) trocável extraído por KCl 1 mol L⁻¹, sendo o Ca²⁺ e Mg²⁺ quantificados por espectrofotometria de absorção atômica (AAS) e Al³⁺ quantificado por titulação com NaOH 0,025 mol L⁻¹; fósforo (P), potássio (K), sódio (Na), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn) e zinco (Zn) extraídos por Mehlich 1 (0,05 mol L⁻¹ HCl + 0,0125 mol L⁻¹ de H₂SO₄), sendo o P quantificado por colorimetria, o K e Na por fotometria de chama e Cu, Fe, Mn e Zn quantificados por AAS; enxofre (S) extraído com 500 mg L⁻¹ de Ca(H₂PO₄)₂ dissolvido em ácido acético (CH₃COOH) 2 mol L⁻¹, sendo o S quantificado em colorímetro por meio da turbidez formada pela precipitação do sulfato pelo BaCl₂; boro (B) foi extraído por água quente e quantificado por colorimetria (Tabela 2). A partir dos atributos químicos fundamentais foram determinados os atributos químicos calculados (Tabela 3).

TABELA 2. Atributos químicos fundamentais das amostras de solo coletadas nos horizontes Ap, Bw e Bf do Latossolo Amarelo Ácrico plintossólico

Horizonte	Prof.	pH H ₂ O	MO	Zn	Fe	Mn	Cu	B	S
	cm		dag kg ⁻¹	-----	mg dm ⁻³	-----			
Ap	0 - 16	5,40	3,81	1,67	66,4	5,80	0,87	0,08	6,19
Bw	39 - 98	5,60	0,96	0,22	11,0	0,27	0,39	0,05	8,33
Bf	122 - 160 +	5,90	0,39	0,56	9,27	0,21	0,43	0,14	14,6
Horizonte	Prof.	Ca	Mg	Al	H+Al	K	P	Na	P-rem
	cm	-----	cmol _c dm ⁻³	-----	-----	mg dm ⁻³	-----	mg L ⁻¹	
Ap	0 - 10	1,59	0,67	0,10	4,37	54,6	0,59	0,00	12,3
Bw	39 - 98	0,26	0,10	0,00	2,08	14,4	0,18	0,00	3,49
Bf	122 - 160 +	0,14	0,10	0,00	1,39	3,77	0,18	0,00	2,59

TABELA 3. Atributos químicos calculados com base nos atributos fundamentais das amostras de solo coletadas dos horizontes Ap, Bw e Bf do Latossolo Amarelo Ácrico plintossólico

Horizonte	Prof.	V	m	SB	t	T
	--- cm ---	----- % -----	-----	----- cmol _c dm ⁻³ -----		
Ap	0 - 16	35,5	4,00	2,40	2,50	6,77
Bw	39 - 98	16,0	0,00	0,40	0,40	2,48
Bf	122 - 160 +	15,2	0,00	0,25	0,25	1,64

V (índice de saturação de bases); m (índice de saturação de alumínio); SB (soma de bases trocáveis); t (capacidade de troca catiônica efetiva); T (capacidade de troca catiônica a pH 7,0); (EMBRAPA, 2009).

2.2.4 Concentração dos elementos extraídos pelo ataque ácido

A caracterização química do solo também foi realizada pela determinação das concentrações semitotais de ferro, alumínio, titânio, fósforo e sílica extraídos na fração TFSA por meio de ataque com ácido sulfúrico concentrado (VETTORI, 1969; EMBRAPA, 1997). Esta análise foi realizada no Laboratório de Análises de Solo do DCS/UFLA. Após a quantificação, os resultados da concentração dos elementos foram expressos na forma de seus respectivos óxidos (Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , P_2O_5 e SiO_2), os quais foram utilizados para cálculo dos índices K_i e K_r , calculados a partir das seguintes razões moleculares dos elementos expressos na forma de óxidos: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ (Tabela 4).

TABELA 4. Teores de silício (SiO_2), alumínio (Al_2O_3), ferro (Fe_2O_3), titânio (Ti O_2) e fósforo (P_2O_5) determinados pelo ataque ácido e relações moleculares Ki e Kr das amostras de solo coletadas nos horizontes Ap, Bw e Bf do Latossolo Amarelo Ácrico plintossólico

Horizontes	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	P_2O_5	Ki^*	Kr^{**}	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$
g kg^{-1}								
Ap	73,0	407	109	15,0	0,59	0,30	0,26	5,85
Bw	71,0	437	111	20,0	0,59	0,28	0,24	6,19
Bf	84,0	438	121	19,0	0,35	0,33	0,28	5,70

* $\text{Ki} = \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; ** $\text{Kr} = \text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$. Índices qualitativos para os Latossolo: caulinítico quando $\text{Ki} > 0,75$ e $\text{Kr} > 0,75$; caulinítico-oxídico quando $\text{Ki} > 0,75$ e $\text{Kr} \leq 0,75$; gibbsítico-oxídico quando $\text{Ki} \leq 0,75$ e $\text{Kr} \leq 0,75$ com predominância de gibbsita e Oxídico quando $\text{Kr} \leq 0,75$ com predominância de óxido de ferro e alumínio (EMBRAPA, 2013).

2.2.5 Ferro e alumínio extraídos por oxalato ácido de amônio

As concentrações das formas de ferro e alumínio presentes em óxidos de baixa cristalinidade foram extraídas da fração argila previamente separada mediante a adição de uma solução preparada com ácido oxálico e oxalato de amônio ajustado a $\text{pH} = 3,0$ com HCl concentrado (extrator Tamm). Foi realizada somente uma extração, na qual adicionaram-se 50 mL do extrator Tamm em 0,2 g de argila e, após 2 horas de agitação mecânica, as amostras foram centrifugadas e o sobrenadante coletado para quantificação do Fe e Al por espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP-OES). As concentrações dos elementos, representados por Feo (Fe oxalato) e Alo (Al oxalato) foram corrigidos para a fração TFSA com base no valor de argila de cada horizonte (EMBRAPA, 1997) (Tabela 5).

TABELA 5. Ferro e alumínio extraídos por oxalato ácido de amônio (Feo, Alo), ferro e alumínio extraídos pelo ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (Fedcb, Aldcb) e relações moleculares nas amostras de solo coletadas nos horizontes Ap, Bw e Bf do Latossolo Amarelo Ácrico plintossólico

Horizontes	Feo	Fedcb	Fet	Feo/Fet	Fedcb/Fet	Feo/Fedcb
g kg^{-1}						
Ap	1,90	40,0	76,3	2,40	52,4	0,05
Bw	0,60	41,3	77,4	0,70	53,3	0,01
Bf	0,60	55,3	84,5	0,70	65,5	0,01

Horizontes	Alo	Aldcb	Alt	Alo/Alt	Aldcb/Alt	Alo/Aldcb
g kg^{-1}						
Ap	4,40	16,7	215	2,00	7,70	0,26
Bw	5,90	14,1	231	2,60	6,10	0,42
Bf	6,90	18,0	232	3,00	7,80	0,38

2.2.6 Ferro e alumínio extraídos por ditionito-citrato-bicarbonato de sódio

A extração das formas de Fe e Al ligados à óxidos amorfos e cristalinos foi realizada na fração argila previamente separada, pela adição ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB), representados, respectivamente, por Fe_{DCB} e Al_{DCB} . Pesaram-se 2 g da fração argila e adicionaram 40 mL de citrato de sódio 0,3 mol L⁻¹ e 5 mL de bicarbonato de sódio 1 mol L⁻¹. As amostras foram aquecidas a 80°C em banho-maria e foram realizadas três adições de 0,4 g de ditionito de sódio (pó) em intervalos de 5 minutos. Após cada adição, as amostras foram agitadas com bastão de vidro. Na sequência, as amostras foram resfriadas e centrifugadas.

Foram realizadas três extrações, sendo o sobrenadante recolhido em um balão de 250 mL. Ao final das extrações, completou-se o volume do balão com água destilada para quantificação do Fe e Al por espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP-OES). As concentrações dos elementos, representados por Fe_{DCB} e Al_{DCB} foram corrigidos para a fração TFSA com base no valor de argila de cada horizonte (EMBRAPA, 1997). Após as três etapas de desferrificação ou extrações do Fe e Al, da fração argila, a argila remanescente foi seca em estufa com circulação forçada de ar a 40°C e maceradas em gral ágata para identificação mineralógica (Tabela 5).

2.2.7 Concentração dos óxidos de ferro na fração argila

A remoção de silicatos (argilominerais) e óxido alumínio (gibbsita) da fração argila foi realizada mediante a adição de 200 mL de uma solução de NaOH 5 mol L⁻¹ em 2 g de argila previamente separada, seguida pela fervura do conjunto em copo de teflon em banho de areia durante uma hora. Após a fervura, o material foi resfriado e centrifugado para descarte do sobrenadante. Na sequência, procedeu-se a uma lavagem com NaOH 5 mol L⁻¹, outra com HCl 0,5 mol L⁻¹, duas com carbonato de amônio 0,5 mol L⁻¹, sendo as amostras centrifugadas após cada lavagem para facilitar a separação da fração argila e o descarte do sobrenadante (EMBRAPA, 1997). Ao término das lavagens, a argila remanescente nos tubos de centrífuga foram secas em estufa com circulação forçada de ar a 40°C e maceradas em gral ágata para caracterização.

2.2.8 Difratometria de raios-X

Para identificação de sua composição mineralógica, foi realizada a difratometria de raios-X na fração argila previamente separadas das amostras de solo coletadas dos horizontes Ap, Bw e Bf. Para melhor identificação dos minerais, utilizaram-se a argila total ou sem tratamento, da forma que foi extraída da TFSA, e após os tratamentos para concentração dos óxidos de Fe (ferro concentrada) e para desferrificação ou remoção dos óxidos de Fe (argila deferrificada).

A análise foi realizada pelo método do pó (JACKSON, 1979), em equipamento Shimadzu 6000 operando nas seguintes condições: tensão de 40 kV e corrente de 30 mA; faixa de varredura de 4 a 60° 2θ; passo de 0,01° 2θ e velocidade de escaneamento 1,2 graus min⁻¹. A radiação foi do tipo Cu Kα, com comprimento de onda (λ) igual a 0,154186 nm, com filtro de níquel. Para a realização da análise, as amostras foram acondicionadas em suporte de metal após pressão suave sobre as amostras realizada por meio de uma placa de vidro, para tornar a superfície plana. A identificação dos minerais nas diferentes frações argila foi realizada através do cálculo da distância interplanar (espaçamento “d”) segundo a Lei de Bragg (REZENDE et al., 2011) (Figura 2).

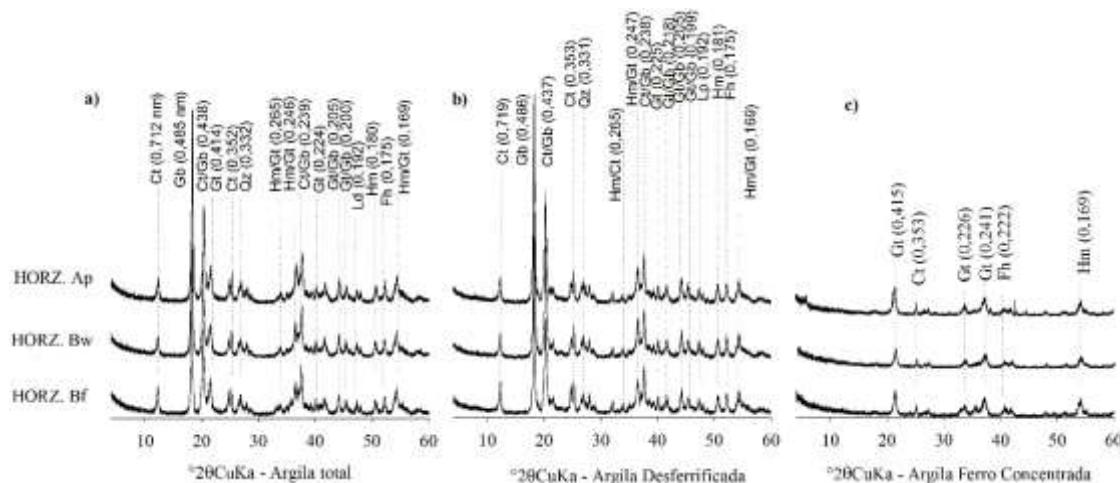


FIGURA 2. Difratograma de raios-X das frações argila total ou sem tratamento (a), argila desferrificada (b) e argila com ferro concentrado (c) das amostras de solo coletadas nos horizontes Ap, Bw e Bf do Latossolo Amarelo Ácrico plintossólico.

2.2.9 Área superficial específica e porosidade

A área superficial específica das amostras de solo coletadas nos horizontes Ap, Bw e Bf foi determinada na fração TFSA por equipamento ASAP 2020 (Micromeritics),

munido de software para determinação da área superficial específica e porosidade (Figura 3).



FIGURA 3. Equipamento “Accelerated Surface Area and Porosimetry System” (Micromeritics ASAP 2020) utilizado na determinação da área superficial específica e da porosidade da fração terra fina seca ao ar das amostras de solo coletada nos horizontes Ap, Bw e Bf do Latossolo Amarelo Ácrico plintossólico.

A condição experimental de temperatura e degasamento do pré tratamento foi de 40°C por 5 horas. A área superficial específica foi calculada segundo o modelo matemático desenvolvido por Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller (B.E.T. - Brunauer, Emmett, Teller) (BRUNAUER et al., 1938), o qual se fundamenta no volume de gás (N_2) necessário para recobrir em monocamada a superfície dos sólidos em diversas pressões relativas (P/P_0) na temperatura do nitrogênio líquido (77 K). As isotermas de adsorção e dessorção do N_2 nos diferentes horizontes avaliados, segundo o modelo BET, encontram-se na figura 4.

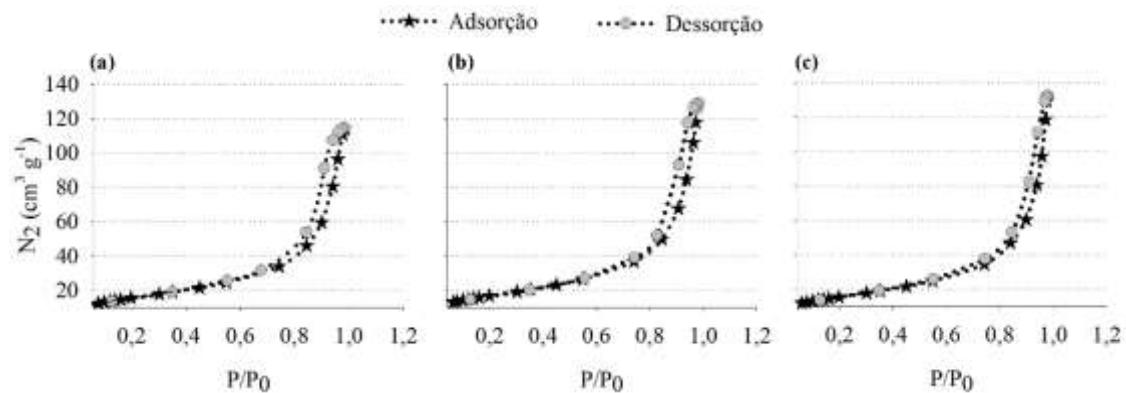


FIGURA 4. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, modelo matemático desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.) para estimativa da área superficial

específica e porosidade na fração terra fina seca ao ar de amostras de solo coletadas nos horizontes Ap (a), Bw (b) e Bf (c) de um Latossolo Amarelo Ácrico plintossólico.

Além da determinação da área superficial específica (S^1 - BET - BRUNAUER et al., 1938), determinou-se também a área superficial interna (S^2) e externa (S^3) por meio do modelo t-plot proposto por Harkins & Jura (1944). Determinaram-se também atributos referentes à porosidade, tais como: i) volume de microporos (Vol. Mic.) estimado pelo método t-plot (HARKINS & JURA, 1944); ii) diâmetro médio de poros (D_p^5) estimado pelo método BJH (BARRET et al., 1951) e iii) tamanho médio de poros (T_p^6) estimado pelo método BET (BRUNAUER et al., 1938) (Tabela 6).

TABELA 6. Área superficial específica e porosidade da fração terra fina seca ao ar de amostras de solo coletadas nos horizontes Ap, Bw e Bf de um Latossolo Amarelo Ácrico plintossólico

Horizonte	ÁREA*			POROSIDADE**		
	S^1 (BET)	S^2 INT (t-plot)	S^3 EXT (t-plot)	Vol. Mic. ⁴ (t-Plot)	D_p^5 (BJH)	T_p^6 (BET)
	----- m ² g ⁻¹ -----	---	---	mm ³ g ⁻¹ ---	----- nm -----	
Ap	54,39	1,45	52,94	0,773	11,04	12,94
Bw	58,48	2,68	55,80	1,404	11,52	13,29
Bf	54,79	3,13	51,67	1,458	12,47	14,62

* Áreas: S^1 – Área Superficial Específica (BET - Brunauer et al., 1938), S^2 - Área superficial interna e S^3 - Área superficial externa (t-plot - Harkins & Jura, 1944); ** Porosidade: Vol. Mic. - Volume de microporos (t-plot - Harkins & Jura, 1944); D_p^5 - Diâmetro médio de poros (BJH - Barret et al., 1951); T_p^6 - Tamanho médio de poros (BET - Brunauer et al., 1938).

A distribuição do tamanho de poros para os diferentes horizontes foi classificada de acordo com a proposta de Gregg & Sing (1982) que assim distribuíram as classes de diâmetros de poros: microporos < 2 nm, mesoporos de 2 a 50 nm e macroporos > 50 nm. De acordo com o modelo, as amostras de solo dos horizontes Ap, Bw e Bf do Latossolo Amarelo Ácrico plintossólico possui poros pertencentes à classe de tamanho de mesoporos.

2.2.10 Ponto de efeito salino nulo e delta pH

O ponto de efeito salino nulo (PESN) foi determinado na fração TFSA segundo método proposto por Raij (1973). Para a construção dos pontos da curva foram utilizadas soluções de NaCl com as seguintes forças iônicas: 30 mmol L⁻¹ e 300 mmol L⁻¹. A essas soluções foram adicionados volumes de HCl ou NaOH nas respectivas

forças iônicas de 30 e 300 mmol L⁻¹ até que fossem obtidos os seguintes valores de pH: 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8. Após a estabilização das soluções nos valores de pH descritos, adicionou-se 30 mL da solução em 0,3 g de solo (relação solo:solução de 1:100). A determinação foi realizada em triplicata, perfazendo um total de 126 parcelas (2 forças iônicas x 7 valores de pH x 3 solos x 3 repetições). Após o período de equilíbrio de 72 horas de reação, alternando-se 12 horas de agitação e 12 horas de repouso, a suspensão teve seu pH medido. O PESN foi determinado pelo ponto de intersecção das curvas de titulação com suas respectivas forças iônicas, representadas no gráfico, em função da densidade aparente de cargas superficiais de prótons ($\Delta H - \Delta OH$) e pH da suspensão. (ZELANY; LIMING E VANWORMHOUDT, 1996) (Figura 5)

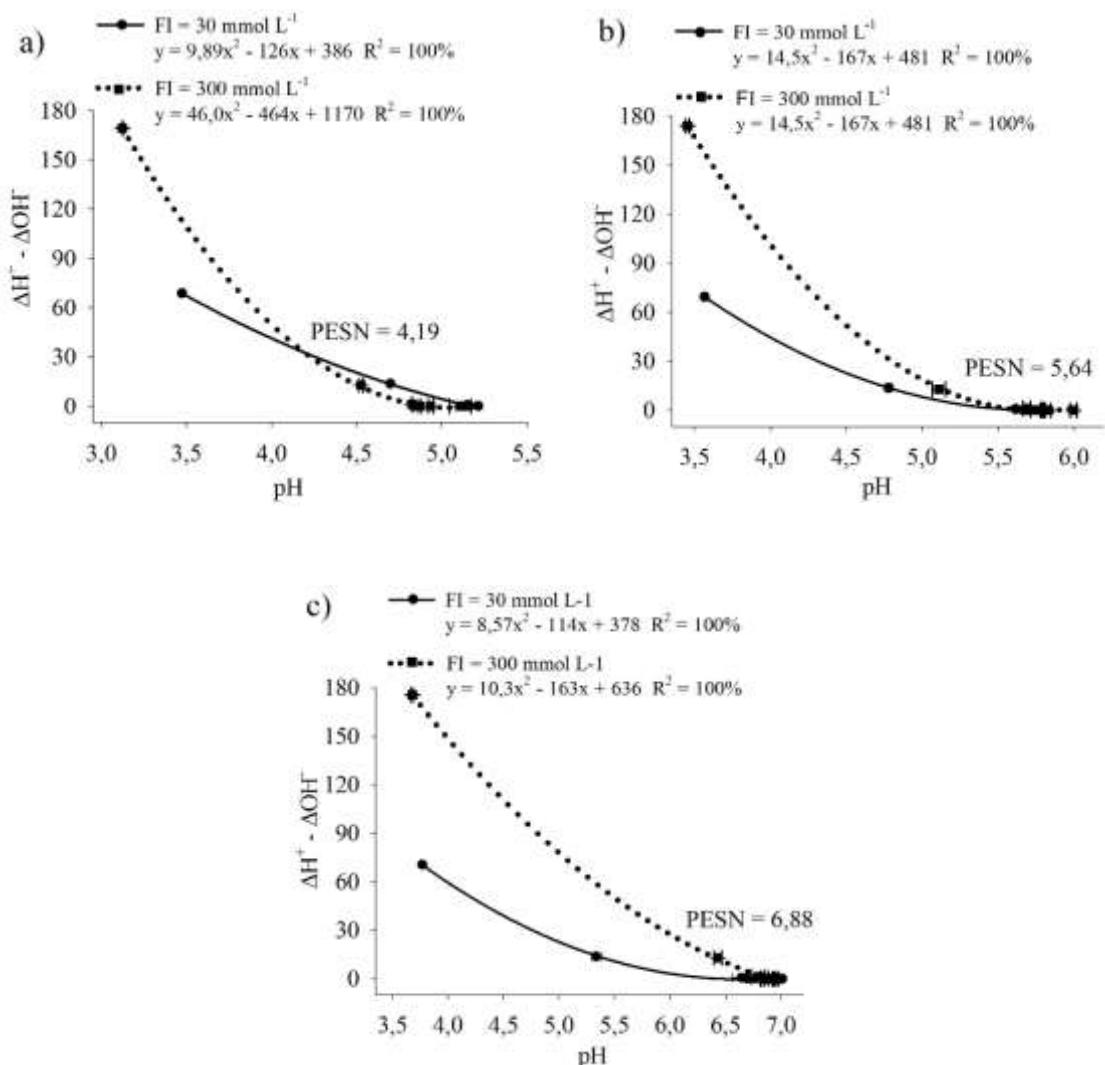


FIGURA 5. Ponto de efeito salino nulo determinado pelas curvas de titulações potenciométricas em diferentes forças iônicas controladas por meio da solução de equilíbrio de NaCl (FI = 30 e 300 mmol L⁻¹) e estimado pela densidade aparente de cargas superficiais de prótons ($\Delta H - \Delta OH$) em função do pH da solução de equilíbrio na

fração terra fina seca ao ar de amostras de solo (relação solo:solução de 1:100) coletadas nos horizontes Ap (a), Bw (b) e Bf (c) de um Latossolo Amarelo Ácrico plintossólico.

Além do PESN, realizou-se também na fração TFSA, a estimativa do ΔpH e do PCZ por meio da determinação do valor de pH em água, em CaCl_2 0,01 mol L⁻¹ e em KCl 1 mol L⁻¹ nas amostras de solo (relação solo:solução de 1:2,5) coletadas nos horizontes Ap, Bw e Bf de um Latossolo Amarelo Ácrico plintossólico (Tabela 7). Essa determinação foi realizada de acordo com a metodologia preconiza pela Embrapa (1997), por meio da qual se prevê o predomínio de cargas do solo da seguinte forma: ΔpH positivo – predomínio de cargas positivas, delta pH nulo – balanço líquido de cargas igual a zero e delta pH negativo – predomínio de cargas negativas. Constata-se que os horizontes apesentam predominantemente carga negativa com densidade reduzindo em função da profundidade.

TABELA 7. Delta pH (ΔpH) e ponto de carga zero (PCZ) da fração terra fina seca ao ar de amostras de solo coletadas nos horizontes Ap, Bw e Bf de um Latossolo Amarelo Ácrico plintossólico

Horizonte	pH*			ΔpH^{**}	PCZ***
	H_2O	KCl	CaCl_2		
Ap	5,4	$4,5 \pm 0,1$	4,5	-0,9	3,6
Bw	5,6	$5,3 \pm 0,1$	5,6	-0,3	5,0
Bf	5,9	$5,8 \pm 0,1$	5,9	-0,1	5,7

* pH H_2O – pH em água, pH KCl – pH em KCl 1 mol L⁻¹ e pH CaCl_2 – pH em CaCl_2 0,01 mol L⁻¹ (relação solo:solução de 1:2,5); ** $\Delta\text{pH} = \text{pH KCl} - \text{pH H}_2\text{O}$; *** PCZ = pH KCl + ΔpH .

2.3 Adsorção e dessorção de fósforo, silício e flúor

A capacidade máxima de adsorção de P (CMAP), Si (CMASi) e F (CMAF) em sistema monoelementar foi determinada em valor de pH $5,5 \pm 0,1$. Esse experimento foi realizado em três etapas: i) ajuste de pH, ii) adsorção e iii) dessorção.

2.3.1 Ajuste de pH

Nesta etapa, pesou-se, em triplicata, 0,3 g de solo da fração TFSA de cada um dos horizontes Ap, Bw e Bf. Na sequência adicionaram-se 20 mL de solução de NaCl 0,03 mol L⁻¹ com pH ajustado em 5,5 e contendo quantidades crescentes de HCl ou NaOH 0,01 mol L⁻¹ (relação solo:solução de 1:67). As quantidades de ácido e base

utilizadas para alterar o pH da suspensão solo:solução: 0, 0,2. 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 mL. Após um período de 72 horas de reação, alternando-se 12 horas de agitação e 12 horas de repouso, no qual se considerou que o equilíbrio foi alcançado pela estabilização do pH, procedeu-se com a determinação do pH da suspensão. Os resultados dos valores de pH correspondentes as quantidades de ácido ou base foram utilizados para obtenção das curvas de regressão para ajuste do pH, as quais serão utilizadas na etapa posterior (Figura 6).

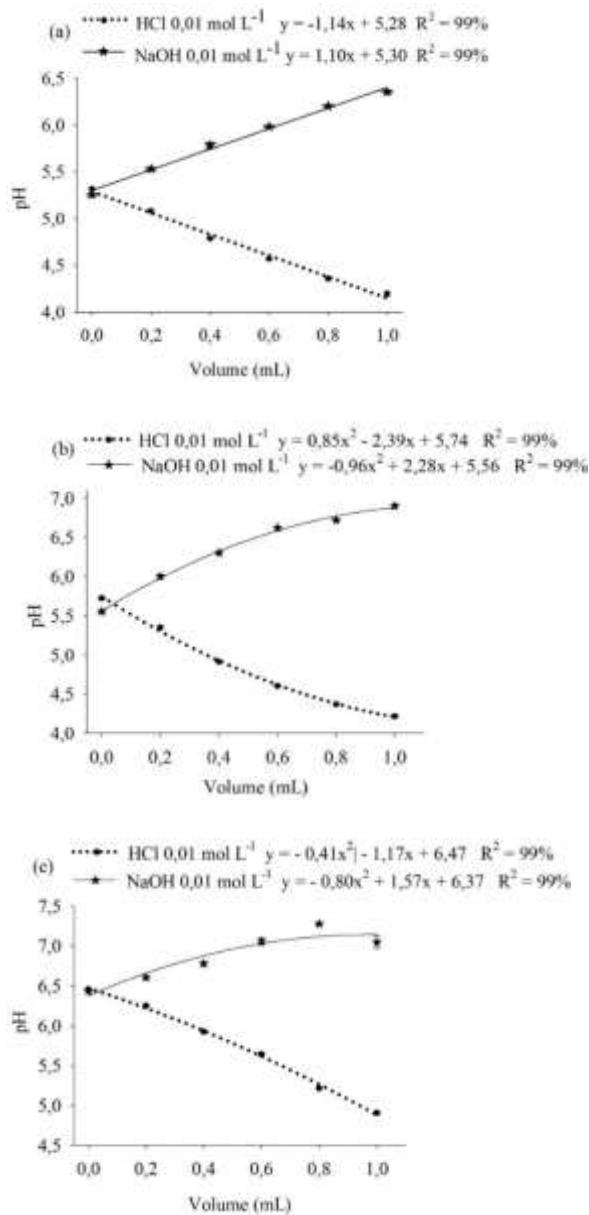


FIGURA 6. Variação do pH em função da adição de volumes crescentes de HCl e NaOH 0,01 mol L⁻¹ na solução de NaCl 0,03 mol L⁻¹ adicionadas na quantidade de 20 mL sobre 0,3 g de solo (relação solo:solução de 1:67), na fração terra fina seca ao ar, oriundos das amostras coletadas nos horizontes Ap (a), Bw (b) e Bf (c) do Latossolo Amarelo Ácrico plintossólico.

2.3.2 Adsorção

A adsorção foi realizada mediante a pesagem de 0,3 g de solo da fração TFSA e adicionados 20 mL da solução de NaCl 0,03 mol L⁻¹ contendo as quantidades de ácido ou base calculadas a partir das das curvas de ajuste de pH, obtidas na etapa anterior. Na sequência, as amostras foram mantidas por 72 horas, alternando 12 horas de agitação e 12 horas de repouso. Após o período de reação, fez-se a leitura do pH para aferição do ajuste do pH. Constatados que as amostras haviam ajustado o pH para valor aproximado de 5,5±0,1, adicionou-se 10 mL das soluções para adsorção dos ânions fosfato, silicato e fluoreto (relação final solo:solução de 1:100). Esses elementos foram aportados por meio dos sais de NaH₂PO₄, Na₂SiO₃.5H₂O e NaF nas concentrações de 0; 0,15; 0,30; 0,60; 1,2; 2,4; e 4,8 mmol L⁻¹ ficando a concentração final dos elementos na solução de adsorção de 0; 0,05; 0,10; 0,20; 0,40; 0,80 e 1,6 mmol L⁻¹. As soluções contendo os adsorbatos também tiveram o pH previamente ajustado para 5,5 pela adição de NaOH ou HCl 0,03 mol L⁻¹. Após a adição das soluções contendo os adsorbatos a suspensão permaneceu por mais 72 horas alternadas entre 12 horas de agitação e 12 horas de repouso para alcançar o equilíbrio da reação. Após esse período, as suspensões com o solo foram centrifugadas por 15 minutos a 1258 G e o sobrenadante coletado para quantificação da quantidade de adsorbato que permaneceram após o equilíbrio solo:solução. A quantidade de adsorbato presente na solução foi quantificada por colorimetria por meio do espectrofotômetro. As medições foram expressas em transmitância com comprimento de onda igual a 660 nm para o silicato e fosfato e em absorbância com comprimento de onda igual a 570 nm para o fluoreto. As metodologias usadas para a realização dos procedimentos de quantificação dos adsorbatos em solução foram: P – método de quantificação utilizando a solução ácida de molibdato de amônio com ácido ascórbico para o P (EMBRAPA, 1997); Si – método de quantificação utilizando a solução ácida de molibdato de amônio com ácido tartárico e agente redutor ANSA para o Si (KILMER, 1965; KORNDORFER et al., 2004) e F – método de quantificação denominado Spadns (APHA, 1999). Com a obtenção do valor da concentração de cada elemento na solução equilíbrio, calculou-se a quantidade adsorvida pela diferença entre a quantidade adicionada e a remanescente na solução de adsorção após o equilíbrio.

Previvamente a essa etapa, considerando a máxima concentração adicionada para cada elemento, foi realizada a especiação iônica no programa Visual Minteq, versão

2,53 (GUSTAFFSON, 2007) a fim de verificar a forma com que os elementos P, Si e F se encontravam em solução (Tabela 8). Essa análise possibilita verificar a formação de precipitados e conhecer como as espécies iônicas se encontram em solução nas suas respectivas proporções em relação à concentração total.

TABELA 8. Especiação química de fósforo (P), silício (Si) e flúor (F) presentes na solução de adsorção a pH 5,5 obtidas por meio do programa Visual Minteq

Componente	Espécie química	Concentração (%)
4,8 mmol L⁻¹ de P (fonte NaH₂PO₄)		
PO ₄ ³⁻	NaH ₂ PO ₄ (aq)	4,09
	H ₂ PO ₄ ⁻	92,25
	Outros	3,65
Na ⁺	Na ⁺	98,72
	Outros	1,28
Cl ⁻	Cl ⁻	98,90
	NaCl (aq)	1,10
4,8 mmol L⁻¹ de Si (fonte Na₂SiO₃.5H₂O)*		
H ₄ SiO ₄	H ₄ SiO ₄	100,00
	Na ⁺	98,94
	NaCl (aq)	1,06
Cl ⁻	Cl ⁻	98,94
	NaCl (aq)	1,06
4,8 mmol L⁻¹ de F (fonte NaF)		
F ⁻	F ⁻	97,33
	Outros	2,66
	Na ⁺	98,84
Na ⁺	Outros	1,16
	Cl ⁻	98,90
Cl ⁻	NaCl (aq)	1,10

*Silício foi adicionado na especiação na forma de H₄SiO₄ mantendo a mesma relação estequiométrica (4,8 mmol L⁻¹) com a quantidade adicionada por meio do sal Na₂SiO₃ 5H₂O. Utilizou-se como eletrólito de fundo NaCl na concentração de 30 mmol L⁻¹ com pH ajustado a 5,5

Após o preparo das soluções utilizadas na adsorção foram realizadas as quantificações de P, Si e F nas próprias soluções contendo a concentração nominal desses respectivos elementos com a finalidade de obtenção da concentração medida (Tabela 9). Essa análise foi realizada seguindo os mesmos procedimentos que foram adotados na quantificação dos referidos elementos nas suas respectivas amostras. Observa-se que todos os elementos tiveram uma porcentagem de recuperação

considerada adequada, sendo igual a 99,6% para o P; 84,6% para o Si e 100,96% para o F. Entre os elementos, o Si apresentou o menor índice de recuperação.

TABELA 9. Quantificação e porcentagem de recuperação (Rec.) de fósforo (P), silício (Si) e flúor (F) presentes na solução a ser utilizada na adsorção com pH ajustado para 5,5

Conc.*	P _N	P _M	Rec.	Si _N	Si _M	Rec.	F _N	F _M	Rec.
mmol L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	%	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	%	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	%
0,15	4,65	4,58	98,47	4,21	3,70	87,79	2,85	2,91	102,15
0,30	9,29	9,38	100,96	8,43	7,18	85,19	5,70	5,84	102,53
0,60	18,58	18,65	100,35	16,85	14,60	86,64	11,40	11,69	102,53
1,20	37,17	36,63	98,55	33,70	27,72	82,24	22,80	22,68	99,46
2,40	74,34	73,55	98,95	67,41	55,47	82,30	45,60	45,53	99,85
4,80	148,68	149,43	100,51	134,81	112,24	83,26	91,19	90,48	99,22
Rec. média de P		99,63	Rec. média de Si		84,57	Rec. média de F		100,96	

* Conc. – Concentração de P, Si e F utilizada para preparo das soluções de adsorção; P_N – fósforo nominal; P_M - fósforo medido; Si_N – silício nominal; Si_M - silício medido; F_N – flúor nominal; F_M – flúor medido; Rec. – recuperação = (valor nominal / valor medido) x 100

2.3.2.1 Equações de adsorção

As quantidades adsorvidas de P, Si e F, determinadas na etapa de adsorção foram avaliadas quanto a capacidade dos modelos de adsorção de Langmuir (Equação 1) e Freundlich (Equação 2) de descrever os seus comportamentos em relação as diferentes amostras de solo coletadas nos horizontes Ap, Bw e Bf do Latossolo Amarelo Ácrico plintossólico. A seguir tem-se as equações de Langmuir (Equação 1) e Freundlich (Equação 2), respectivamente:

$$Q = \frac{Ce k_L b}{1 + k_L Ce} \quad (\text{Equação 1})$$

$$Q = k_f C e^{(1/n)} \quad (\text{Equação 2})$$

Em que Q = concentração do elemento adsorvido por unidade de massa da fase sólida adsorvente (mmol kg⁻¹) e Ce = concentração de equilíbrio do adsorbato em solução (mmol L⁻¹). Os parâmetros k_L e b são específicos da equação de Langmuir e representam, respectivamente, uma constante relacionada com a afinidade do adsorvente pelo adsorbato e a capacidade máxima de adsorção (CMA, em mmol kg⁻¹).

Os parâmetros k_f e n compõem a equação de Freundlich e dizem respeito, respectivamente, a um coeficiente de distribuição, uma constante indicativa da relativa capacidade de adsorção e a um fator de correção (adimensionais).

Além da descrição dos dados de adsorção, as equações de Langmuir (Equação 3) e Freundlich (Equação 4) em suas formas linearizadas foram utilizadas para estimar os parâmetros sortivos. A seguir tem-se as equações na forma linearizada de Langmuir (Equação 3) e Freundlich (Equação 4), respectivamente.

$$\frac{Ce}{Q} = \frac{1}{k_L b} + \frac{1}{b} Ce \quad (\text{Equação 3})$$

$$\log Q = \log K_f + \frac{1}{n} \log Ce \quad (\text{Equação 4})$$

Considerando “ $y = ax + c$ ” a equação da reta, para Langmuir tem-se o “ Ce/Q ” no eixo das ordenadas (y) e “ Ce ” no eixo das abscissas (x), além das constantes “ a ” corresponde a “ $1/b$ ” e “ c ” a “ $1/k_L b$ ”. Para Freundlich, tem-se “ $\log Q$ ” no eixo das ordenadas e “ $\log Ce$ ” no eixo das abscissas, além das constantes “ $\log K_f$ ” correspondente a “ c ” e “ $1/n$ ” ao “ a ”.

2.3.3 Dessorção

Após a coleta da solução de equilíbrio da adsorção, foi adicionado ao resíduo remanescente da adsorção (solo + solução residual da adsorção que ficou no frasco após a centrifugação e coleta) 30 mL de NaCl 0,03 mmol L⁻¹ (relação final solo:solução de aproximadamente 1:100). Essa solução também teve o pH ajustado para 5,5 mediante a adição de NaOH ou HCl 0,03 mol L⁻¹. Os frascos, contendo o solo e a solução de dessorção, permaneceram em equilíbrio por mais 72 horas, alternadas entre 12 horas de agitação e 12 horas de repouso. Ao final desse período, os tubos contendo a solução de dessorção foram centrifugados a 1258 G por 15 minutos e o sobrenadante foi coletado para quantificação de P, Si e F na solução de equilíbrio da dessorção seguindo as mesmas metodologias utilizadas na etapa de adsorção. O cálculo da quantidade dessorvida foi realizado pela diferença entre a concentração do elemento na solução de equilíbrio da dessorção e aquela concentração que havia inicialmente no início da etapa de dessorção. A concentração inicial dos elementos na etapa de dessorção foi calculada

a partir da concentração de equilíbrio de cada elemento na solução remanescentes da adsorção, a qual teve sua concentração diluída pela adição da solução de dessorção.

2.4 Deslocamento do fósforo por silício e flúor

Para verificar a capacidade do Si e F, em sistema monoelementar (individual) e multielementar (competitivo) de deslocar o P previamente adsorvido, foi realizada a adsorção de P nas amostras de solo da fração TFSA coletadas no horizonte Ap do perfil do Latossolo Amarelo Ácrico plintossólico. Na adsorção, foram adicionados sobre 0,3 g de solo, 20 mL de solução de NaCl 0,03 mol L⁻¹ contendo uma quantidade de NaOH 0,01 mol L⁻¹ capaz de ajustar o pH para valor próximo de 5,5 (relação solo:solução de 1:67). Essa quantidade foi pré-estabelecida por meio da curva de ajuste de pH para o respectivo horizonte. Na sequência, as amostras foram deixadas por um período de reação de 72 horas para equilíbrio do pH, período no qual também foi alterando 12 horas de repouso com 12 horas de agitação. Após o período de reação o pH foi medido e, constatado a estabilização para o valor desejado (pH = 5,5), adicionaram-se 10 mL da solução de NaH₂PO₄ (relação final solo:solução de 1:100) contendo concentrações crescentes de P: 0; 0,10; 0,25; 0,50; 1,0; 5,5; 7,0; 25,0; 70,0 e 140,0 mg L⁻¹ (0; 0,003; 0,008; 0,016; 0,032; 0,113; 0,226; 0,807; 2,260 e 4,520 mmol L⁻¹). Tais concentrações foram escolhidas de modo que atendessem a doses comumente utilizadas na cultura da soja, na fosfatagem corretiva e àquelas obtidas pela curva da capacidade máxima de adsorção de P para o horizonte Ap. Após a adição da solução contendo o P também ajustada com pH 5,5, aguardou-se o mesmo período de reação de 72 horas, seguindo o mesmo procedimento e tempo entre a agitação e repouso já descrito. Terminado o período as amostras foram centrifugadas e tiveram os sobrenadantes coletados e quantificados quanto ao teor de P, seguindo a mesma metodologia já descrita. A quantidade de P adsorvida foi calculada como na etapa de adsorção. Na sequência, adicionou-se a solução de NaCl 0,03 mol L⁻¹ contendo 0,6 mmol L⁻¹ de Si e F individual (monoelementar) e competitivo (multielementar). As soluções monoelementares continham 0,6 mmol L⁻¹ de Si em frasco e 0,6 mmol L⁻¹ de F em outro frasco. A solução multielementar continha simultaneamente 1,2 mmol L⁻¹ de F mais Si (0,6 mmol L⁻¹ de cada elemento em um único frasco). Todas essas soluções também tiveram os valores pH ajustados mediante a adição de HCl ou NaOH 0,03 mol L⁻¹.

A concentração de 0,6 mmol L⁻¹ que foi utilizada para avaliar o deslocamento do P previamente retido, tanto pelo Si quanto pelo F, foi escolhida a partir dos valores do experimento da capacidade máxima de adsorção por representar a mediana do conjunto de valores (0; 0,15; 0,30; 0,60; 1,2; 2,4; e 4,8 mmol L⁻¹ presentes nos 10 mL de solução de NaCl 30 mmol L⁻¹) e por meio da concentração de saturação de Si em solução de NaCl 30 mmol L⁻¹, na relação produto:solução de 1:100. A fonte de Si utilizada para determinação da curva de solubilidade corresponde a um subproduto da indústria de fertilizantes fosfatados, contendo cálcio e silício em sua composição e que está sendo testado neste trabalho como fonte alternativa de silício às culturas, incluindo a da soja. Para controle, procedeu-se com a estimativa da quantidade de P dessorvida na solução de NaCl 0,03 mol L⁻¹ sem a presença do Si e F utilizando a equação de regressão estimada pelo modelo que relaciona a quantidade dessorvida em função da quantidade adicionada oriunda da determinação da capacidade máxima de adsorção de P para o horizonte Ap, $y = -0,0005x^2 + 0,1497x + 0,0699$ ($R^2 = 99\%$).

Para determinar a curva de solubilidade do subproduto, as concentrações de Si na solução de NaCl 30 mmol L⁻¹ foram quantificadas em função da adição crescente do subproduto solução de NaCl 30 mmol L⁻¹ nas seguintes proporções: 0; 0,5; 1,0; 5,0; 10; 30; 60; 120 e 240 g L⁻¹. Do mesmo modo que nos procedimentos anteriores, após a adição, aguardou-se um período de reação de 72 horas, alternado entre 12 horas de agitação e 12 horas de repouso. Terminado o período de reação, as amostras foram centrifugadas e coletou-se o sobrenadante para quantificação de P, Si e F, seguindo as mesmas metodologias já descritas. Esse experimento também teve intuito de observar a quantidade a partir da qual há a máxima solubilização dos elementos F e Si contidos no subproduto em condições semelhantes aos testes de adsorção e a solução do solo. A curva de solubilidade de P, Si e F oriundas do subproduto da indústria de fertilizantes fosfatados, contendo cálcio, silício e outros elementos, encontra-se na Figura 7.

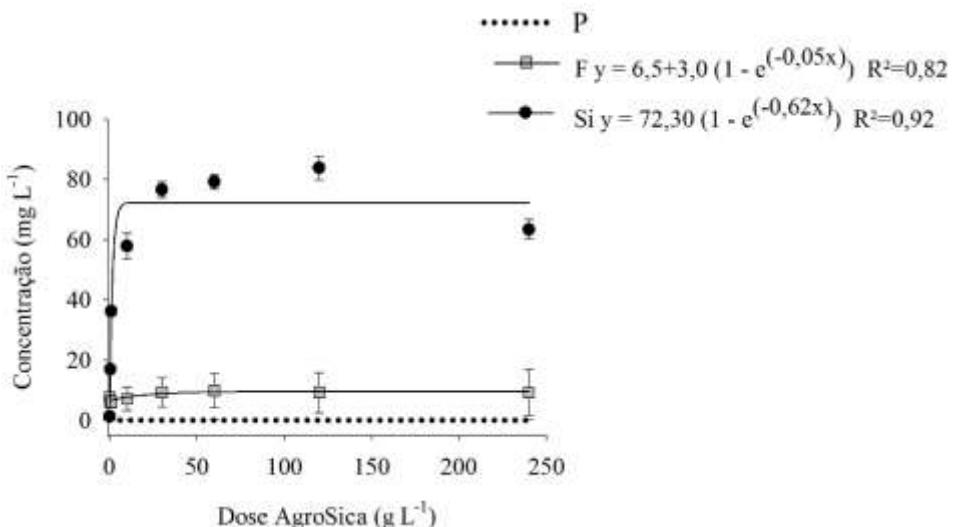


FIGURA 7. Quantidades de fósforo (P), silício (Si) e flúor (F) oriundas do subproduto da indústria de fertilizantes fosfatados, contendo cálcio e silício, adicionado em solução de NaCl 30 mmol L⁻¹ a pH 5,5, relação solo:solução de 1:100, em função da concentração desse elementos em solução.

A concentração de 30 g L⁻¹ do subproduto foi a concentração na qual ocorreu a máxima solubilização de Si (76,60 mg L⁻¹). Nessa dose (30 g L⁻¹) a concentração de F foi de 9,35 mg L⁻¹ e tendeu a aumentar com o aumento da dose. A média de solubilização de Si foi de 75,8 mg L⁻¹ (2,7 mmol L⁻¹), valor 4,5 vezes superior ao valor utilizado no deslocamento (0,6 mmol L⁻¹). Considerando a solubilização média do F a partir da dose de 30 g L⁻¹ foi de 9,4 mg L⁻¹ (0,5 mmol L⁻¹), valor próximo a dose utilizada no deslocamento (0,6 mmol L⁻¹).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Adsorção de fósforo, silício e flúor

O comportamento das curvas de adsorção de P, Si e F nas amostras de solo coletadas nos horizontes Ap, Bw e Bf do Latossolo Amarelo Ácrico plintossólico foi adequadamente descrito pelos modelos de Langmuir e de Freundlich, com exceção para adsorção de Si no horizonte Ap pelo modelo de Langmuir. A adequação dos respectivos modelos para descrição do comportamento sortivo de P, Si e F pode ser inicialmente visualizado por meio das formas linearizadas das equações de Langmuir (figura 8) e de Freundlich (figura 9), as quais apresentaram bons coeficientes de determinação ($R^2 > 0,84$).

O coeficiente de determinação (R^2) pode ser expresso em porcentagem e representa o quanto os dados de determinado experimento podem ser explicados pela equação de um modelo proposto. No caso do presente estudo, o menor coeficiente de determinação foi 92% para o F no horizonte Ap no modelo de Langmuir e 84% para o P no horizonte Bw no modelo de Freundlich, o que significa que ambos modelos foram adequados para explicar o comportamento sortivo do solo nos diferentes horizontes avaliados em relação aos diferentes elementos: P, Si e F. Elevados coeficientes de determinação entre a concentração de equilíbrio (C_e) e a concentração de equilíbrio sobre a quantidade adsorvida (C_e/Q) também foram obtidos por Linhares et al. (2009 e 2010) utilizando o modelo de Langmuir para descrever a adsorção de cádmio e chumbo e de cobre e zinco, respectivamente, e Zhu et al. (2007) para descrever a adsorção de P e F.

Quando se comparam os valores da adsorção determinada no experimento com o respectivo valor da adsorção estimada pelos modelos de Langmuir e Freundlich, constata-se elevada similaridade do modelo na descrição do comportamento sortivo de P, Si e F nas amostras de solo coletadas nos horizontes Ap, Bw e Bf, do Latossolo Amarelo Ácrico plintossólico, com exceção da adsorção de Si no horizonte Ap. Essa similaridade ou adequação dos modelos na descrição do comportamento sortivo de P, Si e F representa a proximidade ou coincidência dos valores de adsorção determinada no experimento, representadas nos gráficos pelos símbolos, com as linhas obtidas pelos modelos de Langmuir (Figura 10) e de Freundlich (Figura 11).

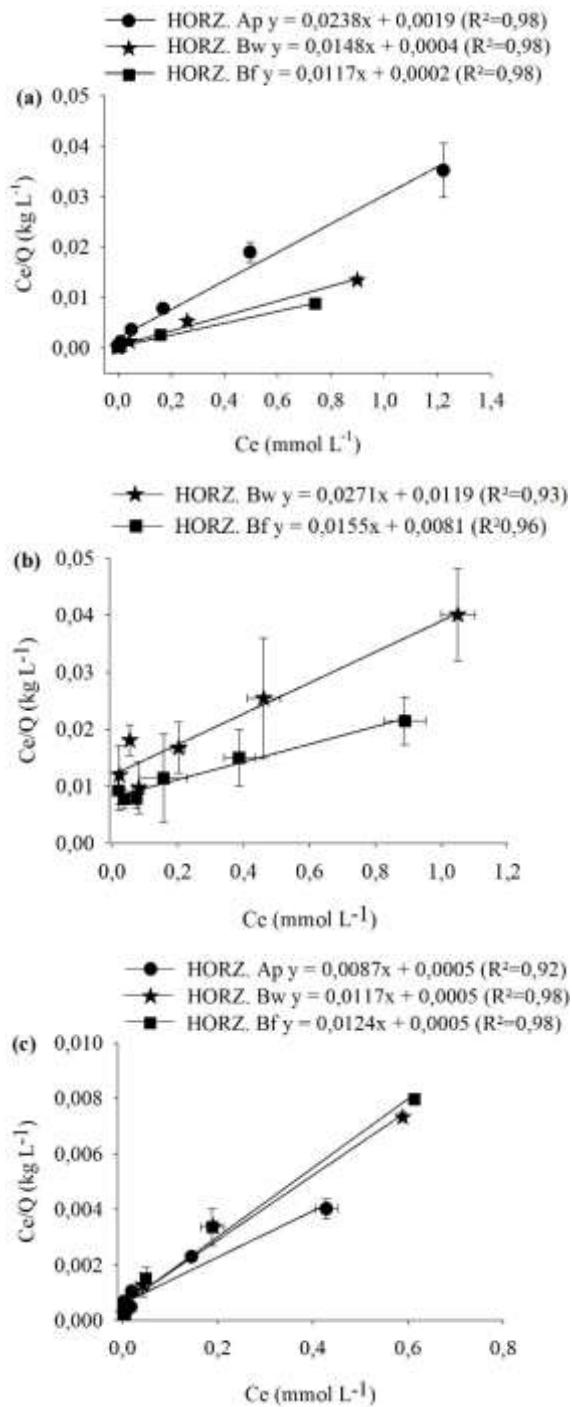


FIGURA 8. Equações linearizados de Langmuir obtidas a partir da quantidade adsorvida (Ce/Q , mmol kg⁻¹) em função da concentração de equilíbrio (Ce , mmol L⁻¹) referente a adsorção de fósforo (a), silício (b) e flúor (c) em amostras coletadas nos horizontes Ap, Bw e Bf do Latossolo Amarelo Ácrico plintossólico. Solução de fundo de NaCl 0,03 mol L⁻¹, pH 5,5±0,1 e relação solo:solução de 1:100. Considerando a equação da reta $y = a + bx$ como equivalente à forma linearizada, tem-se $y = Ce/Q$, $a = I/kb$, $b = I/b_{(CMA)}$ e $x = Ce$.

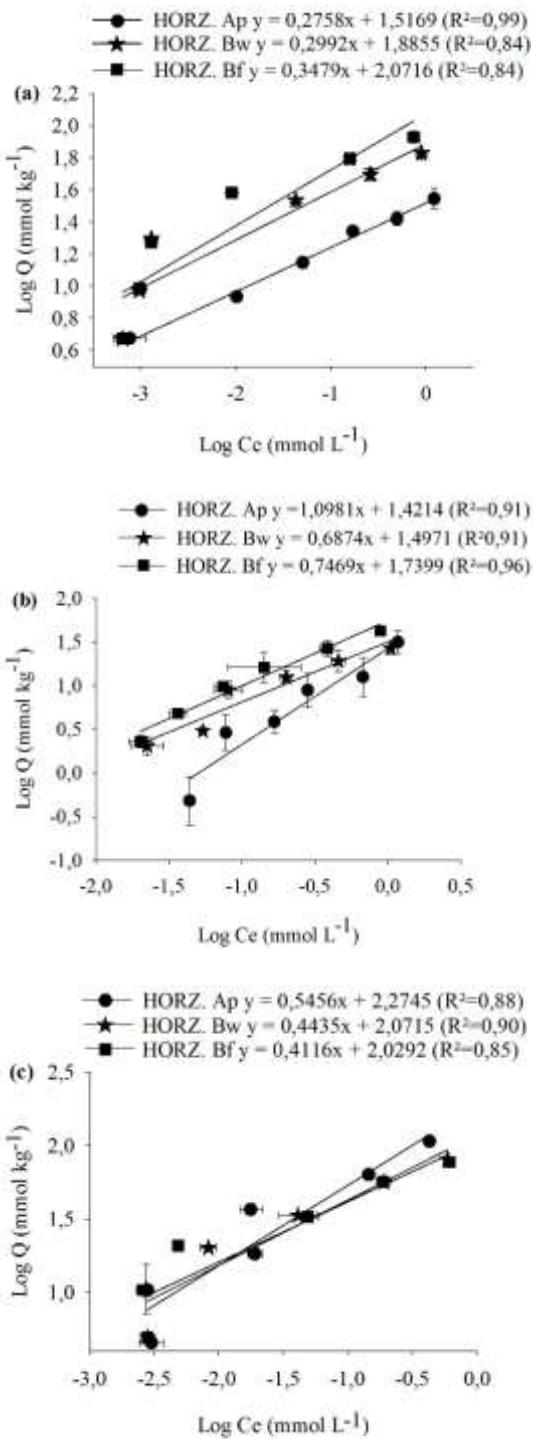


FIGURA 9. Equações linearizados de Freundlich obtidas a partir do Log da quantidade adsorvida (Log Q , mmol kg⁻¹) em função do Log da concentração de equilíbrio (Log Ce , mmol L⁻¹) referente a adsorção de fósforo (a), silício (b) e flúor (c) em amostras coletadas nos horizontes Ap, Bw e Bf do Latossolo Amarelo Ácrico plintossólico. Solução de fundo de NaCl 0,03 mol L⁻¹, pH 5,5±0,1 e relação solo:solução de 1:100. Considerando a forma padrão $y = a + bx$ como equivalente à forma linearizada, tem-se $y = \text{Log } Q$, $a = \text{Log } k$, $b = n$ e $x = \text{Log } Ce$.

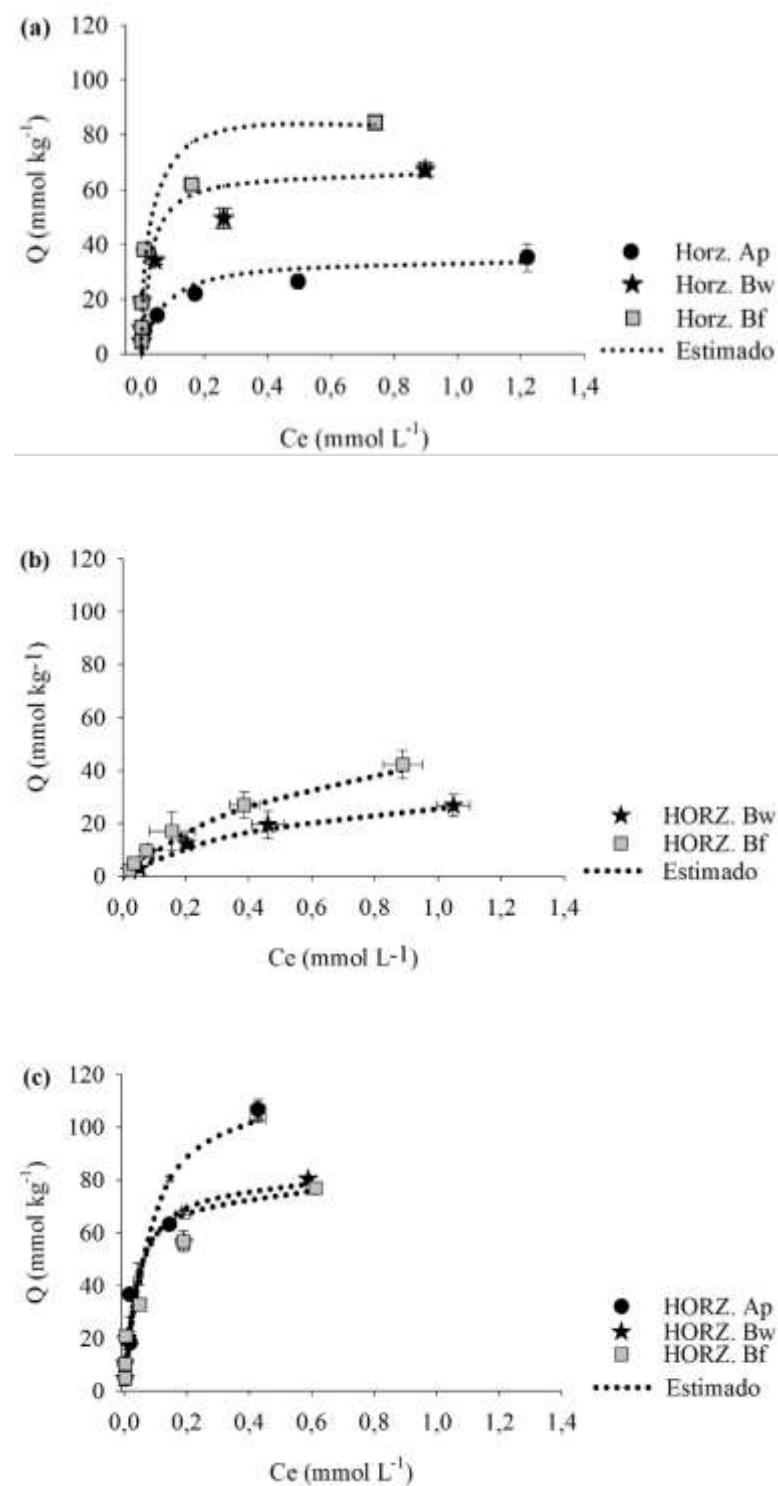


FIGURA 10. Relação entre a quantidade adsorvida (Q , mmol kg^{-1}) em função da concentração de equilíbrio no sobrenadante (C_e , mmol L^{-1}) referente a adsorção de fósforo (a), silício (b) e flúor (c) em amostras coletadas nos horizontes Ap, Bw e Bf do Latossolo Amarelo Ácrico plintossólico. Solução de fundo de NaCl 0,03 mol L^{-1} (força iônica 30 mmol L^{-1}), pH $5,5 \pm 0,1$ e relação solo:solução de 1:100. Pontos indicam valores médios experimentais quantificados em triplicata, com as respectivas barras representando o desvio padrão da média e linhas pontilhadas indicam valores estimados a partir dos parâmetros do modelo de *Langmuir*.

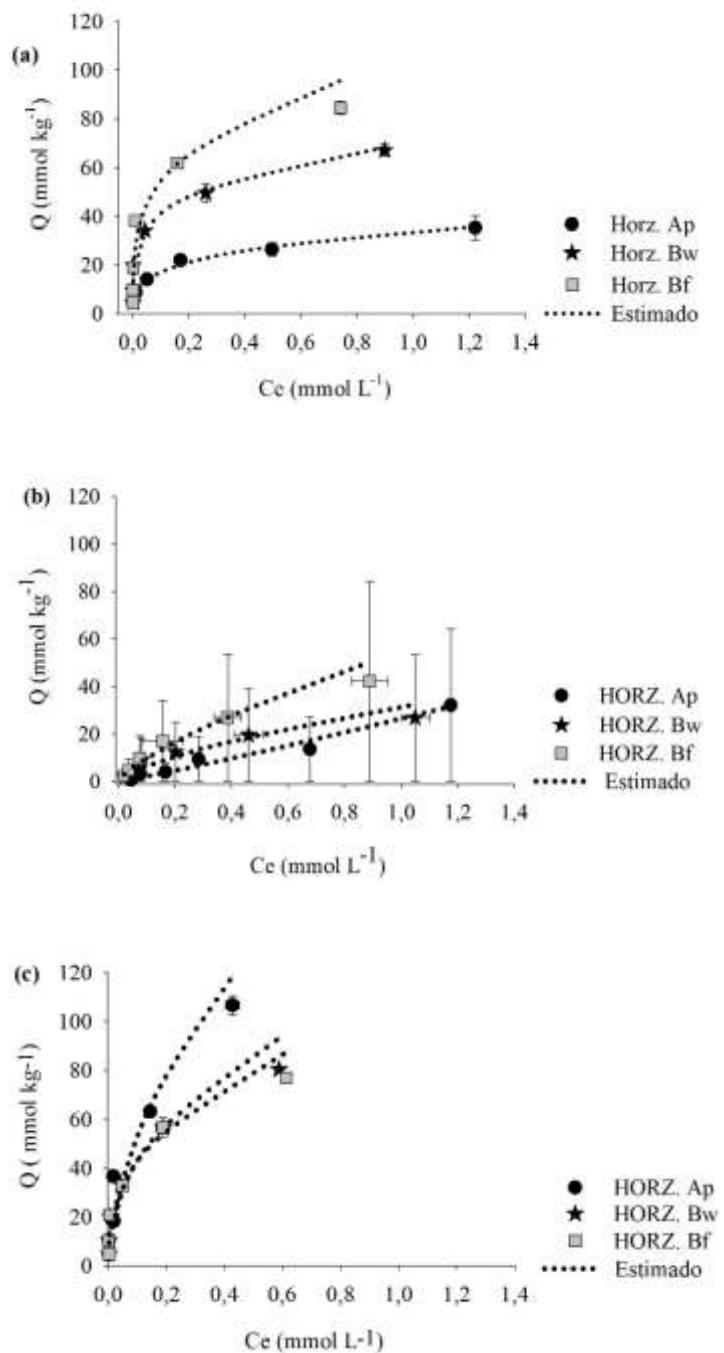


FIGURA 11. Relação entre a quantidade adsorvida ($\log Q$, mmol kg^{-1}) em função da concentração de equilíbrio no sobrenadante ($\log Ce$, mmol L^{-1}) referente a adsorção de fósforo (a), silício (b) e flúor (c) em amostras coletadas nos horizontes Ap, Bw e Bf do Latossolo Amarelo Árico plintossólico. Solução de fundo de NaCl 0,03 mol L^{-1} (força iônica 30 mmol L^{-1}), pH $5,5 \pm 0,1$ e relação solo:solução de 1:100. Pontos indicam valores médios experimentais quantificados em triplicata, com as respectivas barras representando o desvio padrão da média e linhas pontilhadas indicam valores estimados a partir dos parâmetros do modelo de *Freundlich*.

Observando os modelos de Langmuir e Freundlich na descrição do comportamento sortivo dos horizontes Ap, Bw e Bf, constata-se uma maior afinidade do F seguido do P e Si pelos sítios de retenção do solo. Essa maior afinidade é verificada pela maior inclinação da curva e, consequentemente, sua maior proximidade com o eixo das ordenadas (y) dos gráficos nas menores concentrações dos ânions na solução de equilíbrio (Figuras 10 e 11). Os horizontes de solo estudados (Ap, Bw e Bf) apresentaram o mesmo comportamento sortivo em relação P e Si, exibindo a seguinte ordem crescente de adsorção: horizonte Ap < horizonte Bw < horizonte Bf (Figuras 8 e 9). Essa sequência evidencia a maior afinidade dos elementos P e Si com os constituintes minerais do solo, identificados como caulinita e sesquióxidos de Fe e Al (figura 2). Comportamento inverso foi constatado para o F, o qual apresentou a seguinte ordem crescente de adsorção: horizonte Bf < horizonte Bw < horizonte Ap.

A sequência de aumento da adsorção de P e Si em profundidade no solo ocorreu em função da redução da concentração da matéria orgânica. Como os horizontes do solo apresentam mineralogia homogênea em profundidade, esse comportamento permite atribuir à matéria orgânica como um dos atributos que influencia na redução da quantidade adsorvida de P e Si. O aumento da adsorção de Si e P e a redução da adsorção de F em profundidade também pode sofrer influências do predomínio de cargas no solo. A matriz sólida do solo possui cargas variáveis e dependentes de pH, cujo balanço líquido pode ser negativo, positivo ou neutro. Neste caso, observa-se uma redução na densidade de cargas negativas passando ao predomínio de cargas positivas com o aumento da profundidade dos horizontes. Assim, a adsorção de P e Si aumentou e de F reduziu com a redução da densidade de cargas negativas decorrentes dos maiores valores de PESN e PCZ nos horizontes subsuperficiais. Esse comportamento decorre da predominância de caulinita e dos sesquióxidos de Fe e Al ao longo de todos os horizontes com significativa redução dos teores de matéria orgânica em profundidade.

A partir das equações linearizadas dos modelos de Langmuir e Freundlich foi possível obter os parâmetros sortivos de P, Si e F para as amostras coletadas nos horizontes Ap, Bw e Bf do Latossolo Amarelo Ácrico plintossólico (Tabela 10). Avaliando a capacidade máxima adsorção do solo ($b = CMA$) e o coeficiente de partição ou de distribuição (constante representada pelo K_f que indica a capacidade de sorção), verifica-se que houve uma tendência no aumento da retenção de P e Si e uma redução da retenção de F em profundidade. Diferente do P e Si, a maior capacidade do solo em reter F ocorreu no horizonte superficial.

TABELA 10. Capacidade máxima de adsorção ($b = CMA$) e energia ou força de ligação (k_L) estimados pelo modelo de Langmuir e coeficiente de partição indicativo da capacidade de sorção (k_f) e coeficiente ou fator de correção (n) estimados pelo modelo de Freundlich para os elementos fósforo (P), silício (Si) e flúor (F) nos horizontes Ap, Bw e Bf do Latossolo Amarelo Ácrico plintossólico

Horizonte	Modelo Langmuir		Modelo Freundlich	
	CMA mmol kg ⁻¹	k_L L mmol ⁻¹	k_f mmol ^{1-1/n} L ^{1/n} kg ⁻¹	$n (1/n)$ *
P				
Ap	35	15	33	3,6 (0,276)
Bw	68	37	77	3,3 (0,299)
Bf	85	59	118	2,9 (0,348)
F				
Ap	119	14	186	1,8 (0,543)
Bw	85	20	115	2,3 (0,444)
Bf	81	25	107	2,4 (0,414)
Si				
Ap	**		26	0,9 (1,098)
Bw	37	2,3	31	1,5 (0,687)
Bf	66	1,7	49	1,4 (0,733)

* Adimensional; ** O modelo de Langmuir não foi adequado para descrever o comportamento sortivo do Si no horizonte Ap.

Observa-se para o P que a energia ou a força de ligação (representada pela constante k_L do Modelo de Langmuir), seguiu o mesmo comportamento da capacidade máxima de adsorção, ao passo que para o F e Si o mesmo não foi observado (Tabela 10). Os horizontes que apresentaram os maiores valores de capacidade máxima de adsorção de P também apresentaram os maiores valores de energia ou força de retenção, indicando que quanto maior a adorção, maior afinidade entre adsorbato e adsorvente. Já o coeficiente ou o fator de correção (representada pela constante n do Modelo de Freundlich), não apresentou, para os três elementos avaliados uma tendência que permita correlacionar com a capacidade de sorção indicada pela constante K_f . Peek & Volk (1985) ao trabalharem com adsorção de F também não encontraram correlação significativa entre as constantes k_L de Langmuir e K_f de Freundlich com a adsorção desse elemento em solos.

Pelo modelo de Langmuir é possível observar o alcance da CMA nos diferentes horizontes do solo para o P e F. Para o Si, não foi constatado para os horizontes Bw e Bf, o alcance da capacidade máxima de adsorção. Neste caso, o modelo de Freundlich torna-se mais apropriado para descrever o comportamento desse elemento para esses horizontes específicos. Também Huang et al. (2006) observaram melhor ajuste do

modelo de Freundlich comparado ao Langmuir aos dados de adsorção de Si em diferentes solos na China. No horizonte Ap, o comportamento de adsorção de Si representado pela quantidade adsorvida em função da concentração de equilíbrio teve comportamento linear com um coeficiente de determinação de 97% (Figura 12). Lee & Kim (2007) trabalhando com solo da camada 0 - 15 cm de profundidade na China também observaram o mesmo comportamento linear de adsorção de Si com a concentração desse elemento na solução de equilíbrio, não alcançando, tal como no presente estudo, um valor máximo de adsorção. Essa observação reforça a limitação do modelo de Langmuir para comportamentos de dados que não atingem o valor máximo de sorção ou redução do elemento na concentração de equilíbrio representado pelo platô da curva.

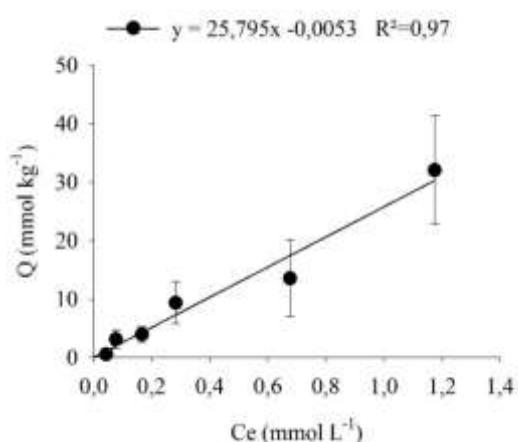


FIGURA 12. Relação entre a quantidade adsorvida (Q , mmol kg^{-1}) em função da concentração de equilíbrio no sobrenadante (C_e , mmol L^{-1}) referente a adsorção de silício (Si) no horizonte Ap do Latossolo Amarelo Ácrico plintossólico. Solução de fundo de NaCl 0,03 mol L^{-1} (força iônica 30 mmol L^{-1}), pH 5,5 e relação solo:solução de 1:100. Pontos indicam valores médios experimentais quantificados em triplicata, com as respectivas barras representando o desvio padrão da média e linhas pontilhadas indicam valores estimados por meio da regressão linear.

A capacidade máxima de adsorção de P pelo horizonte Bw (68 mmol kg^{-1}) é similar aos valores encontrados por Rolim Neto et al. (2004) ao trabalharem com diferentes solos da mesorregião do Triângulo Mineiro e Alto Paranaíba, em Minas Gerais. Para o F, as capacidades máximas de adsorção dos horizontes Bw e Bf (85 e 81 mmol kg^{-1} , respectivamente) estão de acordo com aquelas obtidas por Gago et al. (2012), que encontraram variações de 52 a 93,8 mmol kg^{-1} em solos da Espanha. Já as capacidades de adsorção de Si (37 e 66 mmol kg^{-1} nos horizontes Bw e Bf,

respectivamente) foram inferiores à 110,7 mmol kg⁻¹, valor determinado na fração argila com mineralogia gibbsitica de um Gleissolo Melânico (POZZA et al., 2007).

Para os três elementos avaliados foi observada grande diferença na capacidade sortiva em relação aos horizontes Ap, Bw e Bf, o que pode ser atribuído às diferentes afinidades dos elementos pelos diferentes constituintes do solo. O fósforo e o F no horizonte Ap apresentaram, respectivamente, uma quantidade adsorvida igual a 35 e 119 mmol kg⁻¹. No horizonte Bw, o P, F e Si foram adsorvidos na ordem de 68, 85 e 37 mmol kg⁻¹ de solo, respectivamente. Conforme citado por Pozza et al. (2009), elementos que apresentam adsorção específica, como é o caso do P, tendem a ser retidos com mais força e energia que aqueles elementos que apresentam adsorção não específica. Diferente do encontrado pelo presente estudo, Pozza et al. (2009) observou maior capacidade de adsorção de Si (110,76 mmol kg⁻¹) do que de P (65,8 mmol kg⁻¹) na fração argila gibbsitica do Gleissolo Melânico. Os autores atribuíram a elevada adsorção de Si à afinidade deste elemento pelo Al presente na gibbsita. Embora no trabalho destes autores a adsorção de Si tenha sido 59% superior à de P, a dessorção deste elemento foi 81,9% maior que a de P, sendo este resultado atribuído ao mecanismo de adsorção via complexo de esfera externa para o Si.

A respeito do F, cabe discutir sobre a redução da quantidade adsorvida em profundidade. O comportamento desse elemento foi inverso ao do P e Si nos horizontes Ap, Bw e Bf do Latossolo Amarelo Ácrico plintossólico. A maior adsorção de F no horizonte Ap está relacionada às maiores concentrações de matéria orgânica e de sesquióxidos de FeO (amorfo) e menor concentração de sesquióxidos de AlO (Tabela 5). O horizonte Ap apresentou 1,9 g kg⁻¹ de FeO, enquanto que nos horizontes Bw e Bf, esse valor foi de 0,6 g kg⁻¹. Comportamento inverso foi observado pelo AlO, pois o horizonte Ap apresentou 4,4 g kg⁻¹ de AlO, enquanto que nos horizontes Bw e Bf, esse atributo apresentou valores iguais a 5,9 e 6,9 g kg⁻¹, respectivamente. Essa atribuição da adsorção de F a formas menos cristalinas de Fe e Al também pode ser confirmada pela proporção entre Fe e Al oxalato pelo Fe e Al total, representado pela porcentagem de FeO/FeT e AlO/AlT. Para o Fe, essa porcentagem foi igual a 2,4 % para o horizonte Ap e 0,70% para os horizontes Bw e Bf. Já para o Al, essa porcentagem foi igual a 2,0% para o horizonte Ap e 2,6 e 3,0% para os horizontes Bw e Bf, respectivamente. Quanto aos atributos FeDCB e FeO/FeDCB, eles também indicam aumento da concentração de sesquióxidos de Fe cristalino em detrimento da concentração sesquióxidos de Fe amorfo em profundidade. Esses resultados também corroboram com a maior adsorção de F

atribuído a maior concentração de sesquióxidos de Fe amorfos. No entanto, quando se avalia o Al com relação a esses mesmos atributos (Al_{DCB} e Al_0/Al_{DCB}) não foi constatado comportamento semelhante. Harring et al. (2003) também encontraram boa correlação da adsorção de F com os componentes mineralógicos do solo (Ultisols), notadamente com as formas amorfas e cristalinas de Fe e Al e área superficial específica. No presente estudo é assim como observado por Harring et al. (2003), o maior teor de Fe_0 exerceu maior influência na adsorção de F quando comparado ao teor de Al_0 , embora Harring et al. (2003) tenha constatado esse fato em camadas mais profundas do solo e no presente estudo esse fato tenha ocorrido no horizonte superficial.

Corroborando com o presente estudo, Gago et al. (2012), trabalhando com diferentes solos em diferentes profundidades, também encontraram maior adsorção de F na camada superficial em comparação com a camada subsuperficial. No trabalho de Gago et al. (2012), os autores, ao avaliarem a caracterização das camadas superficial e subsuperficial, também relacionaram a maior adsorção de F com as formas não cristalinas dos óxidos de Fe e Al encontradas no horizonte superficial.

Na comparação entre a capacidade máxima de adsorção de P com a adsorção de F, constatam-se maiores valores para o ânion fluoreto nos horizontes Ap e Bw, com exceção do horizonte Bf, o mais profundo (Figuras 9c e 10c e Tabela 10). Quintás-Fondo et al. (2016), tal como no presente estudo, também correlacionaram a maior adsorção de F nos solos estudados com os maiores teores de Fe_0 e Al_0 encontrados no solo sob maior influência da matéria orgânica. Para esses autores, a adsorção de F pela matéria orgânica pode ocorrer via dois mecanismos: um, via cátions multivalentes (como Al) que ligados às cargas negativas de matéria orgânica servem como ponte catiônica entre a matéria orgânica e F, e outro, através de ligações de hidrogênio. Isso explica a maior adorção de F nos horizontes mais superficiais correlacionada com maiores teores de matéria orgânica e de Fe_0 .

Com relação à área superficial interna (S_2), observa-se um aumento em profundidade ($Ap = 1,45 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; $Bw = 2,61 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $Bf = 3,13 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) juntamente com os atributos relacionados à porosidade, expressos pelo volume de microporos (Vol. Mic.), o diâmetro médio de poros (Dp) e tamanho médio de poros (Tp) (Tabela 6). O aumento dos valores encontrados para esses atributos explica o aumento das quantidades adsorvidas de P e Si. Esses atributos não se relacionaram de forma contrária à adsorção de F. Já as diferenças encontradas nos valores de área superficial específica

(S1) e área superficial externa (S3) não se relacionaram ao comportamento das quantidades adsorvidas de P, Si e F nos horizontes Ap, Bw e Bf (Tabela 6).

Conforme prévia discussão, o balanço líquido de cargas (CASAGRANDE et al., 2003; ALCÂNTARA & CAMARGO, 2005; PARDO et al., 1992), a mineralogia da fração argila (BAHIA FILHO et al., 1983; BIGHAM et al., 1978; TORRENT et al., 1994) e a matéria orgânica (ALMEIDA et al., 2003; HUNT et al., 2007) são comumente relatados como os principais atributos que influenciam na adsorção de elementos no solo. Por isso, maior ênfase será dada a esses atributos nos tópicos a seguir.

3.1.1 Influência do balanço líquido de cargas

Os óxidos de Fe e Al, devido sua expressiva concentração na fração argila de solos altamente intemperizados exercem grande influência nos atributos eletroquímicos desses solos. Segundo Alleoni & Camargo (1995), quanto mais efetiva for a participação desses óxidos na definição do balanço de cargas do solo, maior deverá ser o PCZ apresentado, principalmente em subsuperfície.

Tal como descrito por Alleoni & Camargo (1995), no presente estudo o ponto de carga zero (PCZ) e o ponto de efeito salino nulo (PESN) dos horizontes Ap, Bw e Bf do Latossolo Amarelo Ácrico plintossólico foi marcadamente influenciado pela presença dos sesquióxidos de Fe e Al e essa influência foi significativa com o aumento da profundidade devido a redução da matéria orgânica do solo (Tabela 2). Conforme já apresentado, o PESN, estimado por meio das curvas de titulação potenciométrica dos horizontes Ap, Bw e Bf foram, respectivamente, 4,19; 5,64 e 6,88 (Figura 5). Já o PCZ, estimado por meio dos valores de pH em água e em KC 1 mol L⁻¹ (Δ pH) dos horizontes Ap, Bw e Bf foram, respectivamente, 3,6; 5,0 e 5,7 e o pH dos respectivos horizontes foram: 5,4; 5,6 e 5,9 conforme já apresentado na tabela 7. Considerando uma condição natural ou a própria condição que foi realizada o experimento de adsorção em pH = 5,5±0,1, verifica-se o predomínio de carga negativa no horizonte superficial e positiva nos horizontes subsuperficiais. Esta constatação é decorrente da seguinte condição: pH > PESN ou PCZ – predomínio de cargas negativas, pH = PESN ou PCZ – balanço líquido de cargas igual a zero e pH < PESN ou PCZ predomínio de cargas positivas. Tal como o presente estudo, Casagrande et al. (2003) também encontraram em profundidade aumento do PESN em um Latossolo Amarelo Ácrico (PESN = 3,4 no

horizonte superficial e 6,1 no horizonte Bw), fato atribuído a predominância dos sesquióxidos de Fe e Al e aos menores teores de matéria orgânica no horizonte subsuperficial.

O balanço líquido de carga negativa exibido pelo horizonte superficial pode ser explicado pelo baixo valor de pH no qual o balanço líquido de carga da matéria orgânica é nulo ($PCZ \sim 3,0$). Já o balanço líquido de carga positiva em subsuperfície pode ser explicado pelos elevados valores de pH nos quais o balanço líquido de cargas dos óxidos e oxihidróxidos de Fe ($PCZ \sim 7,3$ a 9,0 - hematita e goethita) e do hidróxido de Al ($PCZ \sim 10,0$ - gibbsita) é nulo (KOSMULSKI, 2009). Em condições onde o pH do solo é menor que o pH de carga zero de seus principais constituintes (oxidróxidos de Fe e Al) (Tabela 7 e Figura 5) os óxidos de ferro e alumínio apresentam predominantemente cargas positivas em suas superfícies, sendo deste modo capazes de reter vários tipos de ânions, notadamente os fosfatos (PARDO et al., 1992; SHIN et al., 2004) e os fluoretos (VALDIVIESO et al., 2006; GAGO et al., 2012).

No que diz respeito ao comportamento sortivo do solo em relação ao P, Casagrande et al. (2003), em consonância com os resultados obtidos por este estudo, obteve maior adsorção de P no horizonte subsuperficial em comparação com o horizonte superficial, o que foi positivamente correlacionado com o predomínio de cargas positivas neste horizonte. Zhu et al. (2007) constataram predomínio de cargas positivas no horizonte subsuperficial ($pH = 4,57$ e $PCZ = 7,5\text{--}9,5$) de um Argissolo (Haplic Acrisol), correlacionando a adsorção de P e F à atração eletrostática entre a carga dos ânions e a superfície adsorvente positivamente carregada. No entanto, verifica-se no presente estudo que a quantidade retida de F teve um comportamento contrário, uma vez que a maior adsorção desse elemento se deu no horizonte com maior densidade de cargas negativas (Ap).

Pardo et al. (1992), estudando a adsorção de P em diferentes solos em função da variação do pH (3 a 9), encontraram progressiva diminuição da adsorção de P com o aumento do pH em todos os solos estudados, alcançando a mínima adsorção em pH 7. Neste estudo, tais resultados foram explicados pela variação da carga do solo em função da variação do pH: se o pH do solo supera o PCZ (3,7 a 5,1) a carga líquida negativa da superfície aumenta a repulsão eletrostática entre o ânion e a partícula adsorvente, consequentemente desfavorecendo a adsorção.

A matéria orgânica em solos altamente intemperizados juntamente com a prática da calagem (SOUZA et al., 2006) é o atributo responsável pela geração de cargas

negativas nos solos. Na matéria orgânica, a geração de cargas negativas (condicionada pelo pH do solo) ocorre pela desprotonação dos grupamentos carboxílicos, alcoólicos e fenólicos de sua superfície, liberando um sítio de adsorção e gerando uma molécula de água (McBRIDE, 1994). Assim, conforme encontrado por Souza et al. (2006) e corroborando os resultados obtidos por esse estudo, a presença de matéria orgânica gerando cargas negativas aumentou a repulsão entre o P e superfície adsorvente, diminuindo a capacidade de adsorção deste elemento na camada superficial. A menor adsorção de P no horizonte superficial em comparação com os horizontes subsuperficiais encontrados neste estudo também estão de acordo com os obtidos por Valladares et al. (2003). Esses autores observaram o mesmo comportamento sortivo de diferentes solos em relação à adsorção de fosfato sob e sem influência da matéria orgânica.

No que diz respeito à adsorção de F nos horizontes subsuperficiais (Bw e Bf), Gago et al. (2012) mencionaram que maior adsorção desse elemento em solos mais ácidos deve ser atribuída ao aumento dos sítios de carga positiva devido a protonação dos componentes de carga variável, como os sesquióxidos de Fe e Al. No presente estudo, o horizonte Ap, que mais adsorveu F, foi aquele sob influência de maior quantidade de matéria orgânica ($\text{pH} = 5,5 > \text{PESN} = 4,19$) e por isso apresentou maior densidade de cargas negativas (Figura 5). Nesse caso, a maior afinidade do F pelo solo no horizonte superficial sugere mecanismo de adsorção diferente daquele exibido pelo P e Si. De acordo com Valdivieso et al. (2006), o fato dos horizontes subsuperficiais apresentarem predomínio de cargas positivas deveria contribuir para maior adsorção do F devido a atração eletrostática formando complexos de esfera externa. No entanto, de acordo com os resultados encontrados para F, considera-se que esse mecanismo não explica por completo a retenção de F, a qual foi menor no horizonte Bf comparado ao Bw, mesmo tendo o horizonte Bf apresentado maior densidade de cargas positivas que poderiam contribuir em maior magnitude para a adsorção desse ânion.

No que diz respeito a influencia do pH na adsorção de Si cabe ressaltar que a forma disponível do elemento em solução a valores de pH abaixo de 9 é o ácido monosilícico, representado pelo H_4SiO_4^0 (Tabela 8) (DIETZEL, 2002). No caso do presente estudo, em que a adsorção de Si ocorreu na faixa de $\text{pH } 5,5 \pm 0,1$ o Si não estava na sua forma aniônica (SiO(OH)_3^-) (DIETZEL, 2002), o que pode ter contribuído para a menor adsorção desse elemento nos horizontes avaliados. Nesse sentido, Lee & Kim (2007) observaram aumento linear da adsorção de Si na camada 0 – 15 cm do solo

com o aumento do pH da solução de equilíbrio de 5 para 9 e encontraram a adsorção máxima do elemento ($\sim 40 \text{ mmol kg}^{-1}$) em pH 9,2. No presente estudo, no horizonte Ap na faixa de pH utilizada ($5,5 \pm 0,1$) foi observado aumento linear da adsorção de Si em função da concentração do elemento na solução de equilíbrio, alcançando adsorção de 32 mmol kg^{-1} . Lee & Kim (2007) observaram o mesmo comportamento para esse elemento e sugeriram o mecanismo de adsorção de Si em multicamadas como justificativa do não alcance de uma capacidade máxima de adsorção. Tal fato está em consonância com a não adequação do modelo de Langmuir para descrever o comportamento dos dados de adsorção desse elemento nesse horizonte (Ap). Deve-se considerar que, além da prerrogativa do modelo em considerar que a adsorção ocorra em uma única camada (monocamada) e atinja uma quantidade máxima adsorvida, ressalta-se também a presença da matéria orgânica no adsorvente e a possibilidade das doses utilizadas aportarem quantidades insuficientes de Si para alcançar a CMA exclusivamente no horizonte Ap.

Diferentemente do modelo de Langmuir, o modelo de Freundlich descreve o comportamento sortivo do Si nos três horizontes avaliados, os quais apresentam uma capacidade sortiva igual a 26 , 31 e 49 mmol kg^{-1} para o horizonte Ap, Bw e Bf, respectivamente. Para esse modelo, a adsorção de Si nos três horizontes avaliados aumentou a medida que se elevou a concentração do elemento na solução de equilíbrio. Porém, diferente do P e F descritos pelo modelo de Langmuir, o Si não alcançou a capacidade máxima de adsorção. Tal fato também foi observado por Cartes et al. (2015) ao avaliarem a capacidade do modelo de Freundlich em descrever a adsorção de Si na camada 0 - 20 cm de dois solos (Andisols). Esses autores constataram que a adsorção de Si foi igual a $22,05 \text{ mmol kg}^{-1}$ e verificaram que o ajuste do modelo apresentou coeficientes de correlação superiores a 82%. Tal como sugerido por Lee & Kim (2007), atribuíram a adsorção do elemento à superfície do solo em multicamadas.

A adsorção de P (ZHU et al., 2007; SHIN et al., 2004), F (ZHU et al., 2007) e Si (HANSEN et al., 1994; HIEMSTRA et al., 2007) nos sesquióxidos de Fe e Al ocorre principalmente via troca de ligantes, na qual os ânions deslocam os grupamentos OH⁻ de superfície formando complexos de esfera interna. Assim, conforme constatado por Gago et al. (2012) e Bower & Hatcher (1967) para o F e Dietzel (2002) para o Si, o pH da solução de equilíbrio aumenta com a adsorção de ânions devido ao deslocamento das hidroxilas (OH⁻) para a solução, caso que ocorreu no presente estudo somente para o P e F (Tabela 11).

TABELA 11. Variação do potencial hidrogeniônico (pH) nos horizontes Ap, Bw e Bf, do Latossolo Amarelo ácrico plintossólico em função da adição de fósforo (P), flúor (F) e silício (Si) na solução de adsorção contendo NaCl 0,03 mol L⁻¹, com pH equilibrado inicialmente para 5,5±0,1 (relação solo:solução de 1:100)

HORIZONTE	Dose adicionada (mmol L ⁻¹)	P	F	Si
			pH*	
Ap	0	5,91 ± 0,02	5,98 ± 0,01	6,08 ± 0,01
	1,6	6,00 ± 0,01	6,69 ± 0,01	5,80 ± 0,00
Bw	0	5,83 ± 0,02	5,64 ± 0,06	5,94 ± 0,01
	1,6	6,38 ± 0,01	6,77 ± 0,01	5,21 ± 0,00
Bf	0	5,76 ± 0,01	5,66 ± 0,01	5,84 ± 0,01
	1,6	6,52 ± 0,01	6,79 ± 0,01	4,89 ± 0,01

* Potencial hidrogeniônico (pH) medido na solução de equilíbrio da adsorção coletada 72 horas (alternando 12 horas de agitação e 12 horas de repouso) após o início da adsorção, momento em que se encerrou a reação para quantificação dos elementos.

Conforme dados apresentados na tabela 11 pode-se observar o aumento de pH com o aumento da dose adicionada e da quantidade adsorvida para os elementos P e F em todos os horizontes do solo, com destaque para os horizontes subsuperficiais com menor influência da matéria orgânica. Para o Si constata-se o inverso, na maior quantidade retida observa-se redução no valor de pH em todos os horizontes do solo, diferente dos resultados reportados por Dietzel (2002) e Cartes et al. (2015). O aumento do pH em função de maior adsorção de F, também foi observado por Romar et al. (2009), trabalhando com sorção desse elemento em diferentes solos da Espanha. Esses autores avaliaram a adsorção de F em profundidade em dois tipos de solo (Haplic Umbrisol e Eutric Cambisol, FAO, 1998) e observaram maior elevação do pH da solução de equilíbrio em função da maior adsorção de F, sobretudo no solo com concentrações mais elevadas de Al_O. Para esses autores, a correlação entre o aumento do pH e adsorção de F em solo com maiores concentrações de Al_O ocorre devido a liberação dos íons OH⁻ em função da retenção dos íons F⁻ no material pouco cristalino. No presente trabalho, foi constatado aumento do teor de Al_O em profundidade no Latossolo Amarelo Ácrico plintossólico (Tabela 5) e redução na adsorção de F. Para esse elemento a maior quantidade adsorvida ocorreu no horizonte superficial, com maior teor de Fe_O e matéria orgânica.

3.1.2 Influência da mineralogia da fração argila

A análise dos difratogramas de raios-X da fração argila total (Figura 2), nos horizontes Ap, Bw e Bf do Latossolo Amarelo Ácrico plintossólico avaliados, indicou a presença de caulinita (Ct - expressa por difrações a 0,712 e 0,352 nm), gibbsita (Gb - expressa por difrações a 0,485 nm) e vários sesquióxidos de ferro: goethita (Gt), lepdocrocita (Lp), ferrihidrita (Fh) e hematita (Hm). Na fração argila tratada com NaOH 5 mmol L⁻¹, para concentração dos sesquióxidos de Fe, os principais minerais encontrados foram a goethita (expressa pelas difrações a 0,415; 0,226; 0,241 nm), caulinita, ferrihidrita e hematita. Para a fração argila desferrificada, os minerais identificados foram Hm (0,181 nm), Ct (0,719; 0,353; 0,256 nm), Gb (0,486 nm), Gt (0,225 nm), Lp (0,192 nm) e Fh (0,175 nm). Resultados semelhantes quanto à homogeneidade mineralógica ao longo do perfil, típica da ordem dos Latossolos, também foi encontrada por Almeida et al. (2003). Os minerais identificados nas amostras coletadas no perfil do Latossolo Amarelo Árido plintossólico também estão em consonância com aqueles encontrados por Broggi et al. (2011); Mota et al. (2002) e Vilar et al. (2010).

Pela análise dos difratogramas das frações argila total e desferrificada pode-se observar que o óxido de maior cristalinidade encontrado foi a gibbsita, expressa pela difração de maior intensidade a 0,485 nm. Também pelos difratogramas pode-se observar a maior participação dos minerais caulinita e goethita na composição das difrações identificadas.

A mineralogia qualificada pela difratometria de raios-X corrobora com os resultados do ataque sulfúrico (Tabela 4) e da extração seletiva das formas de Fe e Al cristalinas e amorfas (Tabela 5). Observa-se elevados teores totais de Al (437 g kg⁻¹ Al₂O₃) em comparação com os de Fe (111 g kg⁻¹ Fe₂O₃) e o predomínio de suas formas mais cristalinas (Al_{DCB} = 14,1 g kg⁻¹ e Fe_{DCB} = 41,3 g kg⁻¹) em detrimento das formas mal cristalizadas ou não cristalinas (Al_O = 5,9 g kg⁻¹ e Fe_O = 0,6 g kg⁻¹). A proporção de Fe e Al presentes em minerais com maior cristalinidade foi maior em relação ao teor total para os respectivos elementos (Al_{DCB}/Al_T = 6,1 % e Fe_{DCB}/Fe_T = 53,3%). As relações Fe_O/Fe_{DCB} e Al_O/Al_{DCB} podem ser utilizadas como índices de cristalinidade dos sesquióxidos de Fe e Al no solo, estando valores menores ligados ao predomínio das formas cristalinas e valores maiores ligados ao predomínio das formas de baixa cristalinidade ou amorfas (MOTTA et al., 2002; ALMEIDA et al., 2003). Os resultados

do presente estudo (Tabela 5) indicam à dominância das formas cristalinas dos sesquióxidos de Fe. Esses resultados estão de acordo com Motta et al. (2002), Almeida et al. (2003) e Eberhardt et al. (2008) quando estudaram diferentes Latossolos em diferentes regiões do Brasil.

Resultados diferentes no que diz respeito à cristalinidade dos óxidos de Fe foram encontrados por Hernández & Meurer (1998), que observaram predomínio das formas de baixa cristalinidade no solo. Essa constatação foi atribuída às condições de formação de solos submetidos a períodos de umedecimento e secagem. No mesmo trabalho, Hernández & Meurer (1998) correlacionaram positivamente a adsorção de P com as formas mal cristalizadas de Fe extraídas pelo oxalato de amônio e negativamente com as formas bem cristalizadas. A atribuição da boa correlação entre a adsorção de P com as formas mal cristalizadas dos óxidos de Fe em detrimento de suas formas cristalinas é comumente atribuída ao aumento da área superficial específica em função da redução da cristalinidade (SAMBATTI et al., 2002). No entanto, conforme cita Vilar et al. (2010), em solos bem drenados, os teores sesquióxidos de Fe e Al amorfo são geralmente menores tendo suas formas livres e bem cristalizadas significante participação nas relações com a capacidade máxima de adsorção de P.

Minerais amorfos contendo Fe e Al também correlacionam com a adsorção de F. No caso do presente estudo, as maiores concentrações das formas de Fe mal cristalizadas foram encontradas no horizonte superficial (Ap), o qual apresentou a maior capacidade máxima de adsorção de F. Diferentemente do presente estudo Romar et al. (2009) encontraram em superfície as menores concentrações de materiais amorfos (Fe_0 e Al_0), o que resultou em baixas quantidades adsorvidas do elemento. Quintáns-Fondo et al. (2016) constataram maior adsorção de F em solo de floresta em comparação com solo de vinícolas da Espanha. Nesse caso, os autores atribuíram essa diferença à maior quantidade das formas mal cristalizadas de Al e Fe nos solos de floresta. Também Simard & Lafrance (1996) correlacionaram às formas mal cristalizadas dos óxidos de Fe e Al a maior adsorção de F em diferentes solos do Canadá. Para esses autores, quanto maior a concentração Fe_0 e Al_0 no solo maior será a retenção de F.

Os principais constituintes da fração argila total, ferro concentrada e desferrificada dos horizontes Ap, Bw e Bf do Latossolo Amarelo Ácrico plintossólico (Figura 2) e de outros solos altamente intemperizados são a caulinita e os sesquióxidos (óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos) de Fe e Al, representados pela hematita (óxido), goethita (oxihidróxido) e gibbsita (hidróxido) (BARRÓN & TORRENT, 2013;

EBERHARDT et al., 2008). Esses materiais apresentam grupamentos Fe-OH e Al-OH de superfície, os quais podem imprimir cargas e influenciar na adsorção de ânions no solo (FONTES & WEED, 1996; FONTES et al., 2001). No caso de adsorção específica ou quimiossorção, o adsorbato, no caso o P e o F, liga-se diretamente ao grupo funcional de superfície do adsorvente através de combinação de ligações iônicas e covalentes, fortes e com tendência a baixa reversibilidade, tornando o elemento cada vez mais estável no interior do compartimento mineral e por consequência, diminuindo as chances de voltar a solução do solo (SPOSITO, 1989). Esses resultados da literatura corroboram com a elevada retenção de P e F encontrada no presente trabalho.

Fontes & Weeds (1996) comprovaram que a fixação de P em solos goethíticos é maior que naqueles predominantemente hematíticos. Tal fato foi atribuído, segundo Torrent et al. (1994), pela maior dimensão dos cristais da hematita, o que diminui sua área superficial específica. No caso do presente estudo o horizonte Bw apresentou maior ASE que o horizonte Bf, que apresentaram 58,48 e 54,79 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Tabela 6) e coloração amarelo-brunado (10YR 5/8) e vermelho-amarelo (5YR 5/6) respectivamente, corroborando os resultados de Torrent et al. (1994). Também Bigham et al. (1978) trabalhando com Latossolos Vermelho-Amarelo (5YR) e Vermelho escuro (2,5 YR) do Planalto Central do Brasil encontraram maior adsorção de P no Latossolo Amarelo em comparação com o Latossolo Vermelho, e atribuíram essa diferença a maior área superficial específica encontrada para goethita em relação à da hematita. Rolim Neto et al. (2004), comprovaram para os 11 perfis de solo estudados, maior área superficial específica da goethita em relação à da gibbsita e hematita. Esses autores constataram correlação positiva entre a superfície específica da goethita com a superfície específica total na fração argila natural e na fração concentrada com óxidos de ferro, evidenciando, segundo o autor, a importância da constituição mineralógica da fração argila na superfície de reação e, consequentemente, na adsorção de P.

No caso do presente estudo, apesar de o horizonte Bw apresentar maior ASE que o horizonte Bf, esse último foi o que mais adsorveu P, com 85 mmol kg^{-1} , de modo que a maior adsorção de P no horizonte Bf em relação ao horizonte Bw parece estar mais relacionada ao incremento no teor de Fe (Tabela 5) e redução da matéria orgânica (Tabela 2) do que a ASE em si. Embora não se tenha quantificado os teores de Gt, Gb, Hm e Ct nos diferentes horizontes do perfil do solo, constata-se pela cor do solo e pelos difratogramas que a goethita constitui um dos principais sesquióxidos de Fe responsável

pela fixação do P, corroborando com os resultados obtidos pelos diversos trabalhos descritos.

Há que se considerar também, com relação a mineralogia, sua influencia em relação ao tamanho dos poros nas superfícies adsoventes, os quais podem contribuir com o aumento da adsorção em função do raio iônico dos adsorbatos. Com relação ao raio iônico observa-se um aumento na seguinte ordem: F (19 pm) > P (59 pm) > Si (65 pm) ($1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$). Para o raio atômico tem-se a mesma sequencia: F (42 pm) > P (98 pm) > Si (111 pm) (WINTER, 2017). Vale lembrar que os elementos não se encontram isoladamente em solução, mas sim em combinações com outros elementos (e.g., hidrogênio, oxigênio e outros) formando diferentes espécies químicas (Tabela 8). Assim, elementos com menor raio são passíveis de acessar sítios de pequenas dimensões, resultando em maior adsorção.

3.1.3 Influência da matéria orgânica

O efeito da matéria orgânica na redução da sorção de P no solo pode ser explicado por três mecanismos distintos e não excludentes: i) ação bloqueadora dos sítios de adsorção pelo recobrimento da superfície dos óxidos por moléculas orgânicas (AFIF et al., 1995); ii) adsorção competitiva por ânions orgânicos (SCHWERTMANN et al., 1986; HUNT et al., 2007) e iii) geração de cargas negativas de superfície pelos compostos orgânicos (CASAGRANDE et al., 2003; SOUZA et al., 2006)

Constatou-se uma redução dos teores de matéria orgânica em profundidade no perfil do solo avaliado, apresentando 38,1, 9,6, e 3,9 g kg⁻¹ de matéria orgânica nos horizontes Ap, Bw e Bf, respectivamente (Tabela 2). Esse comportamento corrobora com os resultados de Almeida et al. (2003) e Valladares et al. (2003). Ao utilizar modelo de Freundlich modificado, por meio da inclusão do parâmetro tempo, Almeida et al. (2003) encontraram aumento da capacidade sortiva de P em profundidade nos Latossolos do Sul do Brasil, comportamento que foi correlacionado com a redução nos teores de matéria orgânica. Para esses autores tal correlação foi atribuída ao recobrimento dos sítios de adsorção de P nos horizontes superficiais do solo pela matéria orgânica, diminuindo o acesso do P a esses sítios de sorção e a área superficial específica do solo. Assim, a redução dos teores de matéria orgânica em profundidade contribui com o aumento da capacidade sortiva do solo devido ao aumento de sua área

superficial específica e pela menor densidade de cargas negativas na superfície mineralógica.

A área superficial específica medida no horizonte Ap do Law do presente estudo foi de $54,39 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, no horizonte Bw de $58,48 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e no horizonte Bf de $54,79 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Vilar et al. (2010) encontraram valores de área superficial específica variando em uma faixa bem mais ampla, de $43,9$ a $82,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, em amostras do horizonte B em diferentes solos de regiões do Paraná. O menor valor da área superficial específica o horizonte Ap em relação ao horizonte Bw pode ser explicado pela presença da matéria orgânica (Figura 2 – horizonte Ap = $3,81$, Bw = $0,96$, e Bf = $0,39 \text{ dag kg}^{-1}$ de matéria orgânica), a qual, pelo recobrimento dos minerais, promoveu uma redução na área superficial específica e, consequentemente, menor adsorção de P. Essa redução na ASE ocasionou a redução da adsorção de 68 mmol kg^{-1} de P no horizonte Bw para 35 mmol kg^{-1} de P no horizonte Ap (Tabela 10). Comportamento semelhante foi evidenciado por Afif et al. (1995). Almeida et al. (2003) também constataram aumento da área superficial específica com a profundidade em seis horizontes de Latossolo Bruno e Latossolo Vermelho, sendo o menor valor encontrado no horizonte superficial ($38 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e o maior valor no horizonte subsuperficial ($85 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Borggaard et al. (2005), avaliando a influência da adição de ácidos húmicos na adsorção de P em hematita, ferrihidrita e gibbsita sintéticas, observaram por meio dos parâmetros b e k , da equação de Langmuir, redução da quantidade adsorvida de P na presença dos ácidos húmicos. Nesse caso, os autores descrevem que caso haja competição entre fosfato e ácidos húmicos pelos sítios de adsorção dos óxidos, os resultados encontrados permitem atribuir maior afinidade do fosfato pelos óxidos comparado aos ácidos orgânicos. Hunt et al. (2007) também descreveram sobre a competição entre fosfato e ácidos orgânicos. Os resultados encontrados por esses autores mostraram que tanto a matéria orgânica quanto o P inibem a adsorção de um na presença do outro e atribuíram esse fato aos mecanismos de adsorção competitiva e ao efeito negativo da carga de superfície.

Batti et al. (1998), trabalhando em horizonte espódico, encontraram redução de 53% da adsorção de P no solo na presença de oxalato e matéria orgânica. Esses autores comprovaram que na ausência de matéria orgânica, a adsorção de P aumentou devido a não ocupação dos sítios de adsorção pelos materiais orgânicos. A troca de ligantes foi sugerida por esses mesmos autores como o mecanismo dominante de reação e, nesse

caso, em relação a matéria orgânica, o oxalato foi competidor pelos sítios de adsorção mais eficiente que o P.

Pelos resultados apresentados dos experimentos de adsorção, constata-se a forte influência da matéria orgânica em reduzir a capacidade máxima de adsorção de P. No entanto, quando se avaliou o F, constatou-se comportamento inverso. Para esse elemento, o horizonte Ap apresentou uma capacidade máxima de adsorção de 119 mmol kg⁻¹ e o horizonte Bw e Bf de 85 e 81 mmol kg⁻¹, respectivamente. Gago et al. (2012) descrevem que a matéria orgânica pode ter a capacidade de adsorver ânions por dois mecanismos: pontes de cátions e ligações de hidrogênio. Esses autores elencaram esses mecanismos para justificar a maior adsorção de F nos horizontes superficiais quando comparado com os subsuperficiais em diferentes solos da Espanha. A quantidade adsorvida de F encontrada por Gago et al. (2012) no horizonte A foi em torno de 1,8 g kg⁻¹ (95 mmol kg⁻¹).

Em consonância com o presente estudo, também Simard e Lafrance (1996) estudando a adsorção e dessorção de F em diferentes profundidades de solos encontraram maior afinidade de adsorção de F no horizonte superficial do que nos horizontes subsuperficiais. Comportamento diferente foram reportados por Harrington et al. (2003) também avaliando a adsorção de F em diferentes horizontes de solo. Esses autores não encontraram correlação positiva entre a adsorção deste elemento e a presença de matéria orgânica, o que foi justificado pela baixa presença de carbono em todos os horizontes avaliados.

3.2 Dessorção de fósforo, silício e flúor

A dessorção individual de cada ânion para os três horizontes avaliados do Latossolo Amararello Ácrico plintossólico (Ap, Bw e Bf) tendeu a aumentar na medida em que houve maior adição dos elementos e, consequentemente, maior adsorção. Esse comportamento pode ser visualizado por meio da quantidade dessorvida (Figura 13) e da porcentagem dessorvida (Figura 14) em função da quantidade adsorvida para os três elementos (P, Si e F) nos três horizontes. De maneira geral, os horizontes Ap, Bw e Bf do Law apresentaram maior tendência de dessorver os elementos P, Si e F previamente retidos, na seguinte ordem:

- P: Bf < Bw < Ap (Figuras 13a e 14a);
- Si: Ap < Bw < Bf (Figuras 13b e 14b);

- F: $B_f < B_w < A_p$ (Figuras 13c e 14c).

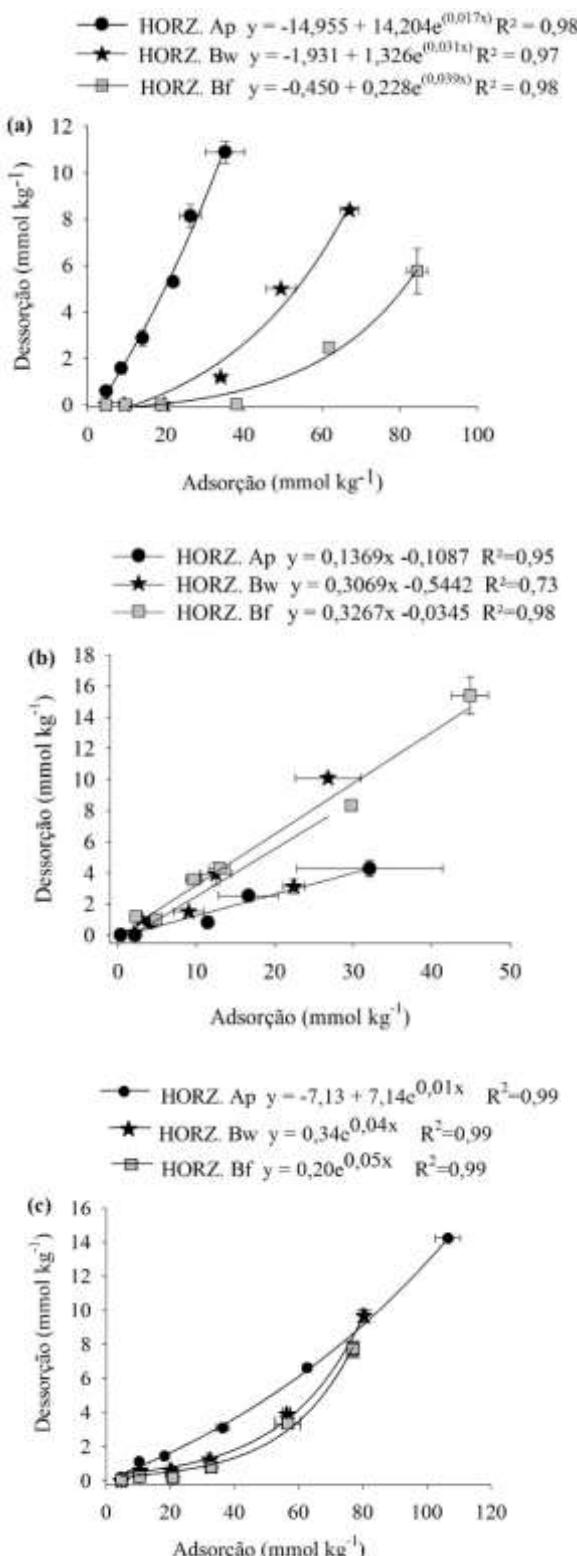


FIGURA 13. Dessorção em função da adsorção (mmol kg⁻¹) de fosfato (P - a), silicato (Si - b) e fluoreto (F - c) nos horizontes Ap, Bw e Bf do Latossolo Amarelo Árico plintossólico. Solução de fundo de NaCl 0,03 mol L⁻¹ (força iônica 30 mmol L⁻¹), pH 5,5 e relação solo:solução de 1:100. Pontos indicam valores médios experimentais

quantificados em triplicata, com as respectivas barras representando o desvio padrão da média e linhas pontilhadas indicam valores estimados por meio de regressão.

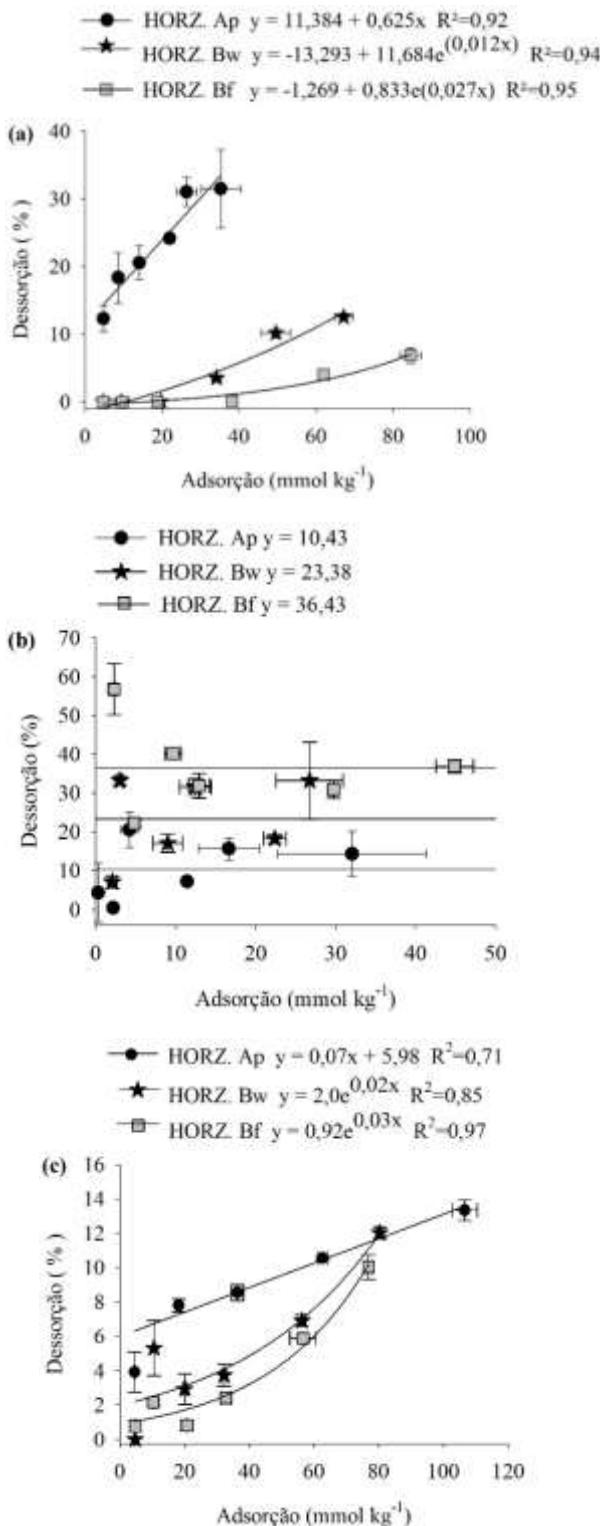


FIGURA 14. Porcentagem dessorvida (%) em função da adsorção (mmol kg⁻¹) de fosfato (P - a), silicato (Si - b) e fluoreto (F - c) nos horizontes Ap, Bw e Bf do Latossolo Amarelo Árico plintossólico. Solução de fundo de NaCl 0,03 mol L⁻¹ (força iônica 30 mmol L⁻¹), pH 5,5 e relação solo:solução de 1:100. Pontos indicam valores médios experimentais quantificados em triplicata, com as respectivas barras

representando o desvio padrão da média e linhas pontilhadas indicam valores estimados por meio de regressão.

Com relação ao P, o horizonte Ap dessorveu $10,9 \text{ mmol kg}^{-1}$ mediante a adição da quantidade máxima desse elemento que foi igual a 160 mmol kg^{-1} ($1,6 \text{ mmol L}^{-1}$). O solo deste horizonte alcançou limite máximo de adsorção de $35,2 \text{ mmol kg}^{-1}$ e dessorveu uma quantidade igual a $10,9 \text{ mmol kg}^{-1}$, valor correspondente 30% da quantidade adsorvida. Isso significa que 70% do P adsorvido permaneceu retido nas superfícies adsorventes e somente 30% ficaram disponíveis na solução do solo. A baixa proporção dessorvida em relação a adsorvida comprova a necessidade de elevadas quantidades de adubos fosfatados aplicadas na agricultura para atingir elevadas produtividades. Pozza et al. (2009), trabalhando com gibbsita pedogenética, constataram baixa reversibilidade de P adsorvido. Esses autores comprovaram que mais de 50% do P adsorvido pela gibbsita pedogenética, nas maiores doses adicionadas (150 mmol kg^{-1}), não foram liberados para a solução ficando fortemente retido.

Para os horizontes subsuperficiais (Bw e Bf), as quantidades adsorvidas de P foram muito superiores e as porcentagens dessorvidas inferiores àquelas exibidas pelo horizonte Ap (Figuras 13a e 14a). O horizonte Bf, entre os horizontes avaliados, foi o que mais adsorveu e menos dessorveu o P, alcançando adsorção máxima de 85 mmol kg^{-1} de P, quantidade 1,25 vezes superior ao horizonte Bw (68 mmol kg^{-1}) e 2,43 vezes superior ao horizonte Ap (35 mmol kg^{-1}). Quando se compara a quantidade máxima adsorvida, em relação a quantidade máxima de adicionada ($160 \text{ mmol kg}^{-1} \sim 4960 \text{ mg kg}^{-1}$), um pouco mais da metade (54%) ficou retido ($85 \text{ mmol kg}^{-1} \sim 2617 \text{ mg kg}^{-1}$) e somente $5,8 \text{ mmol kg}^{-1}$ retornou a solução por meio da dessorção. Essa quantidade dessorvida ($5,8 \text{ mmol kg}^{-1}$) representa somente 6,8% do total de P retido que retornou a solução. O horizonte Bw apresentou comportamento semelhante com relação a elevada capacidade de retenção de P com valores intermediários aos horizontes Ap e Bf. O horizonte Bw dessorveu 13% dos 68 mmol kg^{-1} adsorvidos em sua capacidade máxima. Em relação a este horizonte, o resultado de adsorção obtido para o P foi igual a capacidade máxima de adsorção ($67,6 \text{ mmol kg}^{-1}$) em solo gibbsítico (POZZA et al., 2009).

A baixa capacidade de dessorção de P em relação a elevada capacidade de sorção, sobretudo nos horizontes subsuperficiais, demonstra a importância da matéria orgânica em reduzir a fixação de P aumentando a sua disponibilidade no solo para as

plantas. Essa redução na adsorção de P pelo solo pode ocorrer por meio da competição de ânions orgânicos, da repulsão eletrostática ou do recobrimento das superfícies dos oxídróxidos de Fe e Al. Com base na caracterização mineralógica, no contexto da retenção de P, cabe destacar a importância da goethita e da gibbsita.

No que diz respeito à dessorção de Si observa-se um comportamento linear de dessorção com o aumento da quantidade adsorvida para os três horizontes Ap, Bw e Bf (Figura 13b). A quantidade adsorvida na maior quantidade adicionada de Si (160 mmol kg⁻¹ ~ 4494 mg kg⁻¹) foi de 26 mmol kg⁻¹ no horizonte Ap e 31 mmol kg⁻¹ no horizonte Bw e 49 mmol kg⁻¹ no horizonte Bf (Tabela 10). As quantidades dessorvidas dos respectivos horizontes foram iguais a 4,3; 10,1 e 15,4 mmol kg⁻¹ (figura 13b), perfazendo em relação a quantidadade adsorvida, uma porcentagem igual a 16,4; 32,6 e 31,4%. Quando se compara o comportamento de dessorção do Si em relação ao P, observa-se que o horizonte que mais dessorveu o Si foi o Bf (Figura 14 b), tendo esse mesmo horizonte dessorvido a menor quantidade de P.

A porcentagem de Si dessorvido em função da quantidade adsorvida permaneceu constante (Figura 14b), indicando que a proporção dessorvida permaneceu constante quando se aumentou a quantidade adsorvida. Pozza et al. (2009) trabalhando com dessorção de Si e outros ânions também constataram que a porcentagem de dessorção de Si não variou com o aumento da quantidade adicionada. Esses autores atribuíram a retenção de Si em solo gibbsítico como sendo por complexo de esfera externa.

O comportamento dessortivo de F foi semelhante para os horizontes Ap, Bw e Bf, tendendo a aumentar a quantidade dessorvida nas maiores concentrações do respectivo elemento retido (Figura 13c). Esse aumento da dessorção seguiu o modelo exponencial que se eleva com o aumento da quantidade adsorvida para os horizontes Ap, Bw e Bf. Para a porcentagem dessorvida em função da quantidade adsorvida, o modelo foi linear para o horizonte Ap e do mesmo tipo, exponencial que se eleva com o aumento da quantidade adsorvida, para os horizontes Bw e Bf. A adsorção de F na maior quantidade adicionada (160 mmol kg⁻¹ ~ 3040 mg kg⁻¹) foi igual a 106,7 mmol kg⁻¹ no horizonte Ap, 80,4 mmol kg⁻¹ no horizonte Bw e 76,9 mmol kg⁻¹ no horizonte Bf. As quantidades dessorvidas nesses respectivos horizontes foram iguais a 14,2 (horizonte Ap); 9,7 (horizonte Bw) e 7,7 mmol kg⁻¹ (horizonte Bf) (Figura 13c). Esses valores representam uma porcentagem dessorvida em relação a quantidade adsorvida

igual a 13,3; 12,0 e 10,0 % (Figura 14c). Isso significa que maior proporção da fração adsorvida se manteve retida às superfícies adsorventes.

3.3 Deslocamento do fósforo pelo silício e flúor

O experimento de dessorção de P mediante a adição de F e Si, individual e competitivo, na solução de dessorção em amostras contendo o P previamente adsorvido, buscou elucidar o comportamento do F e Si na dessorção de P adsorvido. Para isso, procedeu-se previamente com a adsorção de P adicionando quantidades proporcionais àquelas comumente utilizadas para adubação da cultura da soja, para fosfatagem corretiva e para obtenção da curva de capacidade máxima de adsorção. No experimento prévio de adsorção de P, observou-se um aumento das quantidades adsorvidas nas maiores quantidades adicionadas. O mesmo comportamento foi verificado para as quantidades dessorvidas estimadas segundo modelo que relaciona a quantidade dessorvida em função da quantidade adicionada na determinação da capacidade máxima de adsorção para o horizonte Ap, $y = -0,0005x^2 + 0,150x + 0,070$ ($R^2 = 99\%$), (Figura 15).

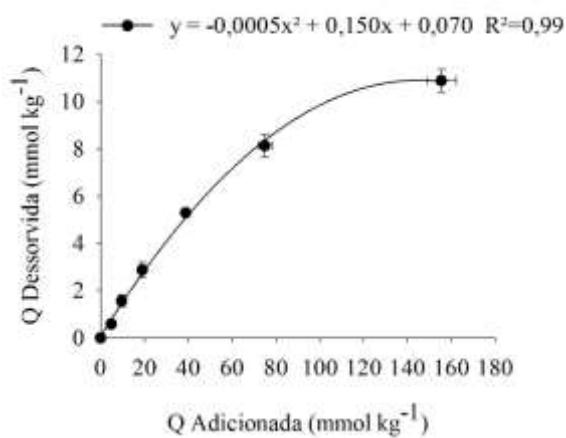


FIGURA 15. Quantidade dessorvida (Q Dessorvida - mmol kg⁻¹) em função da quantidade adicionada de P (Q Adicionada – mmol kg⁻¹) no horizonte Ap do Latossolo Amarelo Ácrico plintossólico. Resultado oriundo do experimento de capacidade máxima de adsorção e de dessorção de P utilizada como modelo de dessorção de P no experimento de deslocamento. Relação solo:solução 1:100; pH inicial 5,5±0,1; força iônica 30 mmol L⁻¹ como NaCl.

Com a adição de Si na solução de dessorção, a quantidade de P dessorvido na maior quantidade adsorvida foi de 8,19 mmol kg⁻¹, valor correspondendo a 20% do P

adsorvido (figura 16a). Esse valor é inferior àquele obtido pela dessorção de P na ausência do Si, que foi igual a 11,27 mmol kg⁻¹.

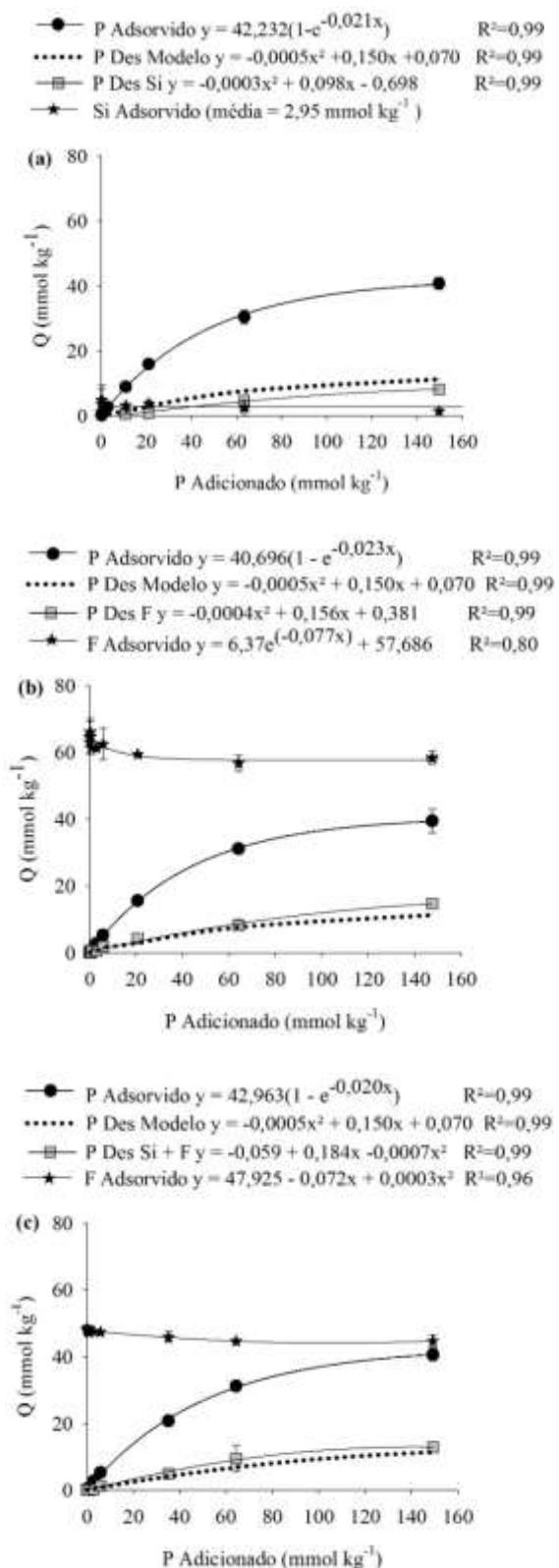


FIGURA 16. Quantidade adsorvida (mmol kg⁻¹) / dessorvida (mmol kg⁻¹) de fósforo, silício e flúor no horizonte Ap de um LAw previamente saturado com fósforo em

função da adição de silício (a), flúor (b) e silício + flúor (c). Quantidades adicionadas de silício e flúor individualmente correspondem a 50% da CMA ($0,6 \text{ mmol L}^{-1}$) e de silício + flúor $1,2 \text{ mmol L}^{-1}$ ($0,6 \text{ mmol L}^{-1}$ Si + $0,6 \text{ mmol L}^{-1}$ F). Relação solo:solução 1:100; pH inicial $5,5 \pm 0,1$; força iônica 30 mmol L^{-1} como NaCl.

Constata-se que a adição de Si na concentração de $0,6 \text{ mmol L}^{-1}$ na solução de dessorção de P não foi suficiente para deslocar o P e aumentar sua concentração na solução de dessorção. A quantidade de P dessorvido por Si ($8,19 \text{ mmol kg}^{-1}$) foi menor e estatisticamente diferente da quantidade de P dessorvido estimado pelo modelo ($11,27 \text{ mmol kg}^{-1}$) (Tabela 12).

TABELA 12. Limites superior e inferior dos coeficientes da equação $y = ax^2 + bx + c$ utilizada para descrever o comportamento da dessorção de fósforo (P) em função da presença do silício (Si) a $0,6 \text{ mmol L}^{-1}$ com 95% de probabilidade

	P Des. Si			P Des. Modelo
	Coef.	LI	LS	Coef.
c	-0,688	-0,837	-0,539	0,070
b	0,097	0,087	0,108	0,150
a	-0,0003	-0,0003	-0,0002	-0,0005

Não houve diferença na adsorção de Si com o incremento das quantidades de P adsorvido. A quantidade de Si adicionada de 60 mmol kg^{-1} resultou em uma adsorção média de $2,95 \text{ mmol kg}^{-1}$. Essa quantidade adsorvida representa apenas 4,9% em relação a quantidade adicionada e os 95,1% restantes ($57,05 \text{ mmol kg}^{-1}$) permaneceram na solução de equilíbrio. Cartes et al. (2015), avaliando a capacidade do Si em reduzir a adsorção de P, constataram que a adsorção de P na ausência de Si foi de $106,63 \text{ mmol kg}^{-1}$ e na presença de $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de Si, essa quantidade reduziu para $101,40 \text{ mmol kg}^{-1}$. Nesse trabalho foi verificado que o Si diminuiu a adsorção de P em 5,6% e que o P reduziu a adsorção de Si em 66,1%. Esses autores justificaram esse comportamento com base nos resultados de adsorção máxima de Si, que ocorre em valores de pH acima de 9,0, enquanto a adsorção máxima de P ocorre em meios ácidos.

Diferentemente dos resultados encontrados pelo presente estudo, Lee & Kim (2007) observaram a capacidade do Si em competir com P em diferentes valores de pH. No estudo desenvolvido por esses autores, na primeira etapa, Si e P foram adicionados conjuntamente à solução de adsorção e, na etapa posterior, o Si foi adicionado antes do P. Esses autores observaram que a ordem da adição dos elementos influenciou nos resultados. Quando o Si foi adicionado antes do P houve maior adsorção de Si do que de

P. Já, quando os elementos foram adicionados conjuntamente, maior adsorção de P foi verificada. Além disso, observou-se a influencia do pH em alterar a capacidade do Si de inibir a adsorção de P, sendo essa inibição maior em valores mais elevados de pH.

No que diz respeito a dessorção de P por F, 14,75 mmol kg⁻¹ de P foram dessorvidos na adição de 60 mmol kg⁻¹ de F. Na maior dose adicionada e na maior quantidade adsorvida de P, verificou-se um aumento de 30% na dessorção de P comparado a quantidade dessorvida estimada pelo modelo (11,27 mmol kg⁻¹). No entanto, embora essa quantidade de P dessorvido por F tenha sido superior quando se compara os valores absolutos, eles foram considerados estatisticamente semelhantes (Tabela 13).

TABELA 13. Limites superior e inferior dos coeficientes da equação $y = ax^2 + bx + c$ utilizada para descrever o comportamento da dessorção de fósforo (P) em função da presença do flúor (F) a 0,6 mmol L⁻¹ com 95% de probabilidade.

	P Des. F		P Des. Modelo	
	Coef.	LI	LS	Coef.
c	0,384	0,001	0,768	0,070
b	0,156	0,128	0,184	0,150
a	-0,0004	-0,0006	-0,0002	-0,0005

Corroborando com tais resultados, Zhu et al. (2007) também não comprovaram a capacidade do F em aumentar a dessorção de P em diferentes sequências de aplicação desses elementos: P antes do F e vice-versa e adição simultânea de P e F. Segundo os autores, a ausência de efeito da ordem de aplicação foi devido à maior afinidade do solo pelo P comparado ao F.

No que diz respeito ao comportamento do F em solução, a quantidade adsorvida de F manteve-se praticamente constante com o aumento da quantidade de P adsorvida, alcançando 58,4 mmol kg⁻¹ de adsorção na maior quantidade de P retida. Sendo 60 mmol kg⁻¹ a quantidade de F adicionado e 58,4 mmol kg⁻¹ a quantidade de F adsorvida, observa-se que 97% do total adicionado ficaram adsorvidos e apenas 3% ficaram em solução.

Quando adicionado concomitante ao Si (60 mmol kg⁻¹ de F + 60 mmol kg⁻¹ de Si), o F teve sua adsorção diminuída de 58,4 mmol kg⁻¹ para 44,7 mmol kg⁻¹, uma redução de 23% e esse valor permaneceu constante com o aumento da quantidade de P adsorvida (Figura 16c). Nesse mesmo tratamento de dessorção de P em função da presença de Si e F em conjunto (60 mmol kg⁻¹ de F + 60 mmol kg⁻¹ de Si), a quantidade

dessorvida de P ($12,86 \text{ mmol kg}^{-1}$) foi inferior àquela dessorvida pelo F individualmente ($14,75 \text{ mmol kg}^{-1}$), superior àquela dessorvida pelo Si individualmente ($8,19 \text{ mmol kg}^{-1}$) e superior a dessorvida pelo controle ($11,27 \text{ mmol kg}^{-1}$) (Tabela 14). Tais resultados sugerem que o Si na presença do F diminui a dessorção do P previamente adsorvido.

TABELA 14. Limites superior e inferior dos coeficientes da equação $y = ax^2 + bx + c$ utilizada para descrever o comportamento da dessorção de fósforo (P) em função da presença do silício (Si) mais flúor (F) a $1,2 \text{ mmol L}^{-1}$ com 95% de probabilidade

	P Des. F + Si		P Des. Modelo	
	Coef.	LI	LS	Coef.
c	-0,056	-0,598	0,487	0,070
b	0,195	0,155	0,234	0,150
a	-0,0007	-0,001	-0,0005	-0,0005

4 CONCLUSÕES

- I. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram adequados para explicar o comportamento sortivo de fósforo, silício e flúor nos horizontes Ap, Bw e Bf do Latossolo Amarelo Árido plintossólico, com exceção do modelo de Langmuir para o silício no horizonte Ap;
- II. O flúor foi o elemento mais adsorvido no horizonte Ap e Bw e o fósforo no horizonte Bf do Latossolo Amarelo Árido plintossólico;
- III. A presença da matéria orgânica reduziu a adsorção de silício e fósforo e aumentou a adsorção de flúor no Latossolo Amarelo Árido plintossólico;
- IV. Ocorre maior retenção de flúor, seguido do fósforo e do silício nos horizontes Ap e Bw e do fósforo seguido do flúor e silício no horizonte Bf do Latossolo Amarelo Árido plintossólico;
- V. A retenção de fósforo e flúor elevou e a de silício reduziu o pH da solução de equilíbrio dos horizontes Ap, Bw e Bf do Latossolo Amarelo Árido plintossólico;
- VI. A quantidade e a porcentagem dessorvida aumentaram com a quantidade adsorvida em todos os horizontes;
- VII. A adição de Si ou F na solução de dessorção de fósforo previamente retido não aumentou a quantidade dessorvida de fósforo no solo;

VIII. A adição de Si e F na solução de dessorção de fósforo previamente retido aumentou a dessorção de fósforo no solo.

5 REFERÊNCIAS

AFIF, E.; BARRON, V.; TORRENT, J. Organic matter delays but does not prevent phosphate sorption by Carrado soils from Brazil. **Soil Science**, v.159, n.3, p. 207– 211, 1995. <https://doi.org/10.1097/00010694-199515930-00008>

ALCANTARA, M.A.K & CAMARGO, O.A. Adsorção de nitrato em solos com cargas variáveis. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 40, n. 4, p. 369-376, 2005. <https://doi.org/10.1590/S0100-204X2005000400008>

ALLEONI, L.R.F. & CAMARGO, O.A. Óxidos de ferro e de alumínio e a mineralogia da fração argila deferrificada de latossolos ácricos. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 52, n.3, p. 416-421, 1995. <https://doi.org/10.1590/S0103-90161995000300002>

ALMEIDA, J.A; TORRENT, J.; BARRÓN, V. Cor de solo, formas de fósforo e adsorção de fosfatos em Latossolos desenvolvidos de basalto do extremo-sul do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, n. 6, p. 985-1002, 2003.

ANDRADE, F.V. et al. Adição de ácidos orgânicos e húmicos em Latossolos e adsorção de fosfato. **Revista Brasileira de Ciência do solo**, Viçosa, v. 27, n. 6, p. 1003-1011, 2003.

APHA. **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation, 20 th Ed. Washington, 1999.

ARAI, Y. & SPARKS, D.L. Phosphate reaction dynamics in soils and soils components: a multiscale approach. **Advances in Agronomy**, v. 94, p. 135-179, 2007. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(06\)94003-6](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(06)94003-6)

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALEND, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373 – 380, 1951. <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>

BAHIA FILHO, A. F. C.; BRAGA, J. M.; RESENDE, M.; RIBEIRO, A. C. Relação entre adsorção de fósforo e componentes mineralógicos da fração argila de Latossolos do planalto central. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.7, n. 3, p.221-226, 1983.

BARRÓN, V.; TORRENT, J. Iron, manganese and aluminium oxides and oxyhydroxides. In: NIETO, F.; LIVI, K.J.T.; OBERTI, R. (Ed.). **Minerals at the nanoscale**. London: European Mineralogical Union: Mineralogical Society of Great Britain & Ireland, 2013. p. 297-336. (European Mineralogical Union Notes in Mineralogy, v.14). <https://doi.org/10.1180/EMU-notes.14.9>

BHATTI, J.S.; COMERFORD, N.B.; JOHNSTON, C.T. Influence of oxalate and soil organic matter on sorption and desorption of phosphate onto a spodic horizon. **Soil Science Society of American Journal**, v. 62, n. 4, p. 1089-1095, 1998. <https://doi.org/10.2136/sssaj1998.03615995006200040033x>

BIGHAM, J. M. et al. Iron Oxide Mineralogy of Well-drained Ultisols and Oxisols: II. Influence on Color, Surface Area, and Phosphate Retention1. **Soil Science Society of American Journal**, v. 42, n. 5, p. 825-830, 1978. <https://doi.org/10.2136/sssaj1978.03615995004200050034x>

BORGGAARD, O.K et al. Influence of humic substances on phosphate adsorption by aluminium and iron oxides. **Geoderma**, Amsterdam, v. 127, p. 270-279, 2005.

BROGGI, F. et al. Fator capacidade de fósforo em solos de Pernambuco mineralogicamente diferentes e influência do pH na capacidade máxima de adsorção. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 35, n. 1, p. 77-83, 2011.

BRUNAUER, S.; EMMET, P.H.; TELLER, E. Adsorption on Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>

CARTES, P. et al. Description of mutual interactions between silicon and phosphorus in Andisols by mathematical and mechanistic models. **Chemosphere**, v. 131, p. 164-170, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.02.059>

CASAGRANDE, J. C. et al. Adsorção de fosfato e sulfato em solos com cargas elétricas variáveis. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, n. 1, p. 51-59, 2003.

CESSA, R.M.A et al. Área superficial específica, porosidade da fração argila e adsorção de fósforo em dois latossolos vermelhos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 33, n. 5, p. 1153-1162, 2009.

DIETZEL, M. Interaction of polysilicic and monosilicic acid with mineral surfaces. In: STOBER, I; BUCHER, K. (Ed). **Water-Rock Interaction**, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 2002. p. 207-235. https://doi.org/10.1007/978-94-010-0438-1_9

EBERHARDT, D.N.; VENDRAME, P.R.S.; BECQUER, T.; GUIMARÃES, M.F. Influência da granulometria e da mineralogia sobre a retenção de fósforo em Latossolos

sob pastagens no Cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, n. 3, p.1009-1016, 2008.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solos**. 2^a Ed. Rio de Janeiro, 1997. 212 p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Embrapa Informação Tecnológica **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. 2^a Ed. Brasília, 2009. 627 p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 3^a Ed. Brasília, 2013. 353 p.

FERNANDES, R. B. A. et al. Quantificação de óxidos de ferro de Latossolos brasileiros por espectroscopia de refletância difusa. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, n. 2, p. 245-257, 2004.

FONTES, M.P.F.; CAMARGO, O.A.; SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 58, n. 3, p. 627-646, 2001. <https://doi.org/10.1590/S0103-90162001000300029>

FONTES, M.P.F. & WEED, S.B. Phosphate adsorption by clays from Brazilian Oxisols: relationships with specific surface area and mineralogy. **Geoderma**, Amsterdam, v. 72, n. 1, p. 37-51, 1996. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(96\)00010-9](https://doi.org/10.1016/0016-7061(96)00010-9)

GAGO, C. et al. Fluorine sorption by soils developed from various parent materials in Galicia (NW Spain). **Journal of colloid and interface science**, v. 374, n. 1, p. 232-236, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.01.047>

GUSTAFFSON, J. P. **Visual Minteq**, ver.2.50, KTH. Stockholm, Sweden: Department of Land and Water Resources Engineering, 2006.

GREGG, S. J. & SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. Academic Press: London, 2^o Ed. 313p. 1982.

HANSEN, H.C.B. et al. Stability constants for silicate adsorbed to ferrihydrite. **Clay Minerals**, v. 29, p. 341-350, 1994. <https://doi.org/10.1180/claymin.1994.029.3.05>

HARRINGTON, L.F.; COOPER, E.M.; VASUDEVAN, D. Fluoride sorption and associated aluminum release in variable charge soils. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 267, n. 2, p. 302-313, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00609-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00609-X)

HARKINS, W. D. & JURA, G. Surfaces of Solids. XIII. A Vapor Adsorption Method for the Determination of the Area of a Solid without the Assumption of a Molecular

Area, and the Areas Occupied by Nitrogen and Other Molecules on the Surface of a Solid. **Journal of American Chemical Society**, v. 66, n. 8, p. 1366 – 1373, 1944. <https://doi.org/10.1021/ja01236a048>

HERNANDEZ, J. & MEURER, E. J. Adsorção de fósforo e sua relação com formas de ferro em dez solos do Uruguai. **Revista Brasileira Ciência do Solo**, Viçosa, v. 22, n. 2, p. 223-230, 1998.

HIEMSTRA, T. et al. Interaction of silicic acid with goethite. **Journal of Colloid and Interface Sience**, v. 310, n. 1, p. 8-17, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.01.065>

HUANG, L. et al. Silicate adsorption in Paddy Soils of guandong province, China. **Pedosphere**, v. 18, n. 5, p. 654-659, 2006. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(06\)60099-4](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(06)60099-4)

HUNT, J.F et al. Inhibition of phosphorus sorption to goethite, gibbsite, and kaolin by fresh and decomposed organic matter. **Biology and Fertility of Soils**, Berlim, v. 44, n. 2, p. 277-288, 2007.

KABATA-PENDIAS, A. & MUKHERJEE, A.B. **Trace Elements from Soil to Human**. Springer-Verlag, Berlin, 2007. 561 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-32714-1>

KILMER, V.J. Silicon. In: BLACK, C.A.; EVANS, D.D.; ENSMINGER, L.E.; WHITE, J.L.; CLARK, F.E. (Ed). **Methods of soil analysis: Part 2 Chemical and microbiological properties**. American Society of Agronomy. Madison, Wisconsin, 1965. p. 959-962.

KORNDÖRFER, G.H. & DATNOFF, L.E. Adubação com silício: uma alternativa no controle de doenças da cana-de-açúcar e do arroz. **Informações Agronômicas**, Piracicaba, v. 70, p. 1-5, 1995.

KORNDÖRFER, G.H.; PEREIRA, H.S.; CAMARGO, M.S. Papel do silício na produção de cana-de-açúcar. **STAB**, Piracicaba, v. 21, n. 2, p. 6-9, 2002.

KORNDÖRFER, G.H; PEREIRA, H.S.; NOLLA, A. **Análise de silício no solo, planta e fertilizante**. Uberlândia: UFU/ICIAG, 2004. (Boletim Técnico nº 02).

KOSMULSKI, M. pH – dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 337, n. 2, p. 439-448, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.04.072>

LEE, Y.B. & KIM, P.J. Reduction of phosphate adsorption by ion competition with silicate in soil. **Korean Journal of Environmental Agriculture**, v. 26, n. 4, p. 286-293, 2007. <https://doi.org/10.5338/KJEA.2007.26.4.286>

LINHARES, L. A. et al. Utilização dos modelos de Langmuir e de Freundlich na adsorção de cobre e zinco em solos Brasileiros. **Acta Agronómica**, v. 59, n. 3, p. 303-315, 2010.

LINHARES, L. A. et al. Adsorção de cádmio e chumbo em solos tropicais altamente intemperizados. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.44, n.3, p.291-299, 2009. <https://doi.org/10.1590/S0100-204X2009000300011>

McLAUGHLIN, J.R.; RYDEN, J.C.; SYERS, J.K. Sorption of inorganic phosphate by iron and aluminium – containing components. **Journal of Soil Science**, v. 32, p. 365-377, 1981. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1981.tb01712.x>

MCBRIDE, M.B. **Environmental chemistry of soils**. University Press, New York, 1994. 406p.

MOTTA, P. E. F. et al. Adsorção e formas de fósforo em latossolos: influência da mineralogia e histórico de uso. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, n. 2, p. 349-359, 2002.

NOVAIS, R.F.; SMYTH, T.J.; NUNES, F.N. Fósforo. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H.; BARROS, N.F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B.; NEVES, J.C.L. (Ed). **Fertilidade do Solo**, SBCS, Viçosa, 2007. p. 471-550.

OLIVEIRA, C.M.B. et al. Maximum phosphorus adsorption capacity and binding energy constant of an Oxisol fitting different Langmuir models. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 38, n. 6, p. 1805-1815, 2014.

PARDO, M.T.; GUADALIX, M.E.; GARCIA-GONZALEZ, M.T. Effect of pH and background electrolyte on P sorption by variable charge soils. **Geoderma**, Amsterdam, v. 54, n. 1 - 4, p. 275-284, 1992.

PEEK, D.C. & VOLK, V.V. Fluoride sorption and desorption in soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 49, n. 3, p. 583-586, 1985. <https://doi.org/10.2136/sssaj1985.03615995004900030010x>

POZZA A.A.A. et al. Individual anionic adsorption and desorption by pedogenic gibbsite. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 1, p. 99–105, 2009. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000100019>

QUINTÁNS-FONDO, A. et al. F sorption/desorption on two soils and on different by-products and waste materials. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 14, p. 14676-14685, 2016. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6959-8>

RAIJ, B. van. Determinação do ponto de carga zero em solos. **Bragantia**, Campinas, v. 32, n. 18, p. 337-347, 1973. <https://doi.org/10.1590/S0006-87051973000100018>

RESENDE, M. et al. **Mineralogia de solos brasileiros: interpretações e aplicações**. 2^a Ed. Lavras: UFLA, 2011. 206 p.

ROLIM NETO, F. C. et al. Adsorção de fósforo, superfície específica e atributos mineralógicos em solos desenvolvidos de rochas vulcânicas do Alto Paranaíba (MG). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, n. 6, p. 953-964, 2004.

ROMAR, A. et al. Influence of fluoride addition on the composition of solutions in equilibrium with acid soils. **Phedosphere**, v. 19, n. 1, p. 60-70, 2009. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(08\)60084-3](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(08)60084-3)

SAMBATTI, J. A. et al. Relações entre a substituição isomórfica de Fe por Al e as características químicas e mineralógicas de hematitas sintéticas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, n. 1, p. 117-124, 2002.

SCHWERTMANN, U.; KODAMA, H. & FISCHER, W.R. Mutual interactions between organic and iron oxides. In: HUANG, P.M. & SCHNITZER, M. (Ed) **Interactions of soil minerals with natural organics and microbes**. Madison, Soil Science Society of America, 1986. p. 223-250. (SSSA Special. Publication. 17).

SHEN, J. et al. Phosphorus dynamics: from soil to plant. **Plant physiology**, v. 156, n. 3, p. 997-1005, 2011. <https://doi.org/10.1104/pp.111.175232>

SHIN, E.W. et al. Phosphate adsorption on aluminum-impregnated mesoporous silicates: surface structure and behavior of adsorbents. **Environmental Science & Technology**, v. 38, n. 3, p. 912-917, 2004. <https://doi.org/10.1021/es030488e>

SIMARD, R. R. & LAFRANCE, P. Fluoride sorption and desorption indices in Quebec soils. **Communications in Soil Science & Plant Analysis**, v. 27, n. 3-4, p. 853-866, 1996. <https://doi.org/10.1080/00103629609369602>

SOUZA, R.F. et al. Calagem e adubação orgânica: influência na adsorção de fósforo em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 30, n. 6, p. 975-983, 2006.

SPARKS, L.D. **Environmental soil chemistry**. 2 ed. Academic Press: San Diego, 2003. 352 p.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York, Oxford University Press, 1989. 277p.

TORRENT, J.; SCHWERTMANN, U. & BARRÓN, V. Phosphate sorption by natural hematites. **Journal of Soil Science**, v. 45, n. 1, p. 45-51, 1994. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1994.tb00485.x>

VALDIVIESO, A. L. et al. Temperature effect on the zeta potential and fluoride adsorption at the α -Al₂O₃/aqueous solution interface. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 298, n. 1, p. 1-5, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.11.060>

VALLADARES, G.S.; PEREIRA, M.G.; ANJOS, L.H.; Adsorção de fósforo em solos de argila de atividade baixa. **Bragantia**, Campinas, v. 62, n. 1, p. 111-118, 2003. <https://doi.org/10.1590/S0006-87052003000100014>

VILAR, C.S et al. Capacidade máxima de adsorção de fósforo relacionada a formas de ferro e alumínio em solos subtropicais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 34, n. 4, p. 1059-1068, 2010.

VETTORI, L. **Métodos de análise de solo**. Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo, Ministério da Agricultura, 1969. 25p. (Boletim Técnico, 7).

ZELAZNY, L.W., LIMING, H.E., VAN WORMHOUDT, A.N. Charge analysis of soils and anion exchange. In: SPARKS, D.L. (Ed.) **Method of Soil Analysis: Chemical Methods**, Part III. Soil Science Society of America, Madison, 1996. p. 1231–1253.

ZHU, M. et al. Investigation on Co-sorption and Desorption of Fluoride and Phosphate in a Red Soil of China. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 183, n. 1-4, p. 455-465, 2007. <https://doi.org/10.1007/s11270-007-9394-0>

WINTER, M. **WebElements: the periodic table on the web**. 1993. The University of Sheffield and WebElements Ltd, UK. Disponível em: www.webelements.com. Acesso em: 28/02/2018

**CAPÍTULO 3: USO BENÉFICO DE SUPRODUTO DA INDÚSTRIA DE
FERTILIZANTES FOSFATADOS NA SOJA**

RESUMO

Na rota convencional de produção de fertilizantes fosfatados são gerados diversos subprodutos, muitos deles na forma de gases que precisam ser concentrados e tratados para atender a legislação ambiental e evitar contaminação atmosférica. Um dos subprodutos gerados na produção de fertilizante fosfatado é denominado AgroSiCa, um concentrado de silício (Si) que contém também cálcio (Ca) e flúor (F) em sua composição. Com o intuito de avaliar o potencial condicionador de solo desse subproduto, foi realizado em Coromandel-MG, o plantio da cultura da soja em dois ciclos de cultivo realizados em anos distintos (safra 2015/2016 e 2016/2017) sobre um Latossolo Amarelo Ácrico plintossólico utilizando-se o AgroSiCa e uma fonte comercial de Si (Agrossilício), nos quais no primeiro ciclo foram adicionadas doses desses produtos e no segundo ciclo avaliou-se apenas o efeito residual da aplicação no cultivo anterior. O delineamento experimental foi em blocos dispostos ao acaso, com quatro repetições e os tratamentos consistiram um controle e da aplicação do AgroSiCa a 500 e 1000 kg ha⁻¹ e do Agrossilício a 400 e 800 kg ha⁻¹. O experimento foi realizado em duas áreas distintas, sendo uma sob pousio e outra sob cultivo anual de soja. Para a avaliação do subproduto AgroSiCa como condicionador de solo foram avaliados atributos do solo, da cultura e a produção dos dois ciclos de cultivo. Os atributos avaliados foram a fertilidade geral (macro e micronutrientes) nas camadas 0-20 e 20-40 cm de profundidade do solo, a análise química das folhas e grãos e produção da cultura. Considerando os dados do primeiro e segundo ciclo (safra 2015/2016 e 2016/2017, respectivamente) e nas duas áreas, sob pousio e cultivo anual, não foi possível constatar, pelos parâmetros avaliados, efeitos favoráveis da aplicação do AgroSiCa e do Agrossilício para a cultura da soja. A ausência de efeito pode ser atribuída aos adequados teores de nutrientes tanto no solo, quanto nas folhas, associada a elevada produtividade do experimento, quando comparado a média nacional (safra brasileira de 2016/2017), cuja produtividade média do país alcançou 3362 kg ha⁻¹ e do estado de Minas Gerais, 3466 kg ha⁻¹. Na área sob pousio, a produção média da soja no primeiro ciclo (safra 2015/2016) foi igual a 3491 kg ha⁻¹ e no segundo ciclo de cultivo (safra 2016/2017) igual a 3176 kg ha⁻¹, não tendo os tratamentos diferidos entre si. Na área sob cultivo anual, no primeiro ciclo de cultivo (safra 2015/2016), a produção do tratamento controle foi igual a dos tratamentos que receberam o produto AgroSiCa nas doses de 500 e 1000 kg ha⁻¹, com média igual a 3721 kg ha⁻¹, portanto superior aos tratamentos que receberam Agrossilício nas doses de 400 e 800 kg ha⁻¹, que apresentaram média igual a 2859 kg ha⁻¹. Já no segundo ciclo (safra 2016/2017), para a respectiva área sob cultivo anual não foi constatada nenhuma diferença entre os tratamentos avaliados, com produção média igual a 4152 kg ha⁻¹.

Palavras-chave: AgroSiCa, Agrossilício, Reaproveitamento, Fósforo, Disponibilidade.

ABSTRACT

In the conventional route of production of phosphate fertilizers, several by-products are generated, many of them in the form of gases that need to be concentrated and treated to comply with environmental legislation and avoid atmospheric contamination. One of the by-products generated in the production of phosphate fertilizer is called AgroSiCa, a silicon (Si) concentrate that also contains calcium (Ca) and fluorine (F) in its composition. In order to evaluate the soil conditioning potential of this by-product, the soybean crop was planted in two crop cycles in different years (crop year 2015/2016 and 2016/2017) on Oxisol in Coromandel-MG using AgroSiCa and a commercial source of Si (Agrosilicon), in which in the first cycle doses of these products were added and in the second cycle only the residual effect of the application in the previous crop was evaluated. The experimental design was in blocks arranged at random, with four replications and the treatments consisted of a control and the application of AgroSiCa at 500 and 1000 kg ha⁻¹ and Agrosilicon at 400 and 800 kg ha⁻¹. The experiment was carried out in two distinct areas, one under fallow and the other under annual soybean cultivation. For the evaluation of the AgroSiCa byproduct as soil conditioner soil attributes, crop and crop yields were evaluated. The evaluated attributes were the general fertility (macro and micronutrients) in the layers 0-20 and 20-40 cm of soil depth, the chemical analysis of leaves and grains and crop production. Considering the first and second crop data (crop year 2015/2016 and 2016/2017, respectively) and in both areas, under fallow and annual cultivation, it was not possible to verify, by the evaluated parameters, favorable effects of the application of AgroSiCa and Agrosilicon to soybean crop. The absence of effect can be attributed to the adequate nutrient content in both soil and leaves, associated to the high productivity of the experiment, when compared to the national average (Brazilian crop of 2016/2017), whose average productivity of the country was 3362 kg ha⁻¹ and the state of Minas Gerais, 3466 kg ha⁻¹. In the fallow area, the average yield of soybeans in the first cycle (crop 2015/2016) was equal to 3491 kg ha⁻¹ and in the second crop cycle (crop 2016/2017) equal to 3176 kg ha⁻¹. In the area under annual cultivation, in the first crop cycle (crop 2015/2016), the production of the control treatment was the same as the treatments that received the AgroSiCa product at 500 and 1000 kg ha⁻¹, with an average of 3721 kg ha⁻¹, thus higher than the treatments that received Agrosilicon at doses of 400 and 800 kg ha⁻¹, which presented an average of 2859 kg ha⁻¹. In the second cycle (crop 2016/2017), for the respective area under annual cultivation did not find any difference between the evaluated treatments with average production equal to 4152 kg ha⁻¹.

Keywords: AgroSiCa, Agrosilicon, Reuse, Phosphorus, Availability.

1 INTRODUÇÃO

A indústria de fertilizantes fosfatados necessita extrair e concentrar o fósforo (P) para produção dos fertilizantes fosfatados, amplamente utilizados na agricultura. O ácido fosfórico (H_3PO_4) constitui uma das principais formas concentradas de P que é utilizada como matéria-prima na rota de produção dos principais fertilizantes fosfatados, tais como: supertriplo, fosfato de potássio, mono e diamônio fosfato (CHAVES, 2010). Esse ácido é produzido a partir do ataque do ácido sulfúrico às fluorapatitas, reação na qual emanam gases contendo elementos que necessitam ser capturados nas cubas de reação por apresentarem potenciais poluentes para a atmosfera. Entre os componentes presentes nesses gases resultantes do ataque da rocha estão o flúor (F) e o silício (Si) cujas concentrações variam de acordo com a composição da matéria-prima (fluorapatita) (VALLE, 2016).

Questões ambientais relacionadas à emissão de poluentes para atmosfera fazem com que a indústria de fertilizantes fosfatados concentre esforços no desenvolvimento de processos produtivos mais sustentáveis. Esses processos norteiam na eficiência de obtenção do produto principal com menor geração possível de subproduto e na conversão desses em derivados que possam ser utilizados e comercializados para evitar passivos ambientais. Esses passivos ambientais muitas vezes são oriundos das pilhas e lagoas de rejeitos dispostas no torno da planta de beneficiamento. Para contribuir na sustentabilidade da produção de fertilizantes fosfatados e evitar a liberação de gases para atmosfera, foi realizada, em uma planta piloto, uma reação química para captura e neutralização dos gases ácidos contendo F e Si, decorrente do ataque do ácido sulfúrico a fluorapatita. A reação de neutralização e captura dos gases produz um subproduto (AgroSica) que contém potencial de uso agrícola como condicionador do solo. Esse produto contém características interessantes para uso agrícola por conter elevadas quantidades de Si solúvel e cálcio (Ca), os quais podem propiciar condições no solo que favoreçam o desenvolvimento de plantas.

Se constatado a eficiência de uso desse subproduto na agricultura, a indústria de fertilizantes fosfatados, terá como benefícios, a redução da emissão de gases pela indústria, redução de passivo ambiental pelo acúmulo do subproduto gerado e contribuição no fornecimento de um condicionador de solo para uso na agricultura. Entre os componentes de interesse agrícola desse subproduto tem-se o Ca, considerado como um dos principais cátions básicos do solo, além de constituir como um elemento

essencial para as plantas (EPSTEIN & BLOOM, 2004). O silício, embora não seja considerado um elemento essencial do ponto de vista nutricional, sua presença no meio pode potencializar o desenvolvimento das culturas pela sua ação indireta no solo e na planta (MALAVOLTA, 2006). Um outro elemento presente no subproduto é o F, o qual embora não tenha sido comprovada sua essencialidade para as plantas, é essencial para os mamíferos (KABATA-PENDIAS & MUKHERJEE, 2007). O fluoreto em excesso pode causar contaminação, mas em pequenas concentrações pode apresentar um efeito condicionador do solo devido a sua alta eletronegatividade e reatividade, ao competir com o fosfato por sítios de fixação desse nutriente e ao neutralizar o alumínio reduzindo sua toxidez para as plantas. Por isso, o F juntamente com o Si pode influenciar no aumento da disponibilidade de P para as plantas por meio da redução de sua adsorção pela matriz do solo. Esse efeito já vem sendo atribuído ao Si, um dos motivos pelos quais sua aplicação em diversas culturas é amplamente difundida na agricultura (SANDIM et al., 2014).

Os adubos fosfatados contém como elemento principal o P, que embora exigido em menores quantidades comparado aos outros macronutrientes (N, K, Ca e Mg), é aplicado em grandes quantidades (NOVAIS et al., 2007), sobretudo em solos de clima tropical altamente intemperizados devido a grande retenção do ânion pelos sesquióxidos de Fe e Al (POZZA et al., 2007). Por isso, a utilização desse subproduto contendo Ca, Si e F pode constituir uma grande vantagem como condicionador do solo. Além de fornecer Ca para as plantas, o Si e F podem ocupar sítios de fixação de P ou até mesmo deslocar formas desse ânion retido no solo para a solução, além da possibilidade do F reduzir a toxidez de Al (AlF_3 e AlF_4^-) para as plantas (MANOHARAN et al., 2007; ROMAR et al., 2009; FREITAS, FERNANDES E MAIA, 2012). Adicionalmente, tem-se o efeito do Si contribuindo para a arquitetura e estruturação das plantas, além da formação de barreira física contra o ataque de pragas e doenças (MA, 2004; KVEDARAS; KEEPING, 2007; BALAKHNINA; BORKOWSKA, 2013).

No contexto da agricultura brasileira, a soja é a cultura que mais cresceu nas últimas três décadas, sendo o seu cultivo principal em solos altamente intemperizados. Esses solos, na maioria dos casos, apresentam deficiência natural de P (LOPES & GUILHERME, 2016), além de uma elevada capacidade sortiva devido aos sesquióxidos de Fe e Al, conforme já comentado (MOTTA et al., 2002; EBERHARDT et al., 2008). Com uma área plantada de aproximadamente 34 milhões de hectares, estima-se, para a safra 2016/2017, uma produção de 104 milhões de toneladas (49% da produção total de

grãos do país) (CONAB, 2017). O contínuo crescimento da cultura no país decorre do aumento da capacidade competitiva alicerçada nos avanços tecnológicos, entre os quais se destacam a completa substituição da adubação nitrogenada pelo uso de estirpes com elevada capacidade de fixação biológica de nitrogênio (HUNGRIA et al., 2001), associada ao bom manejo da adubação e calagem (NOVAIS et al., 2007; LOPES & GUILHERME, 2016). Relacionado ao manejo de P, a utilização de um subproduto capaz de aumentar a eficiência da adubação fosfatada e promover melhor índice de eficiência do aproveitamento desse nutriente no solo constitui uma alternativa interessante. Cabe ressaltar também, a possibilidade de deslocamento do P previamente retido em sistemas que receberam adubações fosfatadas. Todos esses efeitos antagônicos a retenção de P podem implicar na longevidade das reservas minerais através do uso mais eficiente dos adubos fosfatados, sem comprometer a produtividade e causando impactos positivos relacionados aos aspectos agronômicos, ambientais e econômicos (WINTERS et al., 2018).

Considerando os aspectos positivos referentes ao uso de subproduto AgroSiCa como condicionador do solo podem se destacar: a minimização da fixação P, o aumento da eficiência dos fertilizantes fosfatados contribuindo para maior longevidade das reservas finitas de rochas fosfáticas e a redução de passivos relacionados às questões ambientais mediante o reaproveitamento de subprodutos formados pela captura de elementos com potencial de poluição atmosférica. Assim, como forma de contribuição para maior sustentabilidade dos processos produtivos, este trabalho objetivou avaliar o potencial de uso de um subproduto da indústria de fertilizantes fosfatados (AgroSiCa), contendo Ca, Si e F em sua composição como fonte alternativa de Si às culturas e condicionador de solo.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Primeira safra

A soja foi cultivada em um Latossolo Amarelo Ácrico plintossólico na Fazenda Coromandel, situada no município de Coromandel, no estado de Minas Gerais. A fazenda fica a 12 km, a esquerda da rodovia MG 188, no sentido da cidade de Coromandel para Patrocínio. O experimento foi implantado em duas áreas vizinhas

situadas a 5 km da sede da fazenda, sendo uma área sob pousio (10 anos sob pousio e recoberta com gramínea e arbustos) e outra sob cultivo anual de soja (2 anos sob pousio e recoberta com gramínea). A localização das áreas e os atributos do solo, nas camadas de 0 a 20 e de 20 a 40 cm, se encontram nas tabelas 1, 2 e 3. As áreas foram escolhidas em função do tipo manejo anteriormente adotado ao cultivo, o qual resultou em diferentes atributos químicos do solo, tais como concentrações de P, K, Ca, Mg, CTC efetiva e V.

TABELA 1. Localização e altitude da área sob pousio e sob cultivo anual de soja e análise granulométrica das amostras de solo coletadas nas respectivas áreas.

Identificação	Coordenadas / Altura	Profundidade	Argila ⁽¹⁾	Silte ⁽¹⁾	Areia ⁽¹⁾	Classe textural ⁽¹⁾
		cm	g kg ⁻¹			
Área sob pousio	18° 38' 56" S 46° 52' 56" W (1152 m)	0 - 20	630	260	110	Muito argilosa
		20 - 40	630	260	110	Muito argilosa
Área sob cultivo anual	18° 38' 56" S 46° 52' 56" W (1152 m)	0 - 20	610	260	130	Muito argilosa
		20 - 40	610	260	130	Muito argilosa

(1) Método Densímetro (EMBRAPA, 2011); (2) Classe textural de acordo com o diagrama adotado pela Sociedade Brasileira de Ciência do Solo (FERREIRA, 2010).

TABELA 2. Atributos químicos da área sob pousio e sob cultivo anual de soja antes da implantação do experimento.

Identificação	Profundidade	pH ⁽¹⁾		MOS ⁽¹⁾	P ⁽¹⁾	K ⁽¹⁾	S ⁽¹⁾	H + Al ⁽¹⁾	Al	Ca	Mg	Zn	Cu	Mn	Fe	B
	cm	Água	CaCl ₂	dag kg ⁻¹	----- mg dm ⁻³ -----	----- cmolc dm ⁻³ -----	----- mg dm ⁻³ -----									
Área sob pousio	0 - 20	5,5	4,5	4,4	3,4	51	1,2	7,9	0,1	0,8	0,2	1,9	1,5	3,2	214,7	0,2
	20 - 40	5,6	4,5	2,6	1,8	106	0,8	5,9	0,0	0,4	0,1	1,3	1,1	2,3	93,7	0,2
Área sob cultivo anual	0 - 20	5,8	5,0	4,2	2,7	31	11,5	5,6	0,0	1,8	0,8	2,3	1,2	7,1	114,4	0,2
	20 - 40	5,8	5,0	4,1	1,5	74	10,2	5,4	0,0	1,3	0,5	2,0	1,1	5,0	86,7	0,2

⁽¹⁾ Atributos químicos: pH – pH em água e em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ (relação 1: 2,5); MO – matéria orgânica; P (fósforo), K (potássio), Zn (zinco), Cu (cobre), Mn (manganês) e Fe (ferro) – extrator Mehlich 1; Ca (cálculo), Mg (magnésio), Al (alumínio) – extrator KCl 1 mol L⁻¹; H + Al (hidrogênio + alumínio) – extração pelo acetato de cálcio e titulação com NaOH; S (enxofre) – extrator Ca(H₂PO₄)₂ e CH₃COOH e B (boro) – água quente (EMBRAPA, 2009).

TABELA 3. Atributos químicos calculados com base nos atributos fundamentais da área sob pousio e sob cultivo anual de soja antes da implantação do experimento.

Identificação	Profundidade	SB ⁽¹⁾	CTC efetiva	CTC total	V	m	Ca	Mg	K	H + Al	Ca/Mg	Ca/K	Mg/K
	cm	----- cmolc dm ⁻³ -----	----- % -----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
Área sob pousio	0 - 20	1,1	1,2	9,0	12,5	8,1	8,9	2,2	1,4	87,5	4,0	6,2	1,5
	20 - 40	0,6	0,6	6,5	9,0	0,0	6,2	1,5	1,2	91,0	4,0	5,0	1,3
Área sob cultivo anual	0 - 20	2,9	2,9	8,5	33,9	0,0	21,3	9,4	3,2	66,1	2,3	6,7	3,0
	20 - 40	2,0	2,0	7,4	26,9	0,0	17,6	6,8	2,6	73,1	2,6	6,8	2,6

⁽¹⁾ SB (soma de bases trocáveis); t (capacidade de troca catiônica efetiva); T (capacidade de troca catiônica a pH 7,0); V (índice de saturação de bases); m (índice de saturação de alumínio) (EMBRAPA, 2009).

Para o primeiro ciclo de cultivo da soja (ano 2015/2016), o preparo da área foi realizado inicialmente com o uso de um dessecante com aplicação de 1,5 L ha⁻¹ de herbicida (*Glifosato*), utilizando bicos de baixa vazão. A cobertura vegetal da superfície, após a secagem, foi removida mecanicamente da superfície do solo e, na sequência, o solo foi revolvido com seis operações, sendo três realizadas com a passagem de uma grade aradora e mais três com a grade niveladora.

Antes do revolvimento do solo, foi realizada a aplicação de calcário, cuja quantidade foi calculada pelo método da saturação por base objetivando elevá-la para um valor de 50%. A quantidade aplicada de calcário na área sob pousio foi de 3,875 t ha⁻¹ e na área sob cultivo anual de soja foi de 1,563 t ha⁻¹ (RIBEIRO; GUIMARÃES; ALVAREZ, 1999).

A semeadura de soja foi realizada no dia 10 de dezembro de 2015 onde utilizou-se uma semeadora manual e uma densidade de 8 sementes m⁻¹ linear (200.000 plantas ha⁻¹) da cultivar M8210 IPRO (93% de germinação) na área sob pousio e 16 sementes m⁻¹ linear (400.000 plantas ha⁻¹) da cultivar M6210 IPRO (90% de germinação), na área sob cultivo anual de soja. Para o tratamento das sementes utilizaram-se bactérias fixadoras de nitrogênio como inoculante (*Bradyrhizobium japonicum, estipres SEMIA 5079 e 5080*) e uma fonte de Co (0,003 kg ha⁻¹) e Mo (0,025 kg ha⁻¹) aplicados por meio do tratamento de sementes.

Simultaneamente a semeadura foi realizada uma adubação na área sob pousio, na qual se aplicaram 120 kg ha⁻¹ de P₂O₅ supridos via monoamônio fosfato (MAP) e 60 kg ha⁻¹ de K₂O supridos via cloreto de potássio (KCl). Na área sob cultivo anual aplicaram 120 kg ha⁻¹ de P₂O₅ supridos via monoamônio fosfato (MAP) e 36 kg ha⁻¹ de K₂O supridos via cloreto de potássio (KCl). Essas doses foram definidas com base nas classes de disponibilidade de P e K no solo, as quais foram, respectivamente, baixa e média para a área sob pousio e muito baixa e bom para área sob cultivo anual de soja. Os micronutrientes Mn, B, Cu e Zn foram supridos via solução após a semeadura aplicando as seguintes concentrações e fontes: i) 6 kg ha⁻¹ de Mn (cloreto de manganês); 1,5 kg ha⁻¹ de B (ácido bórico); 0,5 kg ha⁻¹ de Cu (sulfato de cobre) e 4 kg ha⁻¹ de Zn (nitrito de zinco), para área sob pousio e ii) 4 kg ha⁻¹ de Mn (cloreto de manganês); 1,5 kg ha⁻¹ de B (ácido bórico); 0,5 kg ha⁻¹ de Cu (sulfato de cobre) e 4 kg ha⁻¹ de Zn (nitrito de zinco), para área sob cultivo anual.

A cobertura foi realizada no dia 21 de janeiro de 2016, aproximadamente 40 dias após a semeadura onde utilizaram-se 60 e 36 kg ha⁻¹ de K₂O, respectivamente, na área

sob pousio e na área sob cultivo anual de soja, ambas quantidades supridas via cloreto de potássio (KCl). Durante o desenvolvimento da cultura, foram realizados os seguintes tratos culturais: i) controle de formigas realizado por meio de iscas; ii) controle de lagartas por meio de inseticida dos grupos químicos piretróide e neonicotinóide (ingredientes ativos: beta-ciflutrina e imidacloprido, na dose de 0,75 L ha⁻¹); iii) controle de doenças realizado por meio de duas aplicações de diferentes tipos de fungicidas dos grupos químicos triazolintiona e estrobilurina (ingredientes ativos: protioconazol e trifloxistrobina, na dose de 0,4 L ha⁻¹) em mistura com o adjuvante a base de éster metílico de óleo de soja na dose de 0,45 L ha⁻¹) e iv) controle de plantas daninhas realizado por meio de herbicida (Glifosato 2 L ha⁻¹). As colheitas foram realizadas nos dias 12 de abril na área cultivada e 05 de maio de 2016 na área sob pousio.

O delineamento experimental foi em blocos, sendo as parcelas distribuídas aleatoriamente em cada um dos quatro blocos. As áreas foram consideradas distintas, sendo o experimento em cada área, sob pousio e cultivo anual, constituído por cinco tratamentos: controle e os dois produtos com suas diferentes quantidades aplicadas. Os tratamentos foram os seguintes: controle, aplicação de AgroSiCa nas doses de 500 e 1000 kg ha⁻¹ e de Agrossilício nas doses de 400 e 800 kg ha⁻¹. As doses foram definidas em função do aporte de quantidades aproximadas de Si a serem aportadas no solo, descontando-se a umidade presente no AgroSiCa. A aplicação dos dois produtos foi realizada em área total, após a calagem e antes do plantio. A caracterização dos produtos AgroSiCa e Agrossilício estão apresentadas na tabela 4.

TABELA 4. Caracterização química dos produtos AgroSiCa e Agrossilício utilizados como fonte de silício.

Característica	Unidade *	AgroSiCa **	Agrossilício
pH em água	--	10,23 ± 0,20	--
Umidade	dag kg ⁻¹	33,0 ± 2,8	--
P ₂ O ₅ total	dag kg ⁻¹	0,23 ± 0,02	--
P ₂ O ₅ água	mg kg ⁻¹	< 0,06	--
P ₂ O ₅ CNA+água	dag kg ⁻¹	0,17 ± 0,01	--
P ₂ O ₅ Ác. Cítrico	dag kg ⁻¹	0,26 ± 0,01	--
Ca	dag kg ⁻¹	22,06 ± 0,32	25,7
Mg	dag kg ⁻¹	0,48 ± 0,04	6,6
Si Total	dag kg ⁻¹	9,08	10,7
Si Solúvel	dag kg ⁻¹	3,57	6,1
PN	dag kg ⁻¹	11,52 ± 0,5	91,9
PRNT	dag kg ⁻¹	9,53 ± 1,55	78,2
Fluoreto HCl	dag kg ⁻¹	17,56 ± 0,86	--

Fluoreto CNA***	dag kg ⁻¹	0,31 ± 0,11	--
Fluoreto água	dag kg ⁻¹	0,027 ± 0,003	--
Fluoreto Ác. Cítrico	dag kg ⁻¹	0,25 ± 0,14	--

* dag kg⁻¹ = %; ** LQ = Limite de Quantificação (P_2O_5 água) = 0,06 mg kg⁻¹; *** CNA = Citrato neutro de amônio; Fonte: Valle et al., 2016.

As parcelas foram planejadas considerando uma área total de 15 m², contendo 6 (seis) linhas de plantio com espaçamento 0,4 m entre linhas e comprimento das linhas de 6,25 m. A área útil de cada parcela foi de 3,4 m², descontando-se como bordadura 1,0 m comprimento em cada extremidade das linhas e as 2 linhas laterais de plantio da parcela (Figura 1).

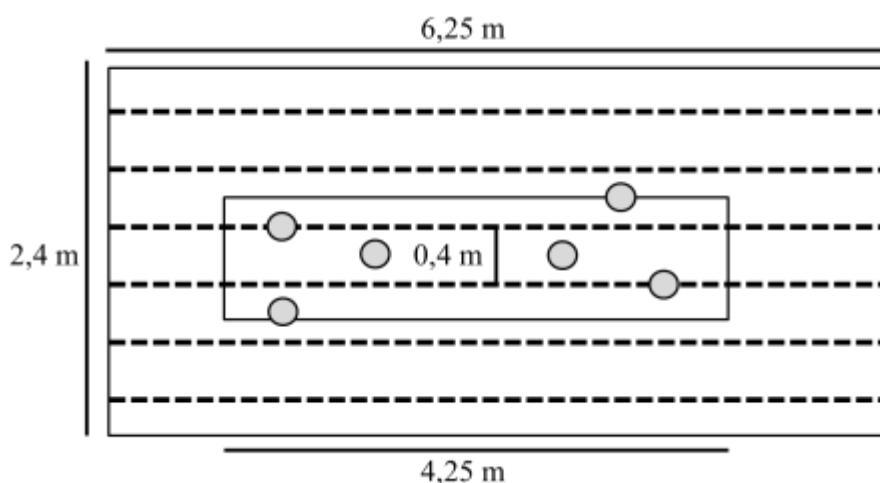


FIGURA 1. Representação de uma parcela experimental de 15 m² de área total (6,25 m de comprimento por 2,4 m de largura), contendo 3,4 m² de área útil. A parcela possui seis linhas de plantio espaçadas a 0,4 m, sendo as 2 linhas centrais utilizadas para coleta e as 2 linhas laterais às linhas centrais utilizadas como bordadura. As linhas tracejadas representam as linhas de plantio de soja e os círculos representam os pontos de amostragem de solo nas profundidades de 0 a 20 e 20 a 40 cm de profundidade.

Durante o desenvolvimento da cultura, no estádio vegetativo V7 a V10 (estádio de desenvolvimento R1, no início do florescimento) foi realizada uma coleta das folhas sem o pecíolo para análise química do tecido (diagnose foliar). As amostras foram lavadas com água destilada, secadas em estufa com circulação forçada de ar a 60 °C e maceradas em moinho com peneira de abertura 1 mm de diâmetro. Após preparo descrito determinou-se nas amostras foliares os seguintes elementos: N pelo método de Kjeldahl; Si pelo método da digestão alcalina e determinação pelo método colorimétrico (KILMER, 1965; KORNDORFER et al. 2004) e P, K, Ca, Mg, S, B, Zn, Fe, Mn, Cu pela digestão nitro-perclórica (Embrapa 2009). A quantificação de N foi realizada por

titulação; de P, K, Ca, Mg, S, B, Zn, Fe, Mn e Cu por ICP-OES e Si por colorimetria através de espectrofotômetro com faixa de leitura a 660 nm.

Logo após a coleta das folhas, também foi realizada em todas as parcelas experimentais, a coleta de amostras de solo nas profundidades de 0 a 20 e 20 a 40 cm para avaliação dos atributos químicos. Para cada amostra simples coletada na linha foram coletadas mais duas amostras nas entrelinhas. Ao final da coleta de cada parcela, as seis amostras simples foram homogeneizadas para obtenção de uma amostra composta para cada uma das respectivas profundidades, conforme indicado na figura 1 já apresentada.

Os atributos analisados nas amostras de solo foram: pH – pH em água e em CaCl_2 0,01 mol L⁻¹ (relação 1: 2,5); MO – matéria orgânica (método colorimétrico); P (fósforo), K (potássio), Zn (zinc), Cu (cobre), Mn (manganês) e Fe (ferro) – extrator Mehlich 1 e quantificação pelo ICP-OES; Ca (cálcio), Mg (magnésio), Al (alumínio) – extrator KCl 1 mol L⁻¹ e quantificação pelo ICP-OES ; H + Al (hidrogênio + alumínio) – extração pelo acetato de cálcio e titulação com NaOH; S (enxofre) – extrator $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ com CH_3COOH e quantificação pelo ICP-OES; B (boro) – água quente e quantificação pelo ICP-OES; P remanescente em solução de CaCl_2 0,01 mol L⁻¹ contendo 60 mg de P L⁻¹ (relação 1 : 10) e quantificação por colorimetria (EMBRAPA, 2009); Si pelo método extração em cloreto de cálcio 0,01 mol dm⁻³ (10 g de solo foram agitados com 100 cm³ de uma solução de CaCl_2 0,01 mol dm⁻³ por 1 hora) e a quantificação realizada por colorimetria (KILMER, 1965; KORNDÖRFER et al., 2004).

Após a coleta das amostras de solo também foi realizada a pesagem de 1000 grãos e da produção total de grãos. A produção foi estimada com base na coleta de plantas da área útil e extrapolada para a produção em 1 hectare. Foi também realizada a análise química dos grãos para quantificação dos seguintes elementos: N pelo método de Kjeldahl; P, K, Ca, Mg, S, B, Zn, Fe, Mn, Cu pela digestão nitro-perclórica e Si pelo método da digestão alcalina e dosagem pelo método colorimétrico descrito por Korndorfer et al. (2004) com adaptações. A quantificação de N foi realizada por titulação; de P, K, Ca, Mg, S, B, Zn, Fe, Mn e Cu por ICP-OES (EMBRAPA, 2009) e Si por colorimetria através de espectrofotômetro com faixa de leitura a 660 nm.

A análise estatística foi realizada por meio do programa SISVAR, versão 5.6 (Ferreira, 2011). Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância, sendo as médias comparadas pelo teste de Scott-Knott a 95% de probabilidade.

2.2. Segunda safra

Para a análise do efeito residual da aplicação do subproduto AgroSiCa e do Agrossilício foi realizada uma segunda safra (2016/2017) na mesma área. Após a colheita da primeira safra até o plantio da segunda safra, a área ficou sob pousio mantendo os restos vegetais oriundos da primeira safra na superfície do solo. Para o plantio da segunda safra, não foi necessária a aplicação de calcário e não foi realizada nova aplicação de AgroSiCa e nem de Agrossilício propositalmente para avaliar o efeito residual resultante da aplicação desses produtos na primeira safra (2015/2016). Foram mantidas as identificações e delimitações de cada parcela, sendo o plantio realizado da mesma forma como descrito para a primeira safra: área total de 15 m², contendo 6 (seis) linhas de plantio com espaçamento 0,4 m entre linhas e comprimento das linhas de 6,25 m e área útil de 3,4 m², descontando-se a área de boradadura formada por 1,0 m de comprimento em cada extremidade das linhas e as 2 linhas laterais de plantio da parcela (Figura 1).

Antes da semeadura da segunda safra de soja, foi realizada uma capina manual com enxadas e um revolvimento manual do solo com enxadão para evitar a mistura de solos de parcelas distintas. Na sequência, foi realizada a semeadura e a adubação de plantio, tendo essas operações ocorridas no período entre os dias 28 a 30 de novembro de 2016. A adubação de cobertura foi realizada no dia 10 de janeiro de 2017, 40 dias após a semeadura. Na semeadura utilizou-se uma semeadora manual e uma densidade de 16 sementes m⁻¹ linear (estande médio final de 400.000 plantas ha⁻¹) da cultivar M6210 IPRO (94% de germinação), de ciclo precoce, na área sob pousio e sob cultivo anual de soja. Para o tratamento das sementes utilizaram-se bactérias fixadoras de nitrogênio como inoculante (*Bradyrhizobium elkanii*br) e uma fonte de Co (0,001 kg ha⁻¹) e Mo (0,018 kg ha⁻¹), não informado no produto aplicado por meio do tratamento de sementes.

Simultaneamente à semeadura, foram realizadas adubações nas áreas sob pousio e sob cultivo anual, nas quais se aplicaram 120 kg ha⁻¹ de P₂O₅ supridos via monoamônio fosfato (MAP) e 30 kg ha⁻¹ de K₂O supridos via cloreto de potássio (KCl). Essas doses foram definidas com base nas classes de disponibilidade de P e K no solo, as quais foram, respectivamente, muito baixa e média para a área sob pousio e sob cultivo anual de soja. Os micronutrientes Mn, B, Cu e Zn foram supridos via solução após a semeadura aplicando as seguintes concentrações e fontes: i) 6 kg ha⁻¹ de Mn

(cloreto de manganês); 1,5 kg ha⁻¹ de B (ácido bórico); 0,5 kg ha⁻¹ de Cu (hidróxido de cobre) e 4 kg ha⁻¹ de Zn (cloreto de zinco), para área sob pousio e sob cultivo anual.

Na cobertura utilizaram-se 50 kg ha⁻¹ de K₂O na área sob pousio e na área sob cultivo anual de soja, quantidade suprida via cloreto de potássio (KCl). Durante o desenvolvimento da cultura, foram realizados os seguintes tratos culturais: i) controle de formigas realizado por meio de iscas; ii) controle de lagartas por meio de inseticida e iii) controle de doenças realizado por meio de duas aplicações de diferentes tipos de fungicidas.

Nesse segundo ciclo de cultivo, durante o desenvolvimento da cultura, no estádio vegetativo V7 a V10 (estádio de desenvolvimento R1, no início do florescimento) foi realizada uma coleta das folhas sem o pecíolo para análise química do tecido (diagnose foliar). As coletas das duas áreas (área sob pousio e na área sob cultivo anual de soja) foram realizadas no período de 28 a 31 de março de 2017. Logo após a coleta das folhas, também foi realizada em todas as parcelas experimentais, a coleta de amostras de solo nas profundidades de 0 a 20 e 20 a 40 cm para avaliação dos atributos químicos. Utilizando os mesmos procedimentos adotados para a primeira safra, para cada amostra simples coletada na linha, foram coletadas mais duas amostras nas entrelinhas. Ao final da coleta de cada parcela, as seis amostras simples foram homogeneizadas para obtenção de uma amostra composta para cada uma das respectivas profundidades.

Tal como na primeira safra, após a coleta das amostras de solo, também foi realizada a coleta dos grãos para análise química, pesagem de 1000 grãos e avaliação produção total. A análise química dos grãos foi realizada para quantificação dos seguintes elementos: N pelo método de Kjeldahl; P, K, Ca, Mg, S, B, Zn, Fe, Mn, Cu pela digestão nitro-perclórica. A quantificação de N foi realizada por titulação; de P, K, Ca, Mg, S, B, Zn, Fe, Mn e Cu por ICP-OES (EMBRAPA, 2009). Na realização das análises foram adotadas as mesmas metodologias para extração e quantificação dos elementos nas amostras foliares nos grãos e no solo.

A análise estatística foi realizada por meio do programa SISVAR, versão 5.6 (Ferreira, 2011). Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância, sendo as médias comparadas pelo teste de Scott-Knott a 95% de probabilidade.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Primeira safra

3.1.1 Atributos do solo

Os atributos químicos fundamentais avaliados para cada área em cada profundidade encontram-se nas tabelas 5 e 6 e, a partir destes, os demais atributos foram calculados e estão apresentados nas tabelas 7 e 8.

Na camada 0-20 cm de profundidade não houve diferença entre os tratamentos, na área sob pousio para os seguintes atributos: pH, MOS, K, Al, H+Al, B, Cu, Fe, Mn e Zn. Nesta mesma profundidade, para a área sob cultivo anual também não foram constatadas diferenças entre os tratamentos para esses mesmos atributos, exceto para o Fe, Zn e Mn. As concentrações de Fe e de Zn foram superiores no tratamento controle comparado aos demais tratamentos que receberam as doses de Agrossilício e AgroSiCa. Para o Mn, constata-se maior concentração nos tratamentos que receberam as doses de Agrossilício comparado aos demais tratamentos.

Na camada 20-40 cm de profundidade houve diferença apenas para o K na área sob pousio e para o Fe e Zn na área sob cultivo anual de soja. A concentração desses elementos também foi maior no controle comparada aos demais tratamentos que receberam aplicação de Agrossilício e AgroSiCa.

Com relação aos atributos calculados para a camada de 0-20 cm (Tabela 7) não foram constatadas diferenças na “CTC”, “m”, nas relações Ca/K, Mg/K e nem na porcentagem de K em relação a CTC (K/CTC) para a área sob pousio e nem para a área sob cultivo anual. O mesmo não ocorreu com “V”, a qual apresentou maior valor para o tratamento controle na área sob pousio e não diferiu entre os tratamentos na área sob cultivo anual. Observa-se um pequeno aumento na relação Ca/Mg no tratamento que recebeu AgroSiCa na camada de 0-20 cm, tanto na área sob pousio (AgroSiCa 500 kg ha⁻¹) quanto na área sob cultivo anual (AgroSiCa 500 e 1000 kg ha⁻¹). Embora tenha sido constatado esse incremento na relação Ca/Mg, não se observa incremento na saturação de Ca no complexo de troca (Ca/CTC). A relação Ca/CTC e Mg/CTC foi maior para o controle comparado aos demais tratamentos na área sob pousio e não diferiu entre os tratamentos na área sob cultivo anual de soja.

TABELA 5. Atributos químicos na camada de 0 a 20 cm da área sob pousio e sob cultivo anual de soja após a implantação do primeiro ciclo de cultivo (safra 2015/2016)

Produto	Dose	pH	MOS	K	Al	H + Al	B	Cu	Fe	Mn	Zn
	kg ha ⁻¹	H ₂ O	dag dm ⁻³	mg dm ⁻³	-----	cmol _c dm ⁻³ -----	-----	-----	mg dm ⁻³ -----	-----	-----
Área sob pousio (0 a 20 cm)											
Controle	0	5,33 (0,21)	3,55 (0,52)	60,50 (15,02)	0,00 (0,00)	4,00 (0,59)	0,30 (0,00)	0,80 (0,12)	78,80 (28,84)	7,00 (2,68)	1,13 (0,43)
AgroSiCa	500	4,98 (0,19)	3,50 (0,75)	48,45 (13,47)	0,03 (0,05)	5,10 (1,06)	0,25 (0,06)	0,88 (0,25)	92,73 (51,98)	4,20 (1,26)	0,90 (0,22)
AgroSiCa	1000	4,93 (0,13)	4,00 (0,62)	44,30 (10,84)	0,00 (0,00)	4,90 (0,67)	0,30 (0,08)	0,95 (0,19)	86,28 (44,74)	5,63 (4,09)	1,28 (0,57)
Agrossilício	400	4,98 (0,17)	3,90 (0,28)	39,25 (3,17)	0,00 (0,00)	4,58 (0,21)	0,20 (0,08)	0,85 (0,06)	76,75 (9,98)	3,30 (0,99)	0,78 (0,22)
Agrossilício	800	4,95 (0,10)	4,13 (0,05)	49,48 (6,98)	0,00 (0,00)	4,80 (0,29)	0,23 (0,05)	0,80 (0,00)	75,88 (12,73)	6,13 (2,40)	0,90 (0,37)
Área sob cultivo anual de soja (0 a 20 cm)											
Controle	0	4,90 (0,14)	3,78 (0,93)	42,60 (2,88)	0,03 (0,05)	5,55 (0,38)	0,10 (0,00)	1,10 (0,08)	138,18 (23,27) a	3,30 (0,29) b	2,98 (0,38) a
AgroSiCa	500	4,83 (0,26)	3,80 (0,26)	40,13 (5,58)	0,08 (0,05)	5,55 (0,44)	0,10 (0,00)	0,98 (0,05)	39,60 (5,57) b	3,38 (0,46) b	0,88 (0,76) b
AgroSiCa	1000	4,93 (0,19)	3,98 (0,22)	44,95 (11,79)	0,05 (0,06)	5,70 (0,24)	0,10 (0,00)	0,98 (0,10)	43,00 (4,18) b	4,20 (0,72) b	0,50 (0,14) b
Agrossilício	400	4,80 (0,12)	3,78 (0,65)	44,93 (7,69)	0,10 (0,00)	6,05 (0,52)	0,10 (0,00)	1,00 (0,14)	50,48 (11,50) b	4,83 (1,50) a	0,48 (0,21) b
Agrossilício	800	5,18 (0,34)	3,85 (0,19)	50,13 (14,24)	0,03 (0,05)	5,05 (0,71)	0,10 (0,00)	0,95 (0,13)	41,68 (5,73) b	5,70 (1,22) a	0,88 (0,45) b

Atributos químicos: pH – pH em água (relação 1: 2,5); MO – matéria orgânica por colorimetria; K (potássio), Cu (cobre), Fe (ferro), Mn (manganês) e Zn (zinc) – extrator Mehlich 1; Al (alumínio) – extrator KCl 1 mol L⁻¹; H + Al (hidrogênio + alumínio) – extração pelo acetato de cálcio e titulação com NaOH e B (boro) – água quente (EMBRAPA, 2009). Letras nas colunas indicam diferença estatística significativa ao nível de 95% de significância pelo teste de Skott-Knott e sua ausência indica ausência diferença significativa pelo mesmo teste e nível de probabilidade. Números entre parêntesis indicam o desvio padrão da média calculados a partir de quatro repetições.

TABELA 6. Atributos químicos na camada de 20 a 40 cm da área sob pousio e sob cultivo anual de soja após a implantação do primeiro ciclo de cultivo (safra 2015/2016)

Produto	Dose	pH	MOS	K	Al	H + Al	B	Cu	Fe	Mn	Zn
	kg ha ⁻¹	H ₂ O	dag dm ⁻³	mg dm ⁻³		----- cmol _c dm ⁻³ -----			mg dm ⁻³		
Área sob pousio (20 a 40 cm)											
Controle	0	5,30 (0,20)	2,63 (0,86)	60,35 (16,01) a	0,00 (0,00)	3,75 (0,42)	0,23 (0,05)	0,78 (0,10)	51,18 (14,08)	4,63 (1,72)	1,28 (0,46)
AgroSiCa	500	4,78 (0,34)	3,55 (0,70)	39,95 (14,22) b	0,00 (0,00)	4,68 (1,19)	0,18 (0,05)	0,70 (0,14)	60,15 (29,62)	2,85 (1,31)	0,68 (0,33)
AgroSiCa	1000	4,88 (0,10)	3,73 (0,61)	35,35 (9,39) b	0,00 (0,00)	4,68 (0,85)	0,20 (0,00)	0,83 (0,17)	58,00 (29,82)	3,53 (1,68)	1,25 (0,66)
Agrossilício	400	4,93 (0,17)	3,30 (0,16)	29,78 (1,69) b	0,00 (0,00)	4,00 (0,62)	0,15 (0,06)	0,75 (0,24)	43,68 (8,20)	3,30 (1,56)	0,55 (0,19)
Agrossilício	800	4,93 (0,22)	3,30 (0,58)	39,68 (4,57) b	0,00 (0,00)	4,50 (0,59)	0,18 (0,05)	0,73 (0,05)	46,48 (9,90)	4,73 (2,79)	0,73 (0,33)
Área sob cultivo anual de soja (20 a 40 cm)											
Controle	0	4,90 (0,08)	3,80 (0,12)	41,73 (5,35)	0,00 (0,00)	4,90 (0,24)	0,10 (0,00)	0,98 (0,10)	103,25 (9,74) a	2,80 (0,39)	2,55 (0,31) a
AgroSiCa	500	4,90 (0,24)	3,23 (0,22)	36,78 (6,58)	0,03 (0,05)	4,73 (0,15)	0,10 (0,00)	0,98 (0,13)	34,30 (3,38) b	2,50 (0,57)	0,55 (0,45) b
AgroSiCa	1000	5,00 (0,16)	3,20 (0,71)	39,40 (7,33)	0,08 (0,05)	5,15 (0,17)	0,10 (0,00)	0,93 (0,13)	31,73 (3,28) b	3,20 (1,49)	0,35 (0,31) b
Agrossilício	400	4,85 (0,13)	3,90 (0,28)	49,90 (9,70)	0,10 (0,00)	5,58 (0,88)	0,10 (0,00)	0,93 (0,05)	39,28 (6,47) b	4,45 (1,16)	0,75 (0,48) b
Agrossilício	800	5,15 (0,31)	3,63 (0,71)	40,95 (10,86)	0,03 (0,05)	4,75 (0,52)	0,10 (0,00)	0,95 (0,19)	33,78 (8,64) b	4,33 (2,38)	0,73 (0,74) b

Atributos químicos: pH – pH em água (relação 1: 2,5); MO – matéria orgânica por colorimetria; K (potássio), Cu (cobre), Fe (ferro), Mn (manganês) e Zn (zinc) – extrator Mehlich 1; Al (alumínio) – extrator KCl 1 mol L⁻¹; H + Al (hidrogênio + alumínio) – extração pelo acetato de cálcio e titulação com NaOH e B (boro) – água quente (EMBRAPA, 2009). Letras nas colunas indicam diferença estatística significativa ao nível de 95% de significância pelo teste de Skott-Knott e sua ausência indica ausência diferença significativa pelo mesmo teste e nível de probabilidade. Números entre parêntesis indicam o desvio padrão da média calculados a partir de quatro repetições.

TABELA 7. Atributos químicos calculados dos atributos fundamentais da camada de 0 a 20 cm da área sob pousio e sob cultivo anual de soja após a implantação do primeiro ciclo de cultivo (safra 2015/2016)

Produto	Dose	CTC	V	m	Ca/Mg	Ca/K	Mg/K	Ca/CTC	Mg/CTC	K/CTC	H+Al/CTC
		kg ha ⁻¹	cmol _c dm ⁻³					%			
Área sob pousio (0 a 20 cm)											
Controle	0	8,38 (1,01)	52,36 (2,34) a	0,00 (0,00)	1,03 (0,10) b	14,42 (3,23)	13,87 (2,55)	25,65 (1,77) a	24,85 (1,33) a	1,86 (0,50)	47,64 (2,34) b
AgroSiCa	500	7,88 (1,68)	35,00 (6,22) b	1,00 (2,00)	1,20 (0,08) a	12,40 (4,54)	10,43 (4,14)	18,25 (3,30) b	15,25 (3,20) b	1,50 (0,58)	65,00 (6,16) a
AgroSiCa	1000	7,78 (1,30)	36,00 (11,05) b	0,00 (0,00)	1,15 (0,10) b	13,45 (5,51)	11,93 (5,69)	18,75 (5,80) b	16,25 (6,13) b	1,25 (0,50)	63,75 (11,90) a
Agrossilicio	400	7,18 (0,56)	35,50 (7,23) b	0,00 (0,00)	0,95 (0,10) b	12,45 (3,94)	12,95 (4,51)	16,75 (3,50) b	17,75 (3,86) b	1,50 (0,58)	64,00 (6,68) a
Agrossilicio	800	7,50 (0,32)	36,25 (4,65) b	0,00 (0,00)	1,05 (0,10) b	10,63 (2,42)	10,28 (2,76)	17,50 (2,08) b	16,75 (2,75) b	1,75 (0,50)	64,00 (4,55) a
Área sob cultivo anual de soja (0 a 20 cm)											
Controle	0	8,41 (0,48)	33,88 (5,28)	0,73 (1,47)	1,68 (0,17) b	16,02 (4,39)	9,52 (2,19)	20,41 (3,78)	12,17 (1,83)	1,30 (0,13)	66,12 (5,28)
AgroSiCa	500	8,00 (0,76)	30,00 (7,87)	3,00 (2,16)	2,18 (0,29) a	15,60 (6,24)	7,38 (3,42)	19,75 (5,12)	9,00 (2,83)	1,25 (0,50)	70,00 (7,75)
AgroSiCa	1000	8,63 (0,34)	34,00 (5,29)	2,00 (2,31)	2,23 (0,30) a	18,13 (7,54)	8,18 (3,30)	22,00 (3,74)	10,00 (2,31)	1,25 (0,50)	66,75 (5,38)
Agrossilicio	400	8,63 (1,01)	29,50 (5,26)	4,00 (0,82)	1,90 (0,14) b	14,90 (6,74)	7,80 (3,80)	18,25 (3,40)	9,75 (2,36)	1,25 (0,50)	70,75 (5,44)
Agrossilicio	800	8,33 (0,40)	39,25 (10,72)	1,25 (2,50)	1,93 (0,22) b	17,68 (8,24)	9,58 (5,15)	24,25 (6,85)	13,25 (4,79)	1,25 (0,50)	61,25 (11,24)

Atributos químicos: CTC (capacidade de troca catiônica a pH 7,0); V (índice de saturação de bases); m (índice de saturação de alumínio); relação cálcio(Ca)/magnésio(Mg); relação cálcio(Ca)/potássio(K); relação magnésio(Mg)/potássio(K); relação cálcio(Ca)/CTC; relação magnésio(Mg)/CTC; relação potássio(K)/CTC e relação hidrogênio (H) + alumínio (Al)/CTC (EMBRAPA, 2009). Letras nas colunas indicam diferença estatística significativa ao nível de 95% de significância pelo teste de Skott-Knott e sua ausência indica ausência significativa pelo mesmo teste e nível de probabilidade. Números entre parêntesis indicam o desvio padrão da média calculados a partir de quatro repetições.

TABELA 8. Atributos químicos calculados dos atributos fundamentais da camada de 20 a 40 cm da área sob pousio e sob cultivo anual de soja após a implantação do primeiro ciclo de cultivo (safra 2015/2016)

Produto	Dose	CTC	V	m	Ca/Mg	Ca/K	Mg/K	Ca/CTC	Mg/CTC	K/CTC	H+Al/CTC
	kg ha ⁻¹	cmol _c dm ⁻³					%				
Área sob pousio (20 a 40 cm)											
Controle	0	6,58 (0,82)	42,38 (9,59) a	0,00 (0,00)	1,10 (0,12)	9,08 (2,13)	8,28 (1,61)	20,88 (5,07)	19,17 (4,61) a	2,33 (0,46)	57,62 (9,59) b
AgroSiCa	500	6,55 (1,50)	29,00 (6,48) b	0,00 (0,00)	1,40 (0,08)	10,70 (1,97)	7,70 (1,62)	16,00 (3,92)	11,25 (2,75) b	1,75 (0,50)	71,00 (7,07) a
AgroSiCa	1000	6,73 (1,44)	30,00 (7,07) b	0,00 (0,00)	1,45 (0,17)	12,90 (4,20)	8,83 (3,07)	16,75 (3,86)	11,75 (3,30) b	1,25 (0,50)	70,25 (6,65) a
Agrossilicio	400	5,55 (0,85)	27,75 (7,97) b	0,00 (0,00)	1,30 (0,23)	10,28 (3,31)	8,23 (3,91)	14,50 (3,70)	11,50 (4,43) b	1,25 (0,50)	72,75 (7,93) a
Agrossilicio	800	6,30 (0,37)	29,00 (6,48) b	0,00 (0,00)	1,33 (0,17)	9,60 (2,37)	7,10 (1,31)	15,75 (3,77)	11,75 (2,63) b	1,75 (0,50)	70,75 (6,34) a
Área sob cultivo anual de soja (20 a 40 cm)											
Controle	0	6,68 (0,45)	26,48 (5,16)	0,00 (0,00) b	2,16 (0,56)	10,75 (3,25)	5,29 (2,24)	16,72 (2,97)	8,16 (2,55)	1,60 (0,20)	73,52 (5,16)
AgroSiCa	500	6,60 (0,42)	28,00 (6,22)	1,75 (3,50) b	2,60 (0,29)	13,75 (4,31)	5,35 (2,21)	19,00 (3,65)	7,50 (2,38)	1,25 (0,50)	72,25 (5,85)
AgroSiCa	1000	7,40 (0,82)	29,75 (6,24)	3,25 (2,50) a	2,70 (0,58)	15,38 (3,18)	5,93 (1,93)	20,75 (4,27)	8,00 (2,71)	1,25 (0,50)	70,00 (6,48)
Agrossilicio	400	7,80 (0,82)	28,75 (4,50)	4,50 (0,58) a	2,08 (0,13)	11,58 (1,95)	5,55 (0,58)	18,75 (2,87)	9,00 (0,82)	1,75 (0,50)	70,50 (3,70)
Agrossilicio	800	7,38 (1,28)	34,75 (10,28)	1,50 (3,00) b	2,10 (0,34)	15,58 (3,06)	7,68 (2,67)	22,00 (6,16)	11,00 (4,55)	1,25 (0,50)	65,75 (10,66)

Atributos químicos: CTC (capacidade de troca catiônica a pH 7,0); V (índice de saturação de bases); m (índice de saturação de alumínio); relação cálcio(Ca)/magnésio(Mg); relação cálcio(Ca)/potássio(K); relação magnésio(Mg)/potássio(K); relação cálcio(Ca)/CTC; relação magnésio(Mg)/CTC; relação potássio(K)/CTC e relação hidrogênio (H) + alumínio (Al)/CTC (EMBRAPA, 2009). Letras nas colunas indicam diferença estatística significativa ao nível de 95% de significância pelo teste de Skott-Knott e sua ausência indica ausência de diferença significativa pelo mesmo teste e nível de probabilidade. Números entre parêntesis indicam o desvio padrão da média calculados a partir de quatro repetições.

As concentrações de Si no solo foram semelhantes entre os produtos e as doses de AgroSiCa 500 e 1000 kg ha⁻¹ e de Agrossilício 400 e 800 kg ha⁻¹, nas camadas de 0 a 20 e de 20 a 40 cm (Figura 2).

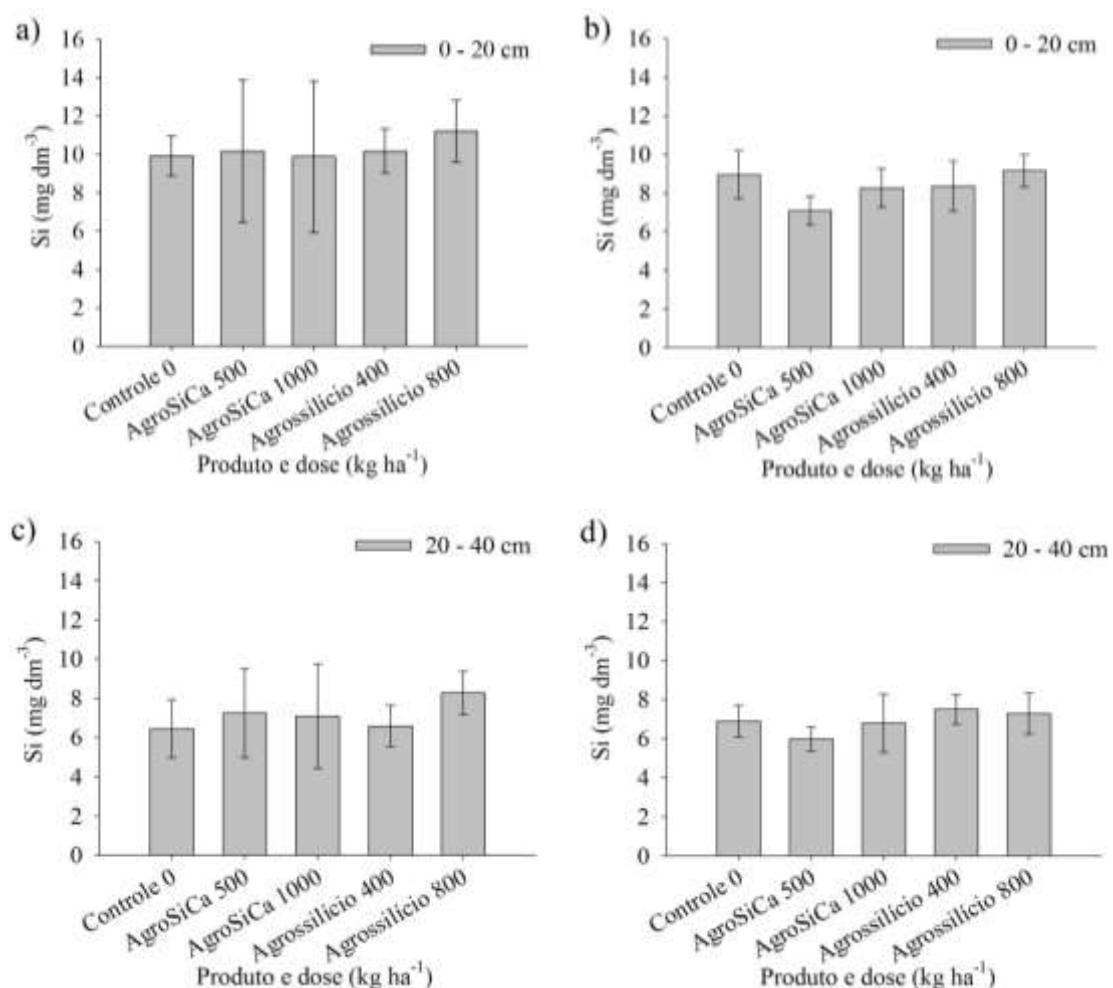
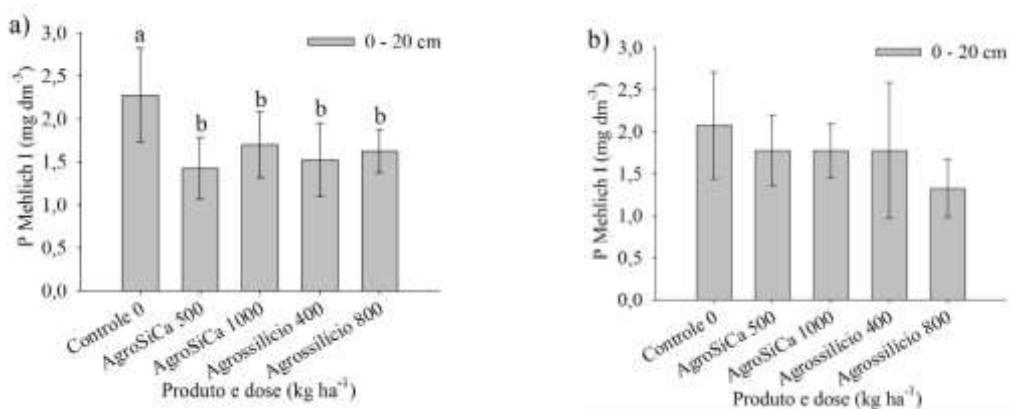


FIGURA 2. Concentração de silício (Si, mg kg⁻¹) na cama de 0 a 20 cm (a) e de 20 a 40 cm (c) de profundidade do solo na área de soja cultivada sob pousio e na cama de 0 a 20 cm (b) e de 20 a 40 cm (d) de profundidade do solo na área sob cultivo anual de soja (safra 2015/2016). Colunas representam as médias e suas respectivas barras o desvio padrão da média. Ausência de letras indica que não houve diferença significativa pelo teste de Skott-Knott com 95% de probabilidade. Coeficientes de variação iguais a: 20,85; 18,45; 11,95 e 12,38 % respectivamente para (a), (c), (b) e (d).

As concentrações de P determinadas no extrator Mehlich I na área sob pousio foram superiores no tratamento controle comparados aos outros tratamentos que receberam aplicações de AgroSiCa 500 e 1000 kg ha⁻¹ e de Agrossilício 400 e 800 kg ha⁻¹. Esse comportamento foi constatado tanto na camada de 0-20 cm quanto na camada de 20-40 cm de profundidade (Figura 3). Já na área sob cultivo anual as concentrações de P disponível foram semelhantes entre os tratamentos nas duas profundidades

amostradas. Comparando-se os resultados de P disponível com os valores de pH, observa-se que o valor de pH do controle para a área sob pousio (5,3) foi maior em 0,42 unidades em relação a média dos outros tratamentos (4,88). Embora o pH do controle não tenha se diferenciado dos outros tratamentos, seu maior valor pode contribuir em parte na maior disponibilidade de P evidenciada pela maior concentração extraída pelo Mehlich 1.

Avaliações realizadas em experimentos em vaso que receberam diferente doses de P (0, 50 e 150 mg dm⁻³ de P) e, posteriormente, aplicação de corretivos, tais como, calcário dolomítico e fonte silicatadas (escória de aciaria, escória forno de panela e wollastonita), constataram efeito positivo do Si em aumentar o teor de P disponível no solo (SADIM et al., 2014). Esses autores observaram comportamentos semelhantes quanto aos extratores Mehlich 1 e resina utilizados para avaliação do P disponível. Embora não se tenha avaliado o P resina, pelos valores medidos pelo P Mehlich 1 não foram constatadas diferenças nos valores de P disponível entre os tratamentos nos quais se aplicaram diferentes fontes de Si (AgroSiCa e Agrossilício) em diferentes doses.



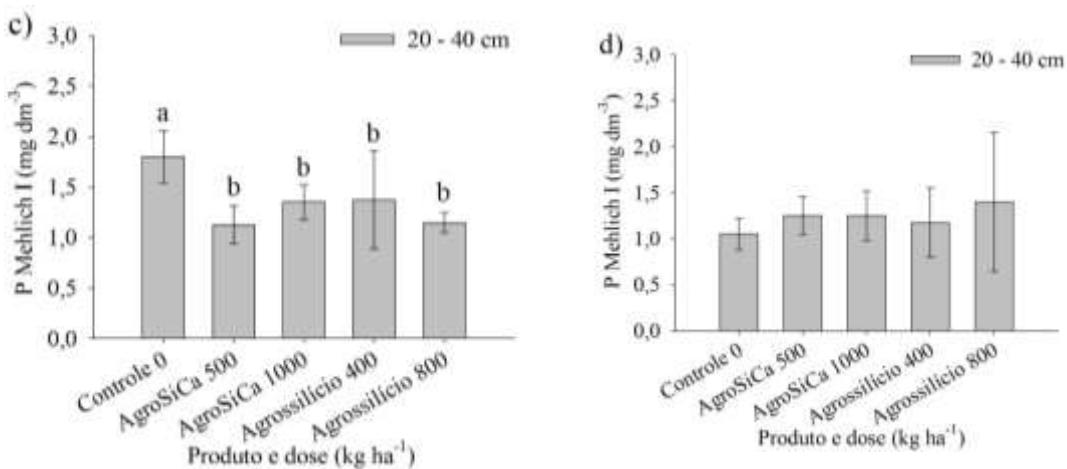


FIGURA 3. Concentração de fósforo (P) Mehlich 1 (mg dm^{-3}) na cama de 0 a 20 cm (a) e de 20 a 40 cm (c) de profundidade do solo na área de soja cultivada sob pousio e na cama de 0 a 20 cm (b) e de 20 a 40 cm (d) de profundidade do solo na área sob cultivo anual de soja (safra 2015/2016). Colunas representam as médias e suas respectivas barras o desvio padrão da média. Letras indicam diferença estatística significativa ao nível de 95% de significância pelo teste de Skott-Knott e sua ausência indica que não houve diferença significativa pelo mesmo teste e nível de probabilidade. Coeficientes de variação iguais a: 20,26; 17,64; 30,14 e 33,49 % respectivamente para (a), (c), (b) e (d).

As concentrações de P remanescente não diferiram entre os produtos e as doses de AgroSiCa 500 e 1000 kg ha^{-1} e de Agrossilício 400 e 800 kg ha^{-1} na superfície (0-20 cm) e subsuperfície (20-40 cm) para a área sob pousio (Figura 4). Na área sob cultivo anual de soja, o valor de P remanescente foi maior no tratamento controle comparado aos tratamentos que receberam os produtos e as doses de AgroSiCa 500 e 1000 kg ha^{-1} e de Agrossilício 400 e 800 kg ha^{-1} na profundidade de 0-20 cm. Comportamento semelhante à área sob pousio foi exibido para a área sob cultivo anual de soja na camada 20-40 cm de profundidade, a qual também não apresentou diferença no valor de P remanescente entre os tratamentos. Esse maior valor de P remanescente no tratamento controle da área cultivada na camada de 0-20 cm pode estar associado ao maior valor de pH do solo, contribuindo com aumento na densidade de cargas negativas desfavorecendo a retenção de P pelo solo e, consequente, contribuindo para maior quantidade de P remanescente na solução de equilíbrio composta por CaCl_2 0,01 mol L^{-1} .

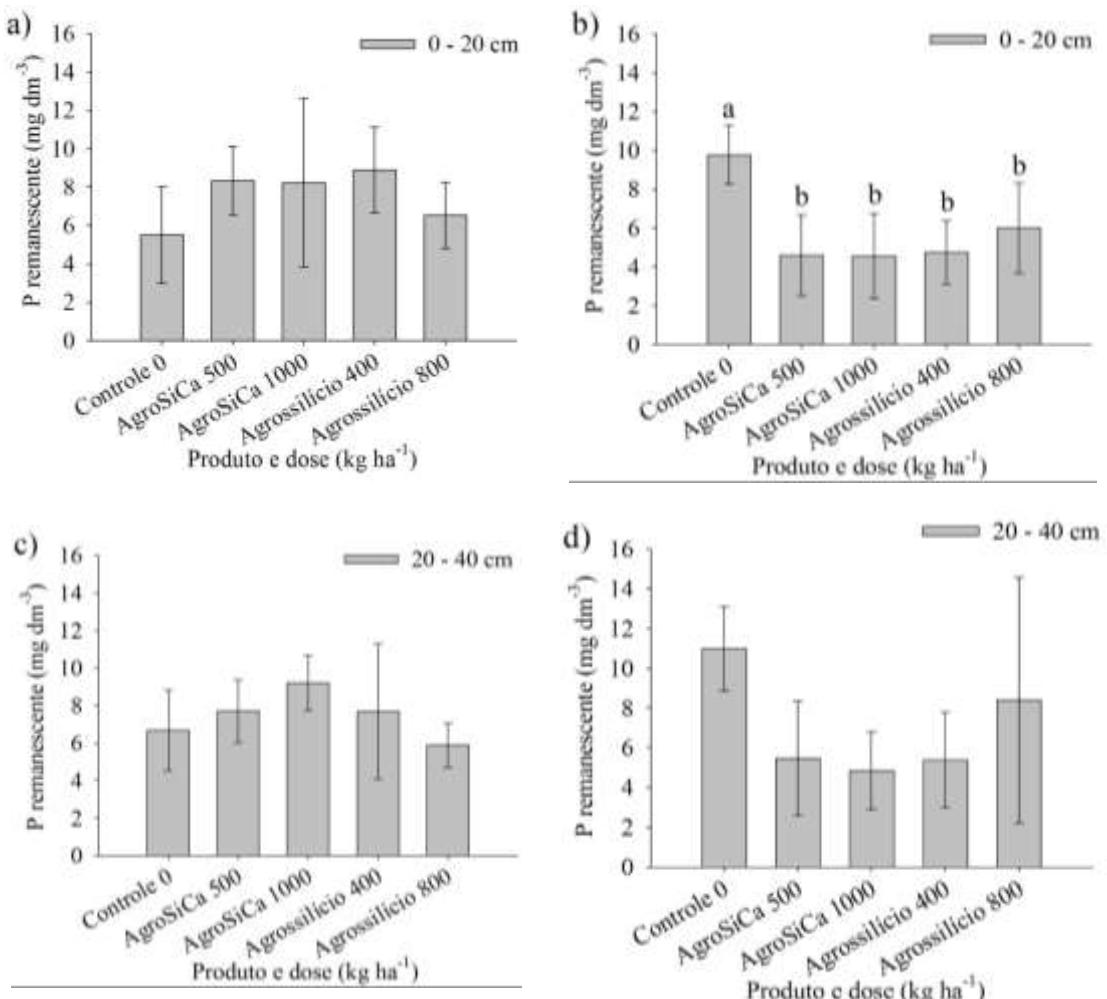


FIGURA 4. Concentração de fósforo (P) remanescente (mg dm^{-3}) na cama de 0 a 20 cm (a) e de 20 a 40 cm (c) de profundidade do solo na área de soja cultivada sob pousio e na cama de 0 a 20 cm (b) e de 20 a 40 cm (d) de profundidade do solo na área sob cultivo anual de soja (safra 2015/2016). Colunas representam as médias e suas respectivas barras o desvio padrão da média. Letras indicam diferença estatística significativa ao nível de 95% de significância pelo teste de Skott-Knott e sua ausência indica que não houve diferença significativa pelo mesmo teste e nível de probabilidade. Coeficientes de variação iguais a: 33,49; 27,15; 27,87 e 47,37 % respectivamente para (a), (c), (b) e (d).

As concentrações de S não diferiram entre os produtos e as doses de AgroSiCa 500 e 1000 kg ha^{-1} e de Agrossilício 400 e 800 kg ha^{-1} na superfície e subsuperfície tanto na área sob cultivo anual de soja quanto na área em pousio na camada 0-20 cm de profundidade (Figura 5). Apenas para a área sob pousio na camada 20-40 cm de profundidade houve diferença nas concentrações de S entre o tratamento controle e os tratamentos que receberam aporte de Si via os produtos AgroSiCa e Agrossilício nas doses de 500 e 1000 kg ha^{-1} e 400 e 800 kg ha^{-1} , respectivamente. Nessa área e profundidade, as maiores concentrações de enxofre entre os tratamentos foi a seguinte:

tratamento controle > Agrossilício 800 kg ha⁻¹ > AgroSiCa 500 kg ha⁻¹ > Agrossilício 400 kg ha⁻¹ = AgroSiCa 1000 kg ha⁻¹.

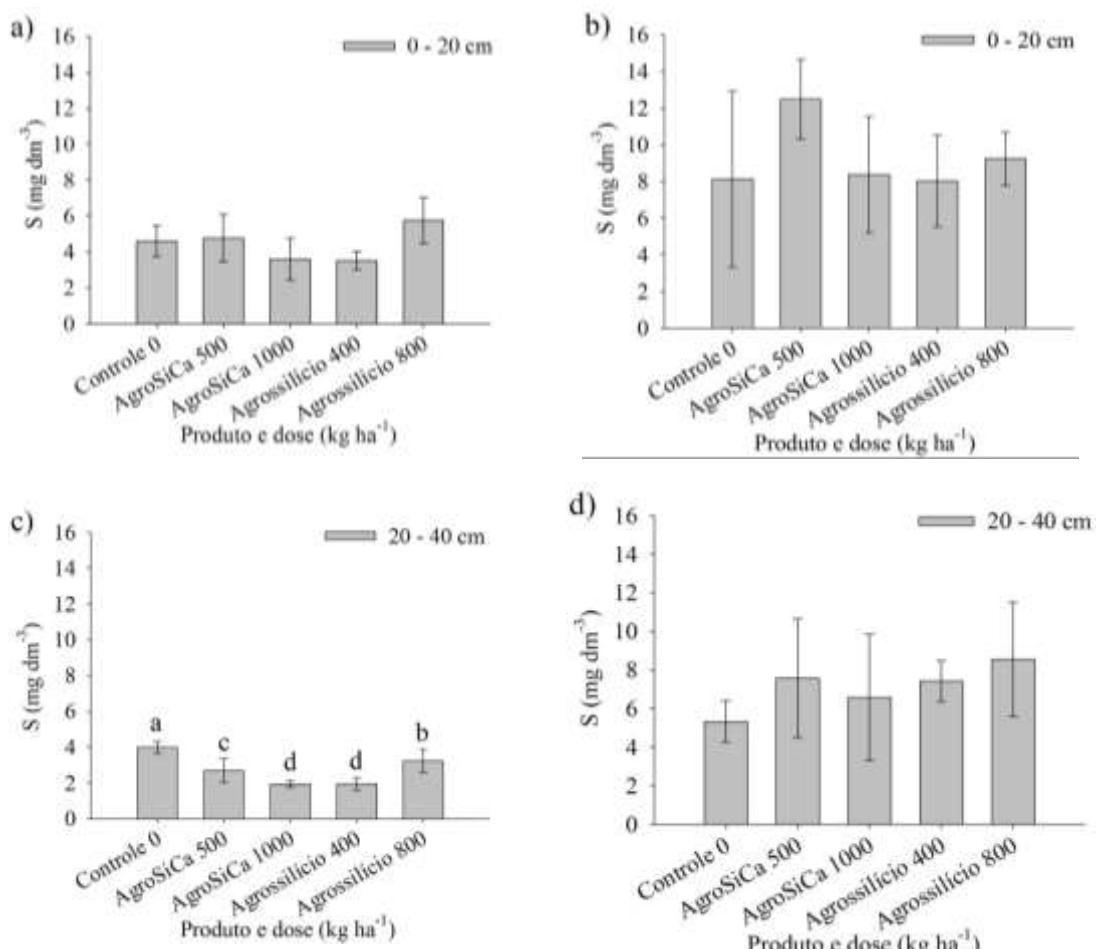


FIGURA 5. Concentração de enxofre (S, mg dm⁻³) na cama de 0 a 20 cm (a) e de 20 a 40 cm (c) de profundidade do solo na área de soja cultivada sob pousio e na cama de 0 a 20 cm (b) e de 20 a 40 cm (d) de profundidade do solo na área sob cultivo anual de soja (safra 2015/2016). Colunas representam as médias e suas respectivas barras o desvio padrão da média. Letras indicam diferença estatística significativa ao nível de 95% de significância pelo teste de Skott-Knott e sua ausência indica que não houve diferença significativa pelo mesmo teste e nível de probabilidade. Coeficientes de variação iguais a: 25,69; 16,77; 31,78 e 30,94 % respectivamente para (a), (c), (b) e (d).

A concentração de Ca²⁺ na superfície (0 a 20 cm) referente à área sob pousio no tratamento controle foi superior aos tratamentos que receberam os produtos e as doses

de AgroSiCa 500 e 1000 kg ha⁻¹ e de Agrossilício 400 e 800 kg ha⁻¹, as quais não diferiram entre si (Figura 6). Com relação à área sob pousio na camada de 20 a 40 cm de profundidade e na área sob cultivo anual de soja nas camadas de 0 a 20 e de 20 a 40 cm, as concentrações de Ca²⁺ não diferiram entre os produtos e as doses de AgroSiCa 500 e 1000 kg ha⁻¹ e de Agrossilício 400 e 800 kg ha⁻¹. A falta de diferenciação entre os tratamentos com relação ao incremento no teor de Ca²⁺ na camada superficial da área sob cultivo anual de soja, o qual inicialmente era de 1,8 cmol_c dm⁻³, pode decorrer do fato do elemento se encontrar com valores bem elevados em relação a áreas sob pousio, o qual inicialmente era de 0,8 cmol_c dm⁻³, conforme pode-se comprovar pela análise de solo realizada antes da implantação do experimento (Tabela 2). Visto que o Ca²⁺ é pouco móvel no solo, sua possibilidade de movimentação e incremento na subsuperfície é desprezível, uma vez que não se aplicou gesso agrícola ou quantidade de sulfato que possibilitasse sua movimentação no perfil.

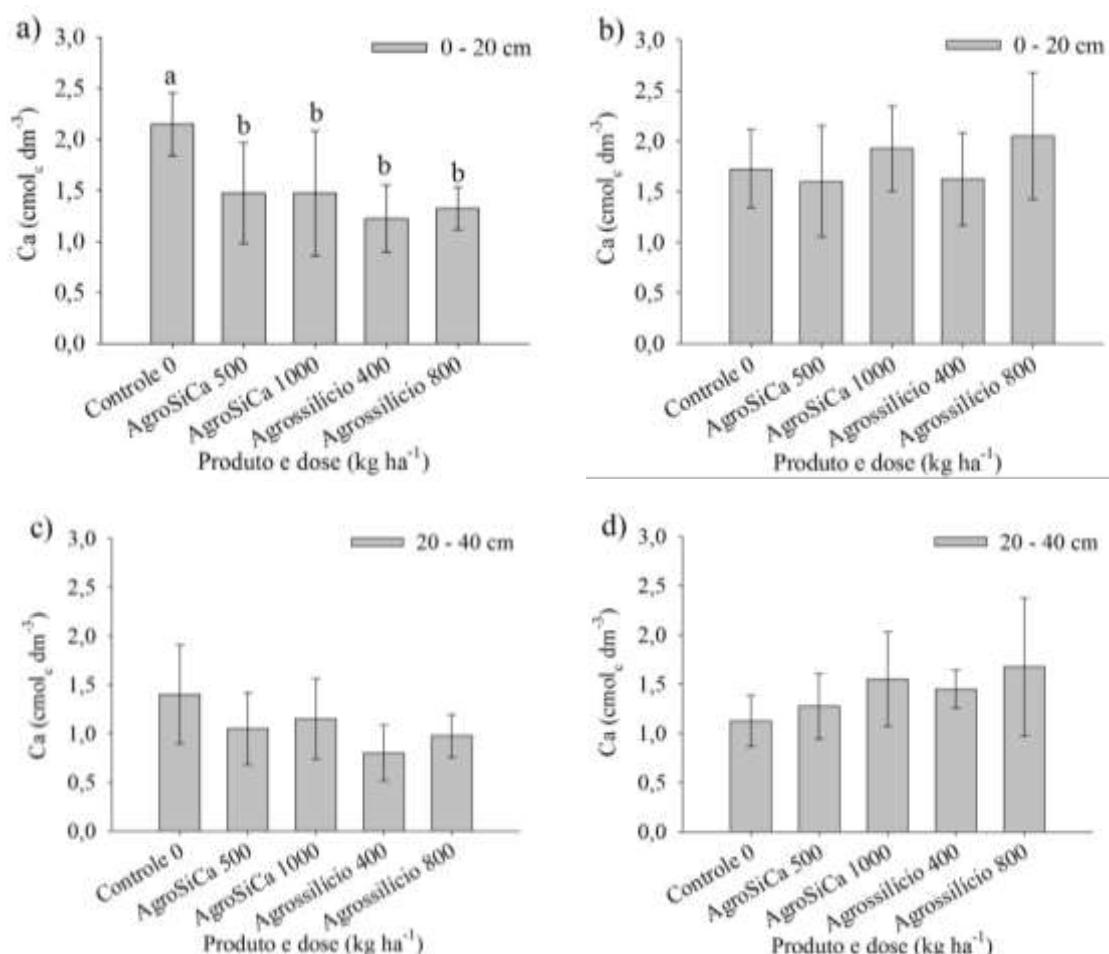
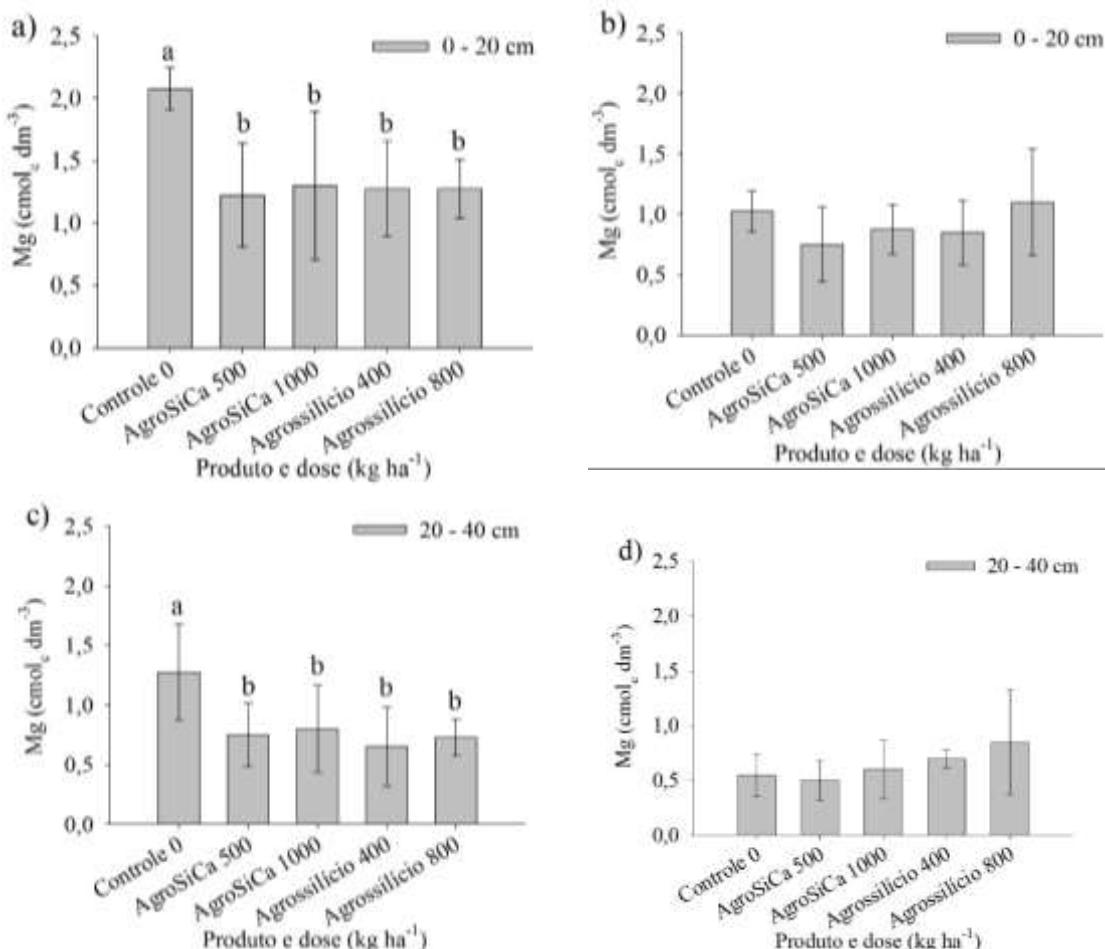


FIGURA 6. Concentração de cálcio (Ca, cmol_c dm⁻³) na cama de 0 a 20 cm (a) e de 20 a 40 cm (c) de profundidade do solo na área de soja cultivada sob pousio e na cama de 0 a 20 cm (b) e de 20 a 40 cm (d) de profundidade do solo na área sob cultivo anual de

soja (safra 2015/2016). Colunas representam as médias e suas respectivas barras o desvio padrão da média. Ausência de letras indica que não houve diferença significativa pelo teste de Skott-Knott com 95% de probabilidade. Coeficientes de variação iguais a: 23,67; 24,82; 17,44 e 25,52 % respectivamente para (a), (c), (b) e (d).

A concentração de Mg na área sob pousio foi superior quando comparada a área sob cultivo anual de soja (Figura 7). Semelhante ao comportamento do P-Mehlich I, a concentração de Mg tanto na superfície (0 a 20 cm) quanto em subsuperfície na área sob pousio, foi superior para o tratamento controle quando comparado aos tratamentos que receberam os produtos e as doses de AgroSiCa 500 e 1000 kg ha⁻¹ e de Agrossilício 400 e 800 kg ha⁻¹, as quais não diferiram entre si. Na área sob cultivo anual de soja, tanto para a camada 0 a 20 cm quanto para a camada de 20 a 40 cm de profundidade, as concentrações de Mg não diferiram entre o tratamento controle e os tratamentos que receberam Si e entre as doses de AgroSiCa 500 e 1000 kg ha⁻¹ e de Agrossilício 400 e 800 kg ha⁻¹.



de 0 a 20 cm (b) e de 20 a 40 cm (d) de profundidade do solo na área sob cultivo anual de soja (safra 2015/2016). Colunas representam as médias e suas respectivas barras o desvio padrão da média. Letras indicam diferença estatística significativa ao nível de 95% de significância pelo teste de Skott-Knott e sua ausência indica que não houve diferença significativa pelo mesmo teste e nível de probabilidade. Coeficientes de variação iguais a: 24,56; 27,56; 21,81 e 42,12 % respectivamente para (a), (c), (b) e (d).

3.1.2 Teores foliares de nutrientes e silício

A concentração de N nas folhas de soja não diferiu entre os tratamentos na área sob pousio quando se utilizaram os produtos AgroSiCa nas doses 500 e 1000 kg ha⁻¹ e de Agrossilício nas doses 400 e 800 kg ha⁻¹. A média geral da concentração de N na folha para todos os tratamentos dessa área foi igual 44,13 g kg⁻¹. Na área sob cultivo anual de soja, a concentração de N nas folhas foi maior no controle (51,28 g kg⁻¹), seguido do tratamento no qual se aplicou AgroSiCa 500 kg ha⁻¹ (44,60 g kg⁻¹). Os outros tratamentos nos quais se utilizaram AgroSiCa 1000 kg ha⁻¹ e de Agrossilício 400 e 800 kg ha⁻¹ apresentaram as menores concentrações de N nas folhas e não deferiram entre si. Para esses últimos tratamentos descritos, a média geral da concentração de N na folha foi igual 42,78 g kg⁻¹.

Com relação a concentração de P nas folhas, tanto na área sob pousio quanto na área sobre cultivo anual de soja, não houve diferença entre o controle e os tratamentos nos quais se aplicaram os produtos e as doses de AgroSiCa 500 e 1000 kg ha⁻¹ e Agrossilício 400 e 800 kg ha⁻¹. A concentração média de P nas folhas da área sob pousio foi de 2,15 g kg⁻¹ e na área sob cultivo anual de soja igual a 2,40 g kg⁻¹.

A concentração de K nas folhas de soja cultivada na área sob pousio e na área sob cultivo anual de soja não diferiram entre os tratamentos: controle, AgroSiCa 500 e 1000 kg ha⁻¹ e Agrossilício 400 e 800 kg ha⁻¹. A concentração média de K nas folhas da área sob pousio foi de 19,39 g kg⁻¹ e na área sob cultivo anual de soja igual a 19,79 g kg⁻¹.

Com relação à concentração de Ca nas folhas de soja cultivada na área sob pousio, o tratamento controle apresentou maior concentração de Ca nas folhas (8,58 g kg⁻¹) comparado aos tratamentos nos quais se utilizaram AgroSiCa 500 e 1000 kg ha⁻¹ e Agrossilício 400 e 800 kg ha⁻¹ (7,44 g kg⁻¹). Na área sob cultivo anual de soja, as

concentrações de Ca nas folhas de soja não diferiram entre os tratamentos, apresentando valor médio igual a 7,09 g kg⁻¹.

TABELA 9. Concentrações de nutrientes e elemento essencial nas folhas de soja cultivadas sob pousio e sob cultivo anual de soja em função da aplicação de AgroSiCa nas doses de 500 e 1000 kg ha⁻¹ e de Agrossilício nas doses de 400 e 800 kg ha⁻¹ (safra 2015/2016)

Produto	Dose	N	P	K	Ca	Mg	S	B	Zn	Fe	Mn	Cu	Si
----- g kg ⁻¹ -----													
Área sob pousio													
Controle	0	45,90 (3,48)	2,55 (0,66)	21,18 (2,05)	8,58 (0,15) a	5,50 (0,00) a	2,33 (0,17)	49,00 (2,94)	28,50 (6,95)	140,50 (8,74) a	27,75 (3,69)	9,25 (1,89)	3,14 (0,19)
AgroSiCa	500	41,43 (1,81)	2,00 (0,14)	19,63 (1,02)	7,83 (0,54) b	4,60 (0,22) b	2,05 (0,06)	54,25 (2,99)	33,25 (1,50)	144,75 (8,77) a	31,50 (8,06)	10,75 (0,50)	2,97 (1,26)
AgroSiCa	1000	45,38 (1,20)	2,08 (0,13)	18,28 (0,68)	7,35 (0,19) b	4,68 (0,10) b	2,15 (0,10)	55,00 (5,10)	33,75 (6,13)	123,25 (2,06) b	30,00 (6,68)	11,25 (0,50)	3,52 (1,10)
Agrossilício	400	44,15 (1,67)	2,05 (0,48)	19,13 (0,92)	7,48 (0,46) b	4,70 (0,08) b	2,10 (0,23)	52,50 (1,00)	30,25 (2,06)	143,00 (10,10) a	28,25 (3,86)	11,00 (1,83)	2,55 (0,93)
Agrossilício	800	43,80 (0,99)	2,05 (0,17)	18,75 (1,87)	7,08 (0,67) b	4,75 (0,06) b	2,08 (0,15)	52,25 (0,96)	30,25 (2,99)	139,25 (13,18) a	25,50 (3,11)	10,75 (0,50)	2,58 (0,34)
Área sob cultivo anual de soja													
Controle	0	51,28 (4,42) a	2,73 (0,17)	19,50 (1,02)	6,55 (0,50)	4,60 (0,08) a	2,45 (0,06)	49,00 (3,16)	35,00 (3,37) a	150,00 (15,60) a	31,75 (3,20) a	11,25 (0,96) a	1,69 (0,23)
AgroSiCa	500	46,60 (2,42) b	2,40 (0,29)	20,50 (1,40)	7,23 (0,48)	3,90 (0,24) b	2,23 (0,10)	47,75 (1,71)	32,25 (2,36) a	134,00 (6,38) b	28,50 (3,42) a	9,75 (1,26) a	1,74 (0,40)
AgroSiCa	1000	43,80 (1,71) c	2,18 (0,05)	17,53 (1,08)	6,98 (0,34)	4,23 (0,10) b	2,23 (0,05)	46,50 (2,65)	27,50 (1,29) b	131,25 (10,24) b	23,50 (4,43) b	9,25 (0,50) b	1,80 (0,59)
Agrossilício	400	43,48 (2,29) c	2,38 (0,39)	20,90 (2,01)	7,15 (0,89)	4,35 (0,59) b	2,35 (0,30)	46,00 (1,41)	33,25 (3,10) a	152,00 (15,53) a	29,00 (2,16) a	8,50 (0,58) b	2,13 (0,87)
Agrossilício	800	41,05 (2,63) c	2,33 (0,24)	20,50 (1,76)	7,55 (0,66)	4,90 (0,33) a	2,55 (0,21)	45,25 (2,50)	37,00 (4,24) a	165,00 (20,93) a	31,00 (2,58) a	7,75 (1,26) b	2,08 (0,18)

N – Método Kjeldahl; fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg), enxofre (S), boro (B), zinco (Zn), ferro (Fe), manganês (Mn), cobre (Cu) - Digestão nitro-perclórica (EMBRAPA, 2009); silício (Si) - digestão alcalina e dosagem pelo método colorimétrico (KORNDÖRFER et al., 2004). Letras nas colunas indicam diferença estatística significativa ao nível de 95% de significância pelo teste de Skott-Knott e sua ausência indica ausência diferença significativa pelo mesmo teste e nível de probabilidade. Números entre parêntesis indicam o desvio padrão da média calculados a partir de quatro repetições.

Com relação à concentração de Mg nas folhas de soja cultivada na área sob pousio, o tratamento controle ($5,50 \text{ g kg}^{-1}$) foi diferente e maior comparado aos tratamentos nos quais se utilizaram AgroSiCa 500 e 1000 kg ha^{-1} e Agrossilício 400 e 800 kg ha^{-1} ($4,68 \text{ g kg}^{-1}$). Na área sob cultivo anual de soja, os tratamentos controle e Agrossilício 800 kg ha^{-1} foram iguais ($4,75 \text{ g kg}^{-1}$) e apresentaram as maiores concentrações de Mg nas folhas quando comparadas aos tratamentos AgroSiCa 500 e 1000 kg ha^{-1} e Agrossilício 400 kg ha^{-1} ($4,19 \text{ g kg}^{-1}$).

A concentração de S e B nas folhas de soja cultivada na área sob pousio e na área sob cultivo anual de soja não diferiram entre os tratamentos. A concentração média de S na área sob pousio foi igual a $2,14 \text{ g kg}^{-1}$ e na área sob cultivo anual de soja igual a $2,36 \text{ g kg}^{-1}$. Com relação ao B, sua concentração média na área sob cultivo anual de soja foi igual a $52,60 \text{ mg kg}^{-1}$ e na área sob cultivo anual de soja foi igual a $46,90 \text{ mg kg}^{-1}$.

A concentração de Zn nas folhas de soja cultivada na área sob pousio não diferiu entre o controle e os tratamentos nos quais aplicaram-se os produtos e as doses de AgroSiCa 500 e 1000 kg ha^{-1} e Agrossilício 400 e 800 kg ha^{-1} , com média de todos os tratamentos igual a $31,20 \text{ mg kg}^{-1}$. Na área sob cultivo anual de soja, todos os tratamentos foram semelhantes entre si ($34,38 \text{ mg kg}^{-1}$), exceto aquele que recebeu o produto AgroSiCa na dose de 1000 kg ha^{-1} , o qual aportou às folhas a menor concentração do elemento ($27,5 \text{ mg kg}^{-1}$).

A concentração de Fe nas folhas de soja cultivada na área sob pousio não diferiu entre o controle e os tratamentos que receberam AgroSiCa 500 kg ha^{-1} e Agrossilício 400 e 800 kg ha^{-1} ($141,88 \text{ mg kg}^{-1}$), mas apresentaram valor maior comparado ao tratamento AgroSiCa 1000 kg ha^{-1} ($123,25 \text{ mg kg}^{-1}$). Na área sob cultivo anual de soja, os tratamentos AgroSiCa 500 e 1000 kg ha^{-1} apresentaram as menores concentração de Fe nas folhas ($132,63 \text{ mg kg}^{-1}$) comparadas aos tratamentos Controle e Agrossilício 400 e 800 kg ha^{-1} ($155,67 \text{ mg kg}^{-1}$).

Concentração de Mn e Cu nas folhas de soja cultivada na área sob pousio não diferiu entre o controle e os tratamentos AgroSiCa 500 e 1000 kg ha^{-1} e Agrossilício 400 e 800 kg ha^{-1} . Na área sob cultivo anual de soja não houve diferença na concentração de Mn entre o controle e os tratamentos nos quais aplicaram-se os produtos e as doses de AgroSiCa 500 e Agrossilício 400 e 800 kg ha^{-1} ($30,06 \text{ mg kg}^{-1}$), mas apenas para o tratamento em que houve a aplicação do produto AgroSiCa na dose de 1000 kg ha^{-1} , que aportou a menor concentração de Mn às folhas ($23,50 \text{ mg kg}^{-1}$) diferenciando-o dos demais tratamentos. Para a concentração de Cu nas folhas de soja

cultivada na área sob cultivo anual de soja, os tratamentos Controle e AgroSiCa 500 kg ha⁻¹ foram iguais entre si (10,50 mg kg⁻¹) e apresentaram as maiores concentrações de Cu nas folhas comparadas aos tratamentos AgroSiCa 1000 kg ha⁻¹ e Agrossilício 400 e 800 kg ha⁻¹, os quais não diferiram entre si (8,50 mg kg⁻¹).

Com relação ao Si, a concentração desse elemento nas folhas de soja cultivada na área sob pousio e na área sob cultivo anual de soja não diferiram entre o controle e os tratamentos nos quais aplicaram-se os produtos e as doses de AgroSiCa 500 e 1000 kg ha⁻¹ e Agrossilício 400 e 800 kg ha⁻¹. O valor médio desse elemento nas folhas foi igual a 2,95 mg kg⁻¹ para a soja cultivada na área sob pousio e 1,89 mg kg⁻¹ para a soja cultivada na área sob cultivo anual de soja.

3.1.3 Produção

O peso de 1000 grãos não diferiu entre os tratamentos tanto para a área sob pousio quanto para a área sob cultivo anual de soja. O valor médio dessa variável resposta foi igual a 144,50 g para a área sob pousio e igual a 140,95 g para a área sob cultivo anual de soja. Não foi observada na mesma variável resposta (peso de 1000 grãos) diferença quando se aplicou os produtos e as doses de AgroSiCa 500 e 1000 kg ha⁻¹ e de Agrossilício 400 e 800 kg ha⁻¹ (Figura 8).

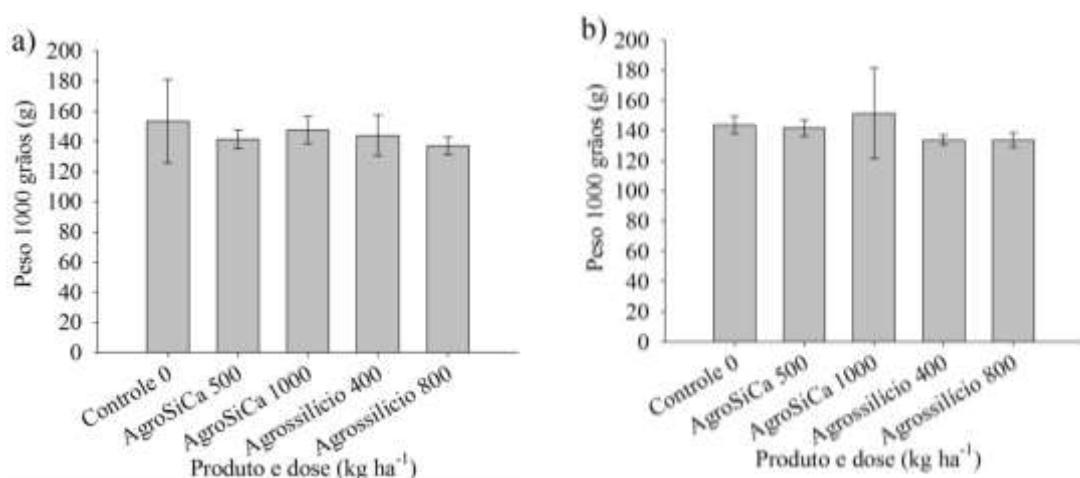


FIGURA 8. Peso de 1000 grãos (g) de soja cultivada na área sob pousio (a) e na área sob cultivo anual com soja (b), safra 2015/2016. Colunas representam as médias e suas respectivas barras o desvio padrão da média. Letras indicam diferença estatística significativa ao nível de 95% de significância pelo teste de Skott-Knott e sua ausência indica que não houve diferença significativa pelo mesmo teste e nível de probabilidade. Coeficientes de variação iguais a: 9,30 e 10,31 % respectivamente para (a) e (b).

A produção da soja não diferiu entre os tratamentos na área sob pousio, mas somente na área sob cultivo anual de soja (Figura 9). A média geral da produção na área sob pousio foi igual a 3.491 kg ha^{-1} quando não se aplicou e quando se aplicaram os produtos e as doses de AgroSiCa 500 e 1000 kg ha^{-1} e de Agrossilício 400 e 800 kg ha^{-1} . Na área sob cultivo anual de soja, a produção dos tratamentos controle, AgroSiCa 500 e 1000 kg ha^{-1} foram iguais entre si (3.721 kg ha^{-1}) e superiores quando comparadas aos tratamentos em que adicionaram-se as doses de Agrossilício a 400 e 800 kg ha^{-1} (2.859 kg ha^{-1}).

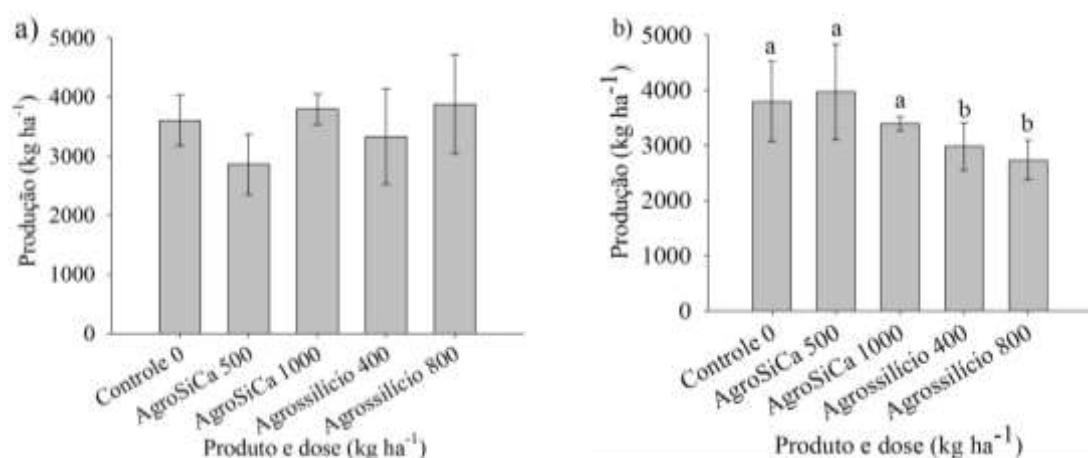


FIGURA 9. Produção (kg ha^{-1}) da soja cultivada na área sob pousio (a) e na área sob cultivo anual (b), safra 2015/2016. Umidade dos grãos igual a 13%. Colunas representam as médias e suas respectivas barras o desvio padrão da média. Letras indicam diferença estatística significativa ao nível de 95% de significância pelo teste de Skott-Knott e sua ausência indica que não houve diferença significativa pelo mesmo teste e nível de probabilidade. Coeficientes de variação iguais a: 16,67 e 16,64 % respectivamente para (a) e (b).

3.1.4 Teores de nutrientes e silício nos grãos

As concentrações dos nutrientes e de Si nos grãos se encontram na tabela 10. A concentração de N, P, K e Ca nos grãos colhidos na área sob pousio e na área sobre cultivo anual de soja não diferiram entre os tratamentos controle e quando se utilizaram os produtos e as doses de AgroSiCa 500 e 1000 kg ha^{-1} e de Agrossilício 400 e 800 kg ha^{-1} . As concentrações desses quatro nutrientes (N, P, K e Ca) nos grãos colhidos, respectivamente, na área sob pousio e na área sob cultivo anual de soja apresentaram valores médios de 55,32 e 51,53 g kg^{-1} de N; 3,66 e 3,84 g kg^{-1} de P; 15,76 e 14,41 g kg^{-1} de K e 0,71 e 1,84 g kg^{-1} de Ca.

TABELA 10. Concentrações de nutrientes e elemento essencial nos grãos de soja cultivadas sob pousio e sob cultivo anual de soja em função da aplicação de AgroSiCa nas doses de 500 e 1000 kg ha⁻¹ e de Agrossilício nas doses de 400 e 800 kg ha⁻¹ (safra 2015/2016)

Produto	Dose kg ha ⁻¹	N	P	K	Ca	Mg	S	B	Zn	Fe	Mn	Cu	Si
		-----	g kg ⁻¹	-----	-----	-----	-----	-----	mg kg ⁻¹	-----	-----	g kg ⁻¹	
Área sob pousio													
Controle	0	56,98 (3,33)	4,05 (1,06)	16,20 (0,91)	0,78 (0,05)	2,78 (0,17) a	2,38 (0,10) c	20,25 (2,87) a	41,75 (8,38)	60,00 (5,29)	15,75 (0,96)	13,25 (2,22)	1,66 (2,76)
AgroSiCa	500	56,45 (2,06)	3,43 (0,35)	15,25 (0,47)	0,70 (0,08)	2,40 (0,12) b	2,60 (0,18) b	20,75 (0,50) a	43,25 (1,71)	53,50 (2,08)	16,25 (0,96)	13,25 (1,71)	0,75 (0,49)
AgroSiCa	1000	53,15 (1,21)	3,70 (0,37)	15,68 (0,46)	0,65 (0,06)	2,55 (0,06) b	2,68 (0,21) b	15,75 (1,89) b	44,75 (4,79)	58,00 (2,94)	17,25 (1,26)	14,50 (1,00)	0,86 (0,68)
Agrossilicio	400	54,75 (1,63)	3,53 (0,61)	15,50 (0,36)	0,73 (0,10)	2,43 (0,13) b	2,73 (0,22) b	19,75 (2,22) a	40,25 (3,30)	61,50 (6,03)	17,00 (0,82)	13,25 (2,06)	1,32 (0,79)
Agrossilicio	800	55,25 (3,05)	3,58 (0,21)	16,15 (0,60)	0,70 (0,28)	2,58 (0,21) b	2,95 (0,17) a	14,00 (1,83) b	42,75 (3,77)	54,00 (4,08)	20,00 (3,37)	14,00 (1,41)	0,84 (0,51)
Área sob cultivo anual de soja													
Controle	0	50,93 (1,96)	4,10 (0,24)	15,90 (0,54)	1,73 (0,13)	2,30 (0,08)	2,33 (0,29) a	20,25 (6,85)	73,75 (16,70)	57,50 (6,45)	11,50 (1,73)	18,25 (0,96)	1,08 (1,54)
AgroSiCa	500	50,55 (2,89)	4,05 (0,47)	13,60 (2,39)	1,83 (0,22)	2,25 (0,17)	2,33 (0,22) a	25,00 (3,56)	51,25 (30,55)	52,25 (7,72)	14,00 (3,74)	22,75 (11,00)	1,10 (0,35)
AgroSiCa	1000	52,28 (1,44)	3,73 (0,24)	14,23 (0,34)	1,93 (0,15)	2,20 (0,12)	2,33 (0,10) a	27,75 (3,86)	66,50 (5,00)	47,00 (6,68)	10,50 (3,00)	17,50 (1,73)	0,92 (0,52)
Agrossilicio	400	50,73 (2,25)	3,68 (0,21)	14,05 (0,65)	1,85 (0,19)	2,25 (0,06)	2,15 (0,13) a	25,25 (2,75)	66,25 (6,99)	51,00 (8,49)	9,75 (2,63)	18,25 (0,96)	0,89 (0,39)
Agrossilicio	800	53,18 (2,28)	3,63 (0,15)	14,25 (0,82)	1,88 (0,13)	2,13 (0,10)	1,93 (0,05) b	26,25 (3,30)	65,50 (8,27)	46,50 (2,08)	12,00 (0,82)	16,75 (0,96)	0,65 (0,41)

Nitrogênio (N) – Método Kjeldahl; fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg), enxofre (S), boro (B), zinco (Zn), ferro (Fe), manganês (Mn), cobre (Cu) - Digestão nitro-perclórica (EMBRAPA, 2009); silício (Si) - digestão alcalina e dosagem pelo método colorimétrico (KORNDÖRFER et al., 2004). Letras nas colunas indicam diferença estatística significativa ao nível de 95% de significância pelo teste de Skott-Knott e sua ausência indica ausência diferença significativa pelo mesmo teste e nível de probabilidade. Números entre parêntesis indicam o desvio padrão da média calculados a partir de quatro repetições.

A concentração de Mg nos grãos colhidos na área sob pousio foi maior para o tratamento controle (2,78 g kg⁻¹) comparado aos demais tratamentos quando se utilizaram os produtos e as doses de AgroSiCa 500 e 1000 kg ha⁻¹ e de Agrossilício 400 e 800 kg ha⁻¹, os quais não diferiram entre si e apresentaram um valor médio de 2,49 g kg⁻¹. Não houve diferença nas concentrações de Mg nos grãos colhidos na área sob cultivo anual de soja quando não se utilizaram (controle) e se utilizaram os produtos e as doses de AgroSiCa 500 e 1000 kg ha⁻¹ e de Agrossilício 400 e 800 kg ha⁻¹. Nessa área sob cultivo anual de soja, a concentração média de Mg nos grãos de soja foi 2,23 g kg⁻¹.

A concentração de S nos grãos de soja colhidos na área sob pousio foi maior no tratamento no qual se utilizou o produto Agrossilício na dose de 800 kg ha⁻¹ (2,95 g kg⁻¹) quando comparado aos demais. Os tratamentos que utilizaram os produtos AgroSiCa nas doses de 500 e 1000 kg ha⁻¹ e Agrossilício na dose de 400 kg ha⁻¹ aportaram concentrações iguais de S para os grãos (2,67 g kg⁻¹), mas inferiores ao tratamento que se utilizou o Agrossilício na dose de 800 kg ha⁻¹. Já o tratamento controle foi o que aportou a menor concentração de S para os grãos (2,38 g kg⁻¹). Na área sob cultivo anual de soja não houve diferença na concentração de S dos grãos tanto no tratamento controle quanto naqueles que utilizaram os produtos e as doses de AgroSiCa 500 e 1000 kg ha⁻¹ e de Agrossilício 400 kg ha⁻¹. Esses tratamentos apresentaram um valor médio de S nos grãos de soja de 2,28 g kg⁻¹, sendo esse valor inferior ao tratamento que utilizou o produto Agrossilício na dose de 800 kg ha⁻¹, cujo valor foi igual a 1,93 g kg⁻¹.

A concentração de B nos grãos colhidos na área sob pousio foi menor no tratamento controle e nos tratamentos que receberam as maiores doses de AgroSiCa (1000 kg ha⁻¹) e de Agrossilício (800 kg ha⁻¹) (20,25 mg kg⁻¹) comparado aos tratamentos que receberam as menores doses de AgroSiCa (500 kg ha⁻¹) e de Agrossilício (400 kg ha⁻¹) (14,88 mg kg⁻¹), cujos valores não diferiram entre si. Na área sob cultivo anual de soja, a concentração de B não diferiu entre os tratamentos controle e quando se utilizaram os produtos e as doses de AgroSiCa 500 e 1000 kg ha⁻¹ e de Agrossilício 400 e 800 kg ha⁻¹, apresentando valor médio de 24,90 mg kg⁻¹.

As concentrações de Zn, Fe, Mn e Cu nos grãos de soja colhidos na área sob pousio e na área sobre cultivo anual de soja não diferiram entre os tratamentos controle e quando se utilizaram os produtos e as doses de AgroSiCa 500 e 1000 kg ha⁻¹ e de Agrossilício 400 e 800 kg ha⁻¹. As concentrações desses quatro micronutrientes (Zn, Fe, Mn e Cu) nos grãos colhidos, respectivamente, na área sob pousio e na área sob cultivo anual de soja apresentaram valores médios de 42,55 e 64,55 mg kg⁻¹ de Zn; 57,40 e 50,85 mg kg⁻¹ de Fe; 17,25 e 11,55 mg kg⁻¹ de Mn e 13,65 e 18,70 mg kg⁻¹ de Cu.

Com relação a concentração de Si nos grãos de soja colhidos na área sob pousio e na área sob cultivo anual de soja não diferiram entre os tratamentos: controle e nem quando se utilizaram os produtos e as doses de AgroSiCa 500 e 1000 kg ha⁻¹ e de Agrossilício 400 e 800 kg ha⁻¹. O valor médio da concentração de Si nos grãos de soja colhidos na área sob pousio foi igual 1,08 g kg⁻¹ e na área sob cultivo anual de soja igual 0,93 g kg⁻¹.

3.2 Segunda safra

3.2.1 Atributos do solo

Os atributos fundamentais do solo, tais como pH, matéria orgânica, K, Al e H+Al e os micronutrientes B, Cu, Fe, Mn e Zn foram avaliados nas amostras de solo coletadas nas camadas 0–20 e 20-40 cm de profundidade nas áreas sob pousio e sob cultivo anual de soja, logo após a colheita no segundo ciclo de cultivo (Tabelas 11 e 12). Dentre os atributos mencionados, o pH, a MO, as concentrações de K, Al, H+Al, B, Fe, Mn e Zn não apresentaram diferenças devido aos efeitos dos tratamentos na camada de 0-20 cm na área sob pousio. Na área sob cultivo anual para esta mesma profundidade também não foi constatado efeito dos tratamentos para os seguintes atributos: o pH, as concentrações de K, Al, H+Al, B, Cu, Fe, Mn e Zn.

Na área sob pousio, na camada 0-20 cm de profundidade, as concentrações de Cu apresentaram diferença entre os tratamentos, sendo seu menor valor nos tratamentos controle e quando se utilizou AgroSiCa na dose de 500 kg ha⁻¹ comparado aos demais tratamentos (AgroSiCa nas doses de 1000 kg ha⁻¹ e de Agrossilício 400 e 800 kg ha⁻¹). Já na área sob cultivo anual de soja para esta mesma profundidade, observou-se um menor valor de MO no tratamento controle comparado aos demais: AgroSiCa nas doses de 500 e 1000 kg ha⁻¹ e de Agrossilício 400 e 800 kg ha⁻¹.

TABELA 11. Atributos químicos na camada de 0 a 20 cm da área sob pousio e sob cultivo anual de soja após a implantação do segundo ciclo de cultivo (safra 2016/2017)

Produto	Dose	pH	MO	K	Al	H+Al	B	Cu	Fe	Mn	Zn
	kg ha ⁻¹	H ₂ O	dag dm ⁻³	mg dm ⁻³	----- cmol _c dm ⁻³ -----			----- mg dm ⁻³ -----			
Área sobre pousio (0 a 20 cm)											
Controle	0	6,25 (0,19)	4,10 (0,42)	107,35 (18,58)	< 0,1 (0,00)	4,30 (0,29)	0,52 (0,21)	0,52 (0,05) b	50,50 (12,63)	9,40 (3,63)	1,75 (0,54)
AgroSiCa	500	5,82 (0,56)	3,72 (0,52)	90,32 (15,89)	0,10 (0,00)	5,30 (0,75)	0,45 (0,17)	0,55 (0,06) b	56,77 (21,59)	6,20 (1,62)	1,42 (0,28)
AgroSiCa	1000	5,67 (0,21)	4,02 (0,30)	93,20 (15,41)	0,10 (0,00)	5,95 (0,33)	0,52 (0,19)	0,72 (0,13) a	82,65 (21,47)	7,05 (3,92)	1,92 (1,06)
Agrosilício	400	5,82 (0,59)	3,50 (0,73)	88,20 (28,14)	0,10 (0,00)	5,125 (0,32)	0,52 (0,13)	0,67 (0,10) a	54,35 (11,67)	5,92 (2,49)	1,55 (0,77)
Agrosilício	800	6,10 (0,44)	3,75 (0,34)	97,40 (4,40)	0,15 (0,07)	5,00 (0,42)	0,47 (0,17)	0,62 (0,05) a	65,57 (8,24)	7,92 (2,02)	1,57 (0,29)
Área sobre cultivo anual de soja (0 a 20 cm)											
Controle	0	6,05 (0,24)	1,57 (0,25) b	100,47 (26,81)	< 0,1 (0,00)	5,72 (0,62)	0,65 (0,06)	0,70 (0,14)	38,45 (5,81)	6,30 (2,39)	3,17 (2,09)
AgroSiCa	500	5,67 (0,30)	2,97 (0,39) a	81,45 (4,85)	0,10 (0,00)	4,47 (0,87)	0,52 (0,10)	0,62 (0,05)	35,07 (5,36)	5,02 (1,77)	2,00 (0,98)
AgroSiCa	1000	5,70 (0,08)	3,60 (0,38) a	93,55 (16,41)	< 0,1 (0,00)	5,27 (0,36)	0,52 (0,05)	0,65 (0,10)	39,40 (2,54)	5,82 (0,33)	2,02 (0,36)
Agrosilício	400	5,67 (0,22)	3,45 (0,65) a	96,17 (5,63)	< 0,1 (0,00)	5,12 (0,42)	0,50 (0,08)	0,80 (0,22)	40,65 (4,87)	8,22 (1,65)	2,82 (0,61)
Agrosilício	800	5,77 (0,32)	2,87 (0,32) a	89,35 (14,97)	< 0,1 (0,00)	4,67 (0,83)	0,55 (0,13)	0,75 (0,13)	39,67 (3,45)	8,15 (2,82)	3,47 (1,10)

Atributos químicos: pH – pH em água (relação 1: 2,5); MO – matéria orgânica por colorimetria; K (potássio), Cu (cobre), Fe (ferro), Mn (manganês) e Zn (zinco) – extrator Mehlich 1; Al (alumínio) – extrator KCl 1 mol L⁻¹; H + Al (hidrogênio + alumínio) – extração pelo acetato de cálcio e titulação com NaOH e B (boro) – água quente (EMBRAPA, 2009). Letras nas colunas indicam diferença estatística significativa ao nível de 95% de significância pelo teste de Skott-Knott e sua ausência indica ausência diferença significativa pelo mesmo teste e nível de probabilidade. Números entre parêntesis indicam o desvio padrão da média calculados a partir de quatro repetições.

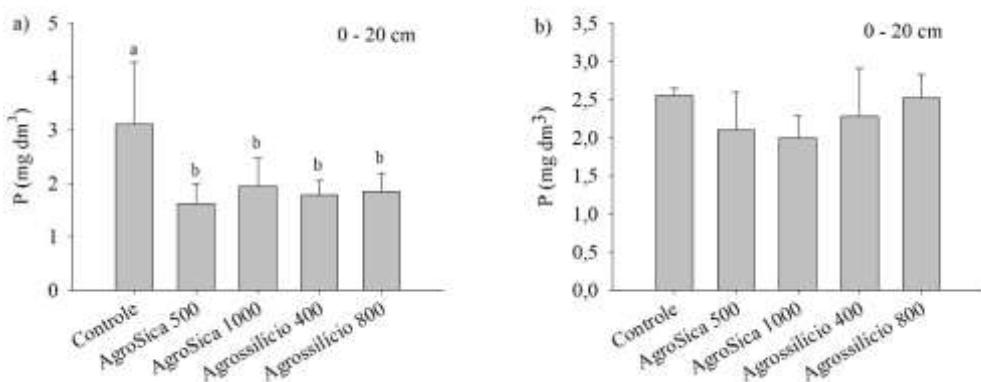
TABELA 12. Atributos químicos na camada de 20 a 40 cm da área sob pousio e sob cultivo anual de soja após a implantação do segundo ciclo de cultivo (safras 2016/2017)

Produto	Dose	pH	MO	K	Al	H+Al	B	Cu	Fe	Mn	Zn
		kg ha ⁻¹	H ₂ O	dag dm ⁻³	mg dm ⁻³	----- cmol _c dm ⁻³ -----	-----	mg dm ⁻³ -----	-----	-----	-----
Área sobre pousio (20 a 40 cm)											
Controle	0	5,90 (0,20) a	2,47 (0,46)	48,87 (11,86)	4,1 (0,36)	<0,1 (0,00)	0,22 (0,05)	0,47 (0,13)	35,2 (22,82)	2,37 (1,07)	0,47 (0,10)
AgroSiCa	500	5,37 (0,24) b	3,10 (0,39)	46,50 (13,06)	5,62 (1,06)	<0,1 (0,00)	0,23 (0,06)	0,72 (0,47)	42,1 (22,30)	1,97 (0,45)	0,62 (0,10)
AgroSiCa	1000	5,25 (0,33) b	3,22 (0,96)	47,35 (2,44)	5,90 (0,16)	<0,1 (0,00)	0,22 (0,13)	0,80 (0,62)	35,97 (15,91)	2,45 (1,65)	0,57 (0,10)
Agrossilício	400	5,40 (0,18) b	2,85 (0,68)	47,80 (12,53)	5,02 (1,13)	<0,1 (0,00)	0,25 (0,06)	0,72 (0,15)	29,35 (4,44)	2,02 (0,26)	0,52 (0,05)
Agrossilício	800	5,50 (0,37) b	2,72 (0,39)	45,55 (6,53)	5,57 (0,81)	<0,1 (0,00)	0,15 (0,10)	0,47 (0,05)	35,65 (10,56)	2,35 (0,69)	0,60 (0,08)
Área sobre cultivo anual de soja (20 a 40 cm)											
Controle	0	6,20 (0,26) a	2,70 (0,45)	54,12 (14,87)	4,92 (0,43)	<0,1 (0,00)	0,35 (0,06)	0,82 (0,61)	26,8 (7,75)	2,15 (0,84)	0,52 (0,10)
AgroSiCa	500	5,32 (0,34) b	2,90 (0,47)	46,10 (10,41)	4,85 (0,37)	<0,1 (0,00)	0,22 (0,10)	0,87 (0,29)	25,75 (3,47)	2,25 (0,90)	0,55 (0,06)
AgroSiCa	1000	5,25 (0,13) b	3,22 (0,43)	51,37 (10,91)	5,12 (0,34)	<0,1 (0,00)	0,27 (0,10)	0,87 (0,26)	33,77 (3,82)	2,82 (0,91)	0,62 (0,13)
Agrossilício	400	5,37 (0,10) b	2,97 (0,75)	42,72 (3,40)	5,25 (0,19)	<0,1 (0,00)	0,22 (0,05)	0,47 (0,05)	29,45 (3,53)	2,02 (0,22)	0,65 (0,06)
Agrossilício	800	5,42 (0,15) b	2,52 (0,71)	45,20 (10,32)	4,72 (0,29)	<0,1 (0,00)	0,22 (0,05)	0,80 (0,18)	25,50 (3,37)	2,22 (0,51)	0,55 (0,06)

Atributos químicos: pH – pH em água (relação 1: 2,5); MO – matéria orgânica por colorimetria; K (potássio), Cu (cobre), Fe (ferro), Mn (manganês) e Zn (zinc) – extrator Mehlich 1; Al (alumínio) – extrator KCl 1 mol L⁻¹; H + Al (hidrogênio + alumínio) – extração pelo acetato de cálcio e titulação com NaOH e B (boro) – água quente (EMBRAPA, 2009). Letras nas colunas indicam diferença estatística significativa ao nível de 95% de significância pelo teste de Skott-Knott e sua ausência indica ausência diferença significativa pelo mesmo teste e nível de probabilidade. Números entre parêntesis indicam o desvio padrão da média calculados a partir de quatro repetições.

As concentrações dos macronutrientes P, S, Ca e Mg avaliados nas amostras de solo coletadas nas camadas 0–20 e 20-40 cm de profundidade nas áreas sob pousio e sob cultivo anual de soja, logo após a colheita no segundo ciclo de cultivo, encontram-se representados pelas figuras 10, 11, 12 e 13, respectivamente. Observa-se na camada 0-20 cm de profundidade, na área sob pousio, que o P disponível (Figura 10) foi maior no tratamento controle comparado aos demais tratamentos (AgroSiCa a 500 e 1000 kg ha⁻¹ e Agrossilício a 400 e 800 kg ha⁻¹). Nesta mesma área (sob pousio), na profundidade de 20-40 cm, bem como na área sob cultivo anual, nas duas profundidades (0-20 cm e de 20-40 cm), não houve diferença no valor de P disponível entre os tratamentos.

Para o S (Figura 11), tal como ocorreu no primeiro ciclo de cultivo, não houve diferença entre o tratamento controle e os que receberam os produtos AgroSiCa (500 e 1000 kg ha⁻¹) e Agrossilício (400 e 800 kg ha⁻¹) na camada superficial (0-20 cm) de ambas as áreas avaliadas (áreas sob pousio e sob cultivo anual de soja). Para a camada subsuperficial (20-40 cm) da área sob pousio, o tratamento controle e o tratamento que recebeu o produto AgroSiCa na dose 1000 kg ha⁻¹, as concentrações de S foram iguais entre si e superior aos demais tratamentos: AgroSiCa a 500 kg ha⁻¹ e Agrossilício a 400 e 800 kg ha⁻¹. Nesta mesma profundidade (20-40 cm) na área sob cultivo anual de soja, o tratamento controle apresentou maior valor de S comparado aos demais tratamentos, os quais não diferiram entre si (AgroSiCa a 500 e 1000 kg ha⁻¹ e Agrossilício a 400 e 800 kg ha⁻¹).



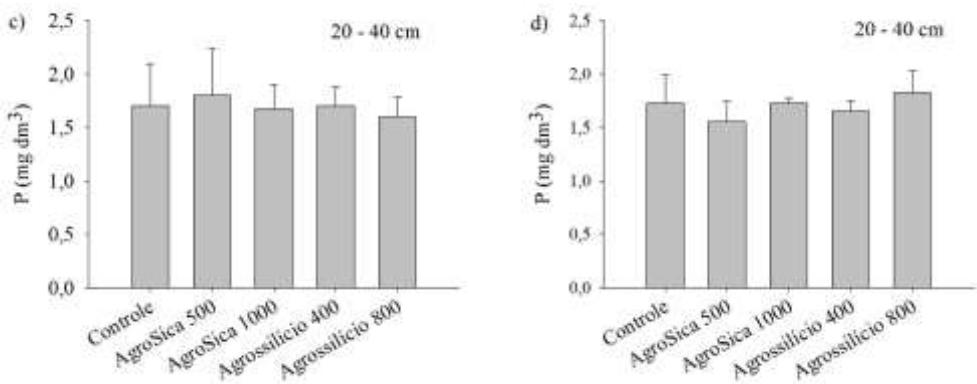


FIGURA 10. Concentração de fósforo (P) Mehlich 1 (mg dm^{-3}) na cama de 0 a 20 cm (a) e de 20 a 40 cm (c) de profundidade do solo na área de soja cultivada sob pousio e na cama de 0 a 20 cm (b) e de 20 a 40 cm (d) de profundidade do solo na área sob cultivo anual de soja (safra 2016/2017). Colunas representam as médias e suas respectivas barras o desvio padrão da média. Letras indicam diferença estatística significativa ao nível de 95% de significância pelo teste de Skott-Knott e sua ausência indica que não houve diferença significativa pelo mesmo teste e nível de probabilidade. Coeficientes de variação iguais a: 29,60; 18,17; 16,30 e 11,00 % respectivamente para (a), (c), (b) e (d).

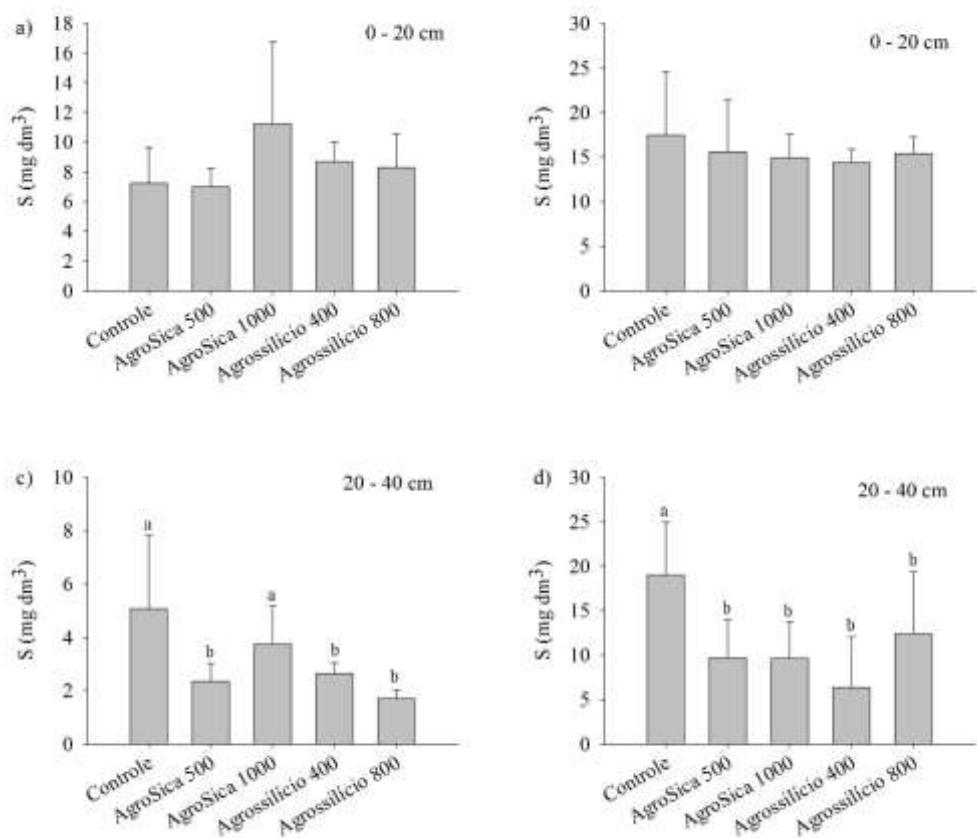


FIGURA 11. Concentração de enxofre (S, mg dm^{-3}) na cama de 0 a 20 cm (a) e de 20 a 40 cm (c) de profundidade do solo na área de soja cultivada sob pousio e na cama de 0 a 20 cm (b) e de 20 a 40 cm (d) de profundidade do solo na área sob cultivo anual de soja

(safra 2016/2017). Colunas representam as médias e suas respectivas barras o desvio padrão da média. Letras indicam diferença estatística significativa ao nível de 95% de significância pelo teste de Skott-Knott e sua ausência indica que não houve diferença significativa pelo mesmo teste e nível de probabilidade. Coeficientes de variação iguais a: 35,94; 43,13; 25,66 e 35,29 % respectivamente para (a), (c), (b) e (d).

No que diz respeito ao comportamento do Ca (Figura 12), diferente do que ocorreu no primeiro ciclo de cultivo onde o tratamento controle da camada superficial da área sob pousio foi maior em relação aos demais tratamentos, no segundo cultivo de soja, não se constatou diferença entre os tratamentos (Controle, AgroSiCa a 500 e 1000 kg ha⁻¹ e Agrossilício a 400 e 800 kg ha⁻¹) nas diferentes profundidades (0-20 cm e 20-40 cm) e nas diferentes áreas sob pousio e sob cultivo anual de soja.

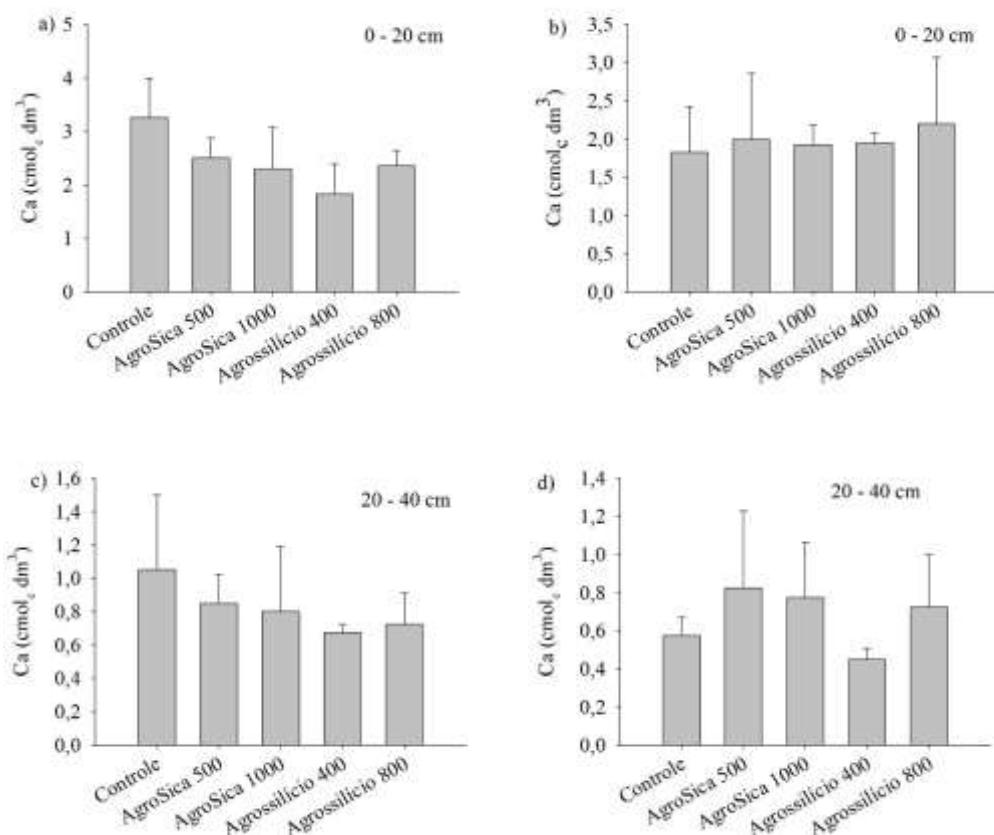


FIGURA 12. Concentração de cálcio (Ca, cmol_c dm⁻³) na cama de 0 a 20 cm (a) e de 20 a 40 cm (c) de profundidade do solo na área de soja cultivada sob pousio e na cama de 0 a 20 cm (b) e de 20 a 40 cm (d) de profundidade do solo na área sob cultivo anual de soja (safra 2016/2017). Colunas representam as médias e suas respectivas barras o desvio padrão da média. Ausência de letras indica que não houve diferença significativa pelo teste de Skott-Knott com 95% de probabilidade. Coeficientes de variação iguais a: 25,24; 33,30; 25,77 e 30,41 % respectivamente para (a), (c), (b) e (d).

Para o Mg (Figura 13), o mesmo comportamento exibido no primeiro ciclo de cultivo se repetiu no segundo ciclo somente para a camada superficial (0 – 20 cm) da área sob pousio. A concentração de Mg no tratamento controle foi superior àqueles que receberam os produtos aplicados nas respectivas doses (AgroSiCa a 500 e 1000 kg ha⁻¹ e Agrossilício a 400 e 800 kg ha⁻¹). Na cama subsuperficial (20 – 40 cm) dessa mesma área sob pousio, a concentração de Mg foi semelhante entre os tratamentos. Esse comportamento foi ao contrário daquele constatado no primeiro ciclo de cultivo, em que o tratamento controle da camada subsuperficial dessa área foi superior aos demais tratamentos. Com relação a área sob cultivo anual, as concentrações de Mg nas camadas superficial (0 – 20 cm) e subsuperficial (20 – 40 cm) foram semelhantes entre os tratamentos.

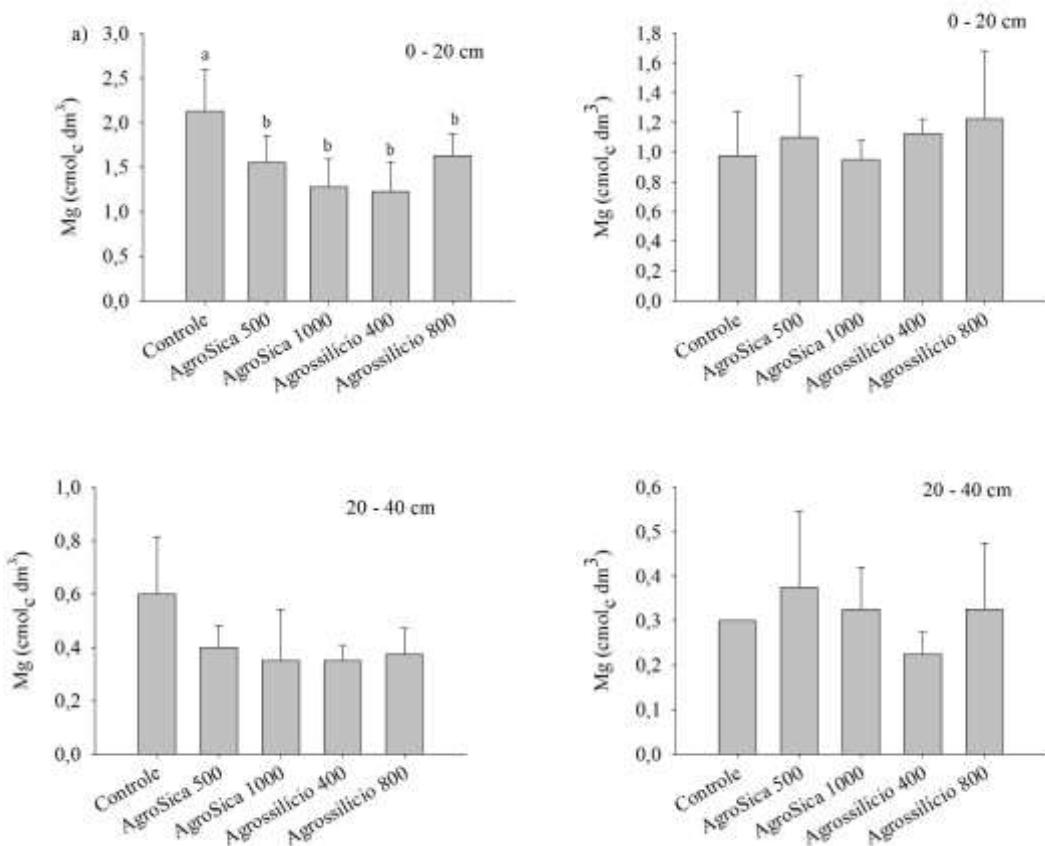


FIGURA 13. Concentração de magnésio (Mg, cmolc dm⁻³) na cama de 0 a 20 cm (a) e de 20 a 40 cm (c) de profundidade do solo na área de soja cultivada sob pousio e na cama de 0 a 20 cm (b) e de 20 a 40 cm (d) de profundidade do solo na área sob cultivo anual de soja (safra 2016/2017). Colunas representam as médias e suas respectivas barras o desvio padrão da média. Letras indicam diferença estatística significativa ao nível de 95% de significância pelo teste de Skott-Knott e sua ausência indica que não houve diferença significativa pelo mesmo teste e nível de probabilidade. Coeficientes de variação iguais a: 23,32; 34,50; 23,15 e 35,22 % respectivamente para (a), (c), (b) e (d).

A partir dos atributos fundamentais, os atributos calculados CTC, V, m e as relações Ca/Mg, Ca/K, Mg/K e Ca/CTC, Mg/CTC, K/CTC e H+Al/CTC foram avaliadas nas camadas 0-20 cm (Tabela 13) e 20-40 cm (Tabela 14) para as áreas sob pousio e cultivo anual. Com relação aos atributos calculados da camada 0-20 cm de profundidade (Tabela 13), tal como ocorreu no primeiro ciclo de cultivo, no segundo ciclo também não foram constatadas diferenças na “CTC” e na “m” na área sob pousio e sobre cultivo anual de soja. No tocante ao “V”, tanto no primeiro ciclo (safra 2015/2016) quanto no segundo ciclo (safra 2016/2017), constatou-se somente na área sob pousio que o tratamento controle foi superior aos demais tratamentos (AgroSiCa a 1000 kg ha⁻¹ e Agrossilício a 400 e 800 kg ha⁻¹). Na área sob cultivo anual, tanto no primeiro ciclo (safra 2015/2016) quanto no segundo ciclo (safra 2016/2017), não foi constatada diferença entre os tratamentos.

Ainda com relação aos atributos calculados da camada 0-20 cm de profundidade, quanto as relações Ca/K, Mg/K, Ca/CTC, Mg/CTC e H+Al/CTC foram constatadas algumas diferenças entre os tratamentos na área sob pousio. O tratamento controle da área sob pousio apresentou o menor valor de H+Al/CTC comparado aos demais tratamentos: AgroSiCa a 1000 kg ha⁻¹ e Agrossilício a 400 e 800 kg ha⁻¹. No que diz respeito ao incremento de Ca e Mg no complexo sortivo do solo na área sob pousio, representado pelas relações Ca/CTC e Mg/CTC, o tratamento controle foi aquele que apresentou o maior valor para ambas relações. Sobre a relação Ca/Mg, apenas na área sobre cultivo anual de soja houve diferença entre os tratamentos, onde o tratamento que recebeu o produto AgroSiCa na dose 1000 kg ha⁻¹ foi maior comparado aos demais tratamentos.

Com relação aos atributos calculados referentes a camada 20 – 40 cm de profundidade (Tabela 14), não apresentaram diferenças entre os tratamentos para as áreas sob pousio e cultivo anual a “CTC”, a “m” e as relações Ca/Mg, Ca/K e K/CTC. As relações Mg/K, Ca/CTC, Mg/CTC e H+Al/CTC na área sob cultivo anual foram maiores para o controle comparado aos demais tratamentos com exceção do H+Al/CTC que apresentou comportamento inverso (tratamento controle foi menor). Na área sob cultivo anual, a relação Ca/K foi maior para os tratamentos que receberam o AgroSiCa a 500 e 1000 kg ha⁻¹ e Agrossilício a 800 kg ha⁻¹ comparado aos tratamentos controle e Agrossilício a 400 kg ha⁻¹. De maneira geral observa-se que a maioria dessas relações apresentadas são favoráveis ao crescimento e desenvolvimento de plantas e isso

certamente contribuiu para que os tratamentos que receberam Si via AgroSiCa e Agrossilício não apresentasse efeito superior ao tratamento controle.

TABELA 13. Atributos químicos calculados dos atributos fundamentais da camada de 0 a 20 cm da área sob pousio e sob cultivo anual de soja após a implantação do segundo ciclo de cultivo (safra 2016/2017)

Produto	Dose	CTC	V	m	Ca/Mg	Ca/K	Mg/K	Ca/CTC	Mg/CTC	K/CTC	H+Al/CTC
		kg ha ⁻¹	cmol _c dm ⁻³				%				
Área sobre pousio (0 a 20 cm)											
Controle	0	9,95 (1,45)	56,25 (3,77) a	1,75 (0,50)	1,52 (0,19)	11,80 (1,53) a	7,77 (1,38) a	32,50 (3,11) a	21,00 (1,83) a	2,75 (0,50)	43,75 (4,50) b
AgroSiCa	500	9,60 (1,43)	44,50 (1,29) b	2,25 (0,50)	1,65 (0,06)	10,95 (1,32) a	6,80 (1,07) a	26,00 (1,15) b	16,00 (0,82) c	2,25 (0,50)	55,75 (2,06) a
AgroSiCa	1000	9,77 (0,90)	38,50 (8,35) b	3,50 (2,38)	1,77 (0,25)	9,37 (1,81) b	5,27 (0,69) b	23,00 (6,00) b	13,00 (2,31) c	2,50 (0,58)	61,50 (8,81) a
Agrossilício	400	8,42 (1,24)	38,50 (6,30) b	3,25 (1,26)	1,47 (0,10)	8,12 (1,06) b	5,55 (0,91) b	21,25 (3,86) b	14,25 (1,71) c	2,50 (0,58)	62,00 (5,89) a
Agrossilício	800	9,22 (0,49)	45,50 (4,43) b	2,25 (0,50)	1,45 (0,06)	9,50 (1,27) b	6,57 (1,05) a	25,50 (2,38) b	17,75 (2,06) b	3,00 (0,00)	53,75 (4,27) a
Área sobre cultivo anual de soja (0 a 20 cm)											
Controle	0	8,77 (0,49)	34,5 (9,33)	3,50 (1,29)	1,85 (0,06) b	7,25 (2,33)	3,92 (1,16)	20,50 (6,24)	11,25 (3,30)	3,00 (0,82)	65,25 (9,71)
AgroSiCa	500	7,77 (0,48)	41,75 (14,57)	3,50 (1,73)	1,80 (0,22) b	9,65 (3,96)	5,32 (1,90)	25,50 (9,54)	14,00 (4,69)	3,00 (0,00)	57,50 (14,20)
AgroSiCa	1000	8,37 (0,44)	37,00 (3,92)	3,25 (0,50)	2,02 (0,05) a	8,20 (1,70)	4,05 (0,91)	23,00 (2,16)	11,25 (1,26)	3,00 (0,82)	62,75 (3,50)
Agrossilício	400	8,45 (0,45)	39,50 (2,38)	3,00 (0,00)	1,75 (0,06) b	7,97 (0,90)	4,60 (0,59)	23,25 (1,89)	13,25 (1,26)	3,00 (0,00)	60,50 (3,11)
Agrossilício	800	8,35 (0,60)	43,00 (12,19)	2,75 (0,50)	1,77 (0,13) b	9,70 (3,19)	5,42 (1,76)	26,00 (8,04)	14,50 (4,51)	2,75 (0,50)	56,75 (12,69)

Atributos químicos: CTC (capacidade de troca catiônica a pH 7,0); V (índice de saturação de bases); m (índice de saturação de alumínio); relação cálcio(Ca)/magnésio(Mg); relação cálcio(Ca)/potássio(K); relação magnésio(Mg)/potássio(K); relação cálcio(Ca)/CTC; relação magnésio(Mg)/CTC; relação potássio(K)/CTC e relação hidrogênio (H) + alumínio (Al)/CTC (EMBRAPA, 2009). Letras nas colunas indicam diferença estatística significativa ao nível de 95% de significância pelo teste de Skott-Knott e sua ausência indica ausência diferença significativa pelo mesmo teste e nível de probabilidade. Números entre parêntesis indicam o desvio padrão da média calculados a partir de quatro repetições.

TABELA 14. Atributos químicos calculados dos atributos fundamentais da camada de 20 a 40 cm da área sob pousio e sob cultivo anual de soja após a implantação do segundo ciclo de cultivo (safra 2016/2017)

Produto	Dose	CTC	V	m	Ca/Mg	Ca/K	Mg/K	Ca/CTC	Mg/CTC	K/CTC	H+Al/CTC
		kg ha ⁻¹	cmol _c dm ⁻³				%				
Área sobre pousio (20 a 40 cm)											
Controle	0	5,87 (0,71)	29,75 (9,00)	6,00 (2,71)	1,75 (0,17)	8,15 (1,74)	4,73 (0,87)	17,25 (6,02)	10,25 (3,10)	2,00 (0,00)	70,50 (9,00)
AgroSiCa	500	7,00 (1,12)	19,75 (4,27)	6,75 (1,26)	2,13 (0,15)	7,33 (1,58)	3,40 (0,67)	12,50 (2,65)	5,50 (1,00)	1,75 (0,50)	80,25 (3,77)
AgroSiCa	1000	7,15 (0,44)	17,25 (6,90)	8,50 (3,11)	2,38 (0,43)	6,53 (2,82)	2,85 (1,38)	11,00 (4,69)	4,75 (2,36)	2,00 (0,00)	82,25 (6,99)
Agrossilício	400	6,20 (1,24)	19,00 (3,37)	7,75 (0,96)	1,98 (0,24)	5,78 (1,25)	2,93 (0,29)	11,00 (2,71)	5,75 (0,96)	2,00 (0,00)	81,25 (3,59)
Agrossilício	800	6,77 (0,98)	18,00 (2,83)	8,00 (1,41)	1,95 (0,10)	6,35 (1,49)	3,28 (0,70)	10,50 (1,91)	5,50 (1,00)	2,00 (0,00)	82,00 (2,83)
Área sobre cultivo anual de soja (20 a 40 cm)											
Controle	0	5,95 (0,58)	17,00 (0,82)	9,25 (0,96)	1,93 (0,29)	4,18 (0,39) b	2,25 (0,54)	9,50 (0,58)	5,00 (0,82)	2,25 (0,50)	83,25 (0,50)
AgroSiCa	500	6,18 (0,62)	21,00 (7,70)	7,75 (2,99)	2,20 (0,24)	6,98 (2,02) a	3,18 (0,96)	13,25 (4,99)	6,25 (2,22)	2,00 (0,00)	78,50 (7,19)
AgroSiCa	1000	6,35 (0,57)	19,25 (5,19)	8,25 (3,30)	2,33 (0,24)	5,75 (1,61) a	2,43 (0,50)	11,75 (3,95)	5,00 (1,15)	2,00 (0,00)	81,25 (5,06)
Agrossilício	400	6,03 (0,22)	12,75 (1,50)	11,75 (1,50)	2,05 (0,33)	4,18 (0,24) b	2,10 (0,42)	7,75 (0,96)	3,50 (1,00)	2,00 (0,00)	86,75 (1,50)
Agrossilício	800	5,83 (0,49)	18,50 (6,95)	9,25 (3,77)	2,33 (0,47)	6,03 (1,30) a	2,30 (1,63)	12,25 (3,86)	4,75 (3,59)	2,00 (0,00)	81,00 (7,02)

Atributos químicos: CTC (capacidade de troca catiônica a pH 7,0); V (índice de saturação de bases); m (índice de saturação de alumínio); relação cálcio(Ca)/magnésio(Mg); relação cálcio(Ca)/potássio(K); relação magnésio(Mg)/potássio(K); relação cálcio(Ca)/CTC; relação magnésio(Mg)/CTC; relação potássio(K)/CTC e relação hidrogênio (H) + alumínio (Al)/CTC (EMBRAPA, 2009). Letras nas colunas indicam diferença estatística significativa ao nível de 95% de significância pelo teste de Skott-Knott e sua ausência indica ausência diferença significativa pelo mesmo teste e nível de probabilidade. Números entre parêntesis indicam o desvio padrão da média calculados a partir de quatro repetições.

3.2.2 Teores foliares de nutrientes

As concentrações dos macronutrientes (N, P, K, Ca, Mg e S) e micronutrientes (B, Zn, Fe, Mn e Cu) quantificados na folha diagnóstico sem o pecíolo, coletada no estádio vegetativo V7 a V10 (estádio de desenvolvimento R1, no início do florescimento) encontram-se na tabela 15. Não foram constatadas diferenças nas concentrações de N, P, K, Ca, Mg, S, B, Zn, Fe, Mn e Cu nas áreas sob pousio e sob cultivo anual de soja no segundo ciclo, com exceção de Mg e Zn para área sob pousio e Cu para área sob cultivo anual. Para esses elementos, Mg e Zn para área sob pousio o tratamento controle apresentou maiores concentrações desses nutrientes nas folhas comparado aos demais tratamentos: AgroSiCa 500 e 1000 kg ha⁻¹ e Agrossilício 400 e 800 kg ha⁻¹. Já o Cu, apresentou comportamento inverso, tendo tratamento controle apresentado menor valor em relação aos demais. Para Martinez, Carvalho e Souza (1999), existe uma relação bem definida entre o crescimento e a produção das culturas e o teor dos nutrientes em seus tecidos na qual pode-se avaliar se haverá um crescimento adequado ou não das culturas. Ainda segundo esses autores, os tecidos das plantas, através de sua análise química apresentam o status nutricional da planta em um dado momento, de modo que sua interpretação conjunta a interpretação da análise de solo permite uma melhor avaliação do estado nutricional da cultura. A parte da planta mais usada para tal diagnóstico é a folha, por esta ser a sede do metabolismo e refletir, na sua composição, mudanças nutricionais.

TABELA 15. Concentração de nutrientes e elemento essencial nas folhas de soja cultivadas sob pousio e sob cultivo anual de soja em função do efeito residual da aplicação de AgroSiCa nas doses de 500 e 1000 kg ha e de Agrossilício nas doses de 400 e 800 kg ha (safra 2016/2017)

Produto	Dose	N	P	K	Ca	Mg	S	B	Zn	Fe	Mn	Cu
		kg há			g kg ⁻¹					mg kg ⁻¹		
Área sob pousio												
Controle	0	50,90 (7,08)	2,58 (0,76)	20,53 (1,03)	7,43 (0,51)	4,13 (0,05) a	2,73 (0,29)	30,00 (9,76)	56,00 (6,22) a	105,00 (9,09)	12,75(2,22)	7,25 (1,26)
AgroSiCa	500	44,00 (5,68)	2,03 (0,39)	19,95 (1,64)	7,25 (0,83)	3,53 (0,15) b	2,58 (0,29)	37,75 (5,85)	44,00 (4,40) b	117,75 (3,30)	16,75 (3,30)	8,25 (1,26)
AgroSiCa	1000	44,88 (8,74)	2,00 (0,53)	19,13 (1,60)	7,00 (0,74)	3,60 (0,16) b	2,63 (0,46)	52,00 (42,01)	48,00 (6,16) b	119,00 (4,69)	21,50 (6,76)	8,25 (2,22)
Agrossilicio	400	42,28 (5,68)	1,78 (0,41)	18,25 (1,14)	6,60 (0,16)	3,60 (0,37) b	2,45 (0,25)	31,25 (2,06)	44,00 (2,71) b	126,75 (14,86)	16,25 (2,87)	8,00 (1,41)
Agrossilicio	800	40,73 (3,01)	1,83 (0,19)	19,30 (1,07)	6,95 (0,49)	3,43 (0,22) b	2,38 (0,13)	42,00 (22,24)	42,25 (5,52) b	113,00 (9,31)	17,00 (3,74)	8,25 (1,26)
Área sob cultivo anual de soja												
Controle	0	45,58 (3,46)	2,28 (0,21)	21,85 (0,77)	8,38 (0,15)	4,10 (0,29)	2,95 (0,35)	42,50 (1,29)	46,50 (4,51)	112,50 (5,80)	35,75 (6,90)	7,00 (0,82) b
AgroSiCa	500	49,20 (7,06)	2,38 (0,54)	20,70 (1,26)	8,60 (0,80)	3,78 (0,33)	2,80 (0,36)	39,75 (2,50)	47,50 (5,57)	124,00 (9,90)	27,00 (7,39)	11,25(1,26) a
AgroSiCa	1000	48,00 (1,14)	2,25 (0,06)	21,68 (0,53)	9,10 (0,90)	3,68 (0,10)	2,68 (0,17)	39,25 (1,50)	45,75 (4,19)	109,50 (9,26)	31,00 (8,76)	10,50 (0,58) a
Agrossilicio	400	47,98 (5,35)	2,23 (0,38)	21,15 (1,46)	8,58 (0,37)	3,78 (0,13)	2,70 (0,26)	39,00 (1,41)	46,00 (6,58)	117,00 (11,92)	33,50 (4,80)	11,00 (0,82) a
Agrossilicio	800	49,35 (5,40)	2,38 (0,22)	21,58 (1,83)	8,78 (0,64)	3,75 (0,06)	2,70 (0,29)	38,50 (1,91)	45,75 (7,50)	115,25 (14,57)	26,25 (11,03)	11,50 (1,29) a

N – Método Kjeldahl; fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg), enxofre (S), boro (B), zinco (Zn), ferro (Fe), manganês (Mn), cobre (Cu) - Digestão nitro-perclórica (EMBRAPA, 2009). Letras nas colunas indicam diferença estatística significativa ao nível de 95% de significância pelo teste de Skott-Knott e sua ausência indica ausência diferença significativa pelo mesmo teste e nível de probabilidade. Números entre parêntesis indicam o desvio padrão da média calculados a partir de quatro repetições.

Para o N, nutriente suprido entre 65 a 85% pela fixação simbiótica (BORKERT et al., 1994), as concentrações nas folhas entre 45,0 a 55,0 g kg⁻¹ é considerada suficiente ou médio (EMBRAPA, 2013). No presente estudo, o teor médio desse nutriente nas folhas foi de 44,55 g kg⁻¹ para a soja cultivada na área sob pousio e 48,02 g kg⁻¹ para a soja cultivada na área sob cultivo anual. Com base nessas informações, o teor médio das folhas de soja cultivadas na área sob pousio pode ser classificado como baixo e o teor médio das folhas de soja cultivada na área sob cultivo anual de soja pode ser classificado como suficiente (EMBRAPA, 2013). Embora não seja o foco comparar as áreas, essa diferença constatada na concentração de N foliar pode ser atribuída ao histórico de uso das áreas, pois na área onde já havia cultivo anterior a implementação do experimento possivelmente já havia condições mais favoráveis ao desenvolvimento da cultura.

Quanto as concentrações de P, o teor médio desse nutriente nas folhas foi de 2,04 g kg⁻¹ para a soja cultivada na área sob pousio e 2,30 g kg⁻¹ para a soja cultivada na área sob cultivo anual. Esses valores obtidos tanto para a área sob pousio quanto para área sob cultivo anual de soja podem ser classificados como suficientes segundo faixa apresentada pela Embrapa (2013), a qual encontra-se entre 2,0 a 5,0 g kg⁻¹.

A concentração de K nas folhas de soja cultivadas na área sob pousio apresentou média de 19,43 g kg⁻¹ e naquelas cultivadas na área sob cultivo anual de soja média de 21,39 g kg⁻¹. Para essas áreas, o conteúdo de K nas folhas de soja está dentro nível de suficiência (17,0 – 25,0 g kg⁻¹) preconizado pela Embrapa (2013). Esse nutriente é essencial para a fotossíntese e tem fundamental contribuição para o potencial osmótico das plantas exercendo assim grande impacto na produtividade e na qualidade dos cultivos. Afeta, no caso da cultura da soja, o conteúdo de óleo e proteína nos grãos (DECHEM e NACHTIGALL, 2007).

No caso do S, a faixa de concentração nas folhas de soja considerada como suficiente se encontra entre 2 a 4 g kg⁻¹ (EMBRAPA, 2013). O valor de S nas folhas de soja cultivada na área sob pousio foi de 2,55 g kg⁻¹ e na área sob cultivo anual de 2,77 g kg⁻¹. A essencialidade desse nutriente está relacionada a produção de aminoácidos, proteínas e clorofila e por ser componente de vitaminas e de alguns hormônios nas plantas. Atua ainda no desenvolvimento das raízes, melhorando seu crescimento e promovendo seu vigor e robustez (DECHEM E NACHTIGALL, 2007) e no caso das oleaginosas como a soja, aumenta o teor de óleo nos grãos (SFREDO e LANTMANN, 2007).

Para a área sob pousio, quantificou-se na folha diagnóstico uma concentração média de: 44,55 g kg⁻¹ de N; 19,43 g kg⁻¹ de K; 2,55 g kg⁻¹ de S e 2,04 g kg⁻¹ de P. Já para a área sob cultivo anual, essas concentrações foram de 48,02 g kg⁻¹ de N, de 21,39 g kg⁻¹, de 2,77 g kg⁻¹ de S e 2,30 g kg⁻¹ de P. Essas quantidades presentes na folha estão de acordo com a ordem de requerimento de nutrientes pela soja, a qual tem o N como sendo o elemento mais requerido pela soja, seguido de K, S e P (BORKERT et al., 1994).

Conforme já apresentado na área sob pousio, o tratamento controle apresentou maior valor de Mg (4,13 g kg⁻¹) comparado aos outros tratamentos que apresentaram uma média de 3,54 g kg⁻¹. Já na área sob cultivo anual, não foi constatada nenhuma diferença e o valor médio de todos os tratamentos foi igual a 3,82 g kg⁻¹. Pode-se comprovar também que esses valores se encontram na faixa de suficiência (2,5 a 10,0 g kg⁻¹) proposta pela Embrapa (2013). Assim como o P, o Mg atuaativamente no processo de fotossíntese e apresenta um forte sinergismo com a absorção e transporte de P na planta. Esse nutriente (Mg) tem papel estrutural como componente da molécula de clorofila e é requerido na manutenção de organelas, ácidos nucleicos e membranas.

Como também já reportado, na área sob pousio, a concentração de Zn no tratamento controle foi superior àqueles que receberam os produtos AgroSiCa e Agrossilício nas duas doses avaliadas. Para o elemento Cu, observou-se um comportamento inverso em relação ao primeiro ciclo de cultivo (safra 2016/2016), pois nesse segundo ciclo (safra 2016/2017) constatou-se que sua concentração nas folhas de soja pertencentes a área sob cultivo anual apresentou o menor valor no tratamento controle comparado aos demais tratamentos que receberam aplicação de Si (AgroSiCa a 500 e 1000 kg ha⁻¹ e Agrossilício a 400 e 800 kg ha⁻¹).

3.2.3 Produção

Para a análise do desempenho da cultura da soja sob influência do efeito residual da aplicação dos produtos AgroSiCa 500 e 1000 kg ha⁻¹ e Agrossilício 400 e 800 kg ha⁻¹ no primeiro ciclo (safra 2015/2016), foram medidos e avaliados os parâmetros peso de 1000 grãos. A produção foi estimada com base na coleta de plantas da área útil e extrapolada para a produção em 1 hectare, conforme realizado na primeira safra. Assim como ocorreu no primeiro ciclo (safra 2015/2016) para as duas áreas, sob pousio e sob cultivo anual, no segundo ciclo (safra 2016/2017) também não houve diferenças entre

os tratamentos: controle, AgroSiCa 500 e 1000 kg ha⁻¹ e Agrossilício 400 e 800 kg ha⁻¹ (Figura 14). A média do peso de 1000 grãos no primeiro ciclo (safra 2015/2016) foi de 145 g para a área sob pousio e 141 g para área sob cultivo anual. No segundo ciclo (safra 2016/2017), esses valores foram iguais 138 g para a área sob pousio e 147 g para área sob cultivo anual.

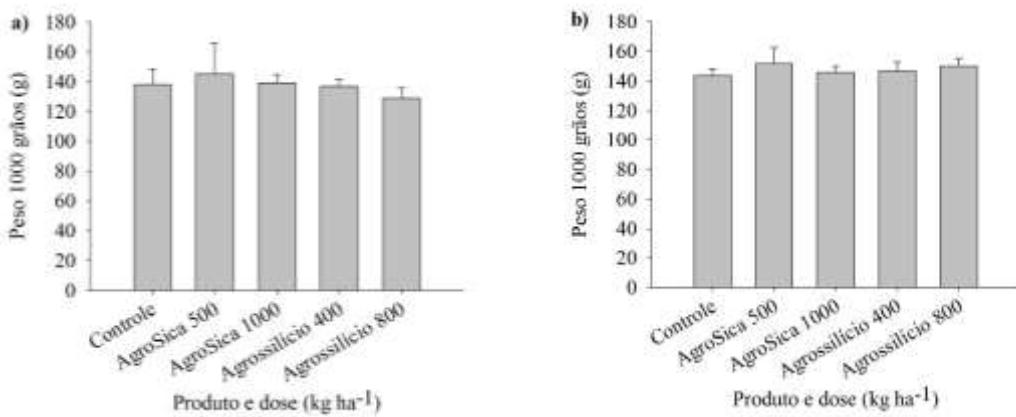


FIGURA 14. Peso de 1000 grãos (g) de soja cultivada na área sob pousio (a) e na área sob cultivo anual com soja (b), safra 2016/2017. Colunas representam as médias e suas respectivas barras o desvio padrão da média. Letras indicam diferença estatística significativa ao nível de 95% de significância pelo teste de Skott-Knott e sua ausência indica que não houve diferença significativa pelo mesmo teste e nível de probabilidade. Coeficientes de variação iguais a: 9,34 e 5,35 % respectivamente para (a) e (b).

Para a variável produção expressa em kg ha⁻¹, na área cultivada sob pousio, tal como ocorreu no primeiro ciclo de cultivo (safra 2015/2016), nesse segundo ciclo (safra 2016/2017) de cultivo, também não houve diferença entre o tratamento controle e os que receberam os produtos AgroSiCa e Agrossilício, independente das doses (Figura 15). A produção média de soja na área sob pousio, no primeiro ciclo de cultivo (safra 2015/2016) foi igual a 3491 kg ha⁻¹ e nesse segundo ciclo de cultivo (safra 2016/2017) foi igual a 3176 kg ha⁻¹.

Já para a área sob cultivo anual de soja, no primeiro ciclo de cultivo (safra 2015/2016), a produção do tratamento controle foi igual àquela dos tratamentos que receberam o produto AgroSiCa em ambas doses (500 e 1000 kg ha⁻¹), com média igual a 3721 kg ha⁻¹, e superiores aos tratamentos que receberam Agrossilício, em ambas das doses (400 e 800 kg ha⁻¹), com média igual a 2859 kg ha⁻¹. Já no segundo ciclo (safra 2016/2017), independentemente da área, não foi constatada diferença entre os tratamentos avaliados: controle, AgroSiCa 500 e 1000 kg ha⁻¹ e Agrossilício 400 e 800

kg ha^{-1} . A produção média de soja no segundo ciclo (safra 2016/2017), para a área sob pousio, foi de 3176 kg ha^{-1} , conforme já reportado, e para a área sob cultivo anual, igual a 4152 kg ha^{-1} .

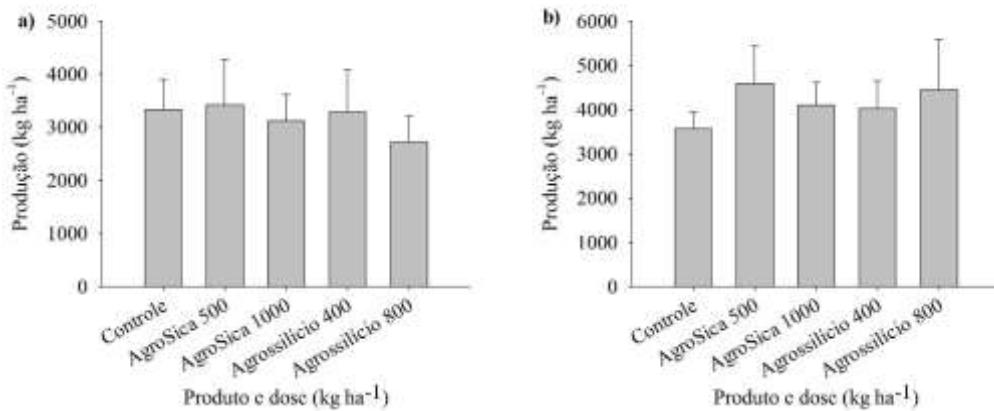


FIGURA 15. Produção (kg ha^{-1}) da soja cultivada na área sob pousio (a) e na área sob cultivo anual (b), safra 2016/2017. Umidade dos grãos igual a 13%. Colunas representam as médias e suas respectivas barras o desvio padrão da média. Letras indicam diferença estatística significativa ao nível de 95% de significância pelo teste de Skott-Knott e sua ausência indica que não houve diferença significativa pelo mesmo teste e nível de probabilidade. Coeficientes de variação iguais a: 24,85 e 21,15 % respectivamente para (a) e (b).

O teor de nutrientes no solo (Tabelas 11 e 12) e (Figuras 10, 11, 12 e 13) estiveram adequados para o cultivo da soja, conforme a proposição da Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais (RIBEIRO et al., 1999). Com relação aos teores dos nutrientes nas folhas (Tabela 15) e nos grãos (Tabela 16), as concentrações também estavam nas faixas de suficiência propostas pela Embrapa (2013). Apesar da homogeneidade do teor dos nutrientes entre os compartimentos avaliados (solo, folhas e grãos) esperava-se com o segundo ciclo de cultivo um efeito positivo do residual de aplicação dos produtos AgroSiCa e Agrossilício, sobretudo nas maiores quantidades, o que não foi constatado pelas variáveis analizadas.

Cabe ressaltar ao considerar os dados da safra brasileira de 2016/2017, a produtividade média do país que foi de 3362 kg ha^{-1} , a produtividade média do Paraná de 3721 kg ha^{-1} e a produtividade de Minas Gerais de 3466 kg ha^{-1} (CONAB, 2017). Pelos resultados obtidos pelo presente estudo no segundo ciclo de cultivo da soja (safra 2016/2017), a média de produção de 3176 kg ha^{-1} na área sob pousio e 4152 kg ha^{-1} na área sob cultivo anual de soja não ficam aquém da média nacional, tendo inclusive a

área sob cultivo anual de soja média de produção superior à média do Paraná, Estado com a maior produtividade brasileira.

Os resultados obtidos no segundo ciclo de cultivo mostram que o aumento do suprimento de Ca e Si aportados via AgroSiCa e Agrossilício aplicados no primeiro ciclo de cultivo não influenciaram na produção da cultura da soja no segundo ciclo de cultivo.

3.2.4 Teores de nutrientes nos grãos

Na área sob pousio, os teores de N, P, K, Ca, Mg, S, B, Zn, Fe, Mn nos grãos de soja não diferiram entre os tratamentos controle, AgroSiCa 500 e 1000 kg ha⁻¹ e Agrossilício 400 e 800 kg ha⁻¹. Na área sob cultivo anual, não apresentaram diferenças entre os tratamentos, os teores de N, K, Ca, B, Zn, Fe e Mn nos grãos de soja. O teor médio de N nos grãos na área sob pousio foi igual 46,43 g kg⁻¹ e 44,45 g kg⁻¹ na área sob cultivo anual. Com relação ao K, que também não diferiu entre os tratamentos quanto ao teor desse nutriente nos grãos, apresentou média de 20,74 g kg⁻¹ na área sob pousio e 21,21 g kg⁻¹ na área sob cultivo anual (Tabela 16).

No que diz respeito ao teor de P nos grãos de soja cultivada na área sob pousio, conforme já relatado não houve diferença entre os tratamentos e sua concentração média foi igual 3,45 g kg⁻¹. Já a área cultivada sob cultivo anual de soja, os tratamentos que receberam o AgroSiCa e Agrossilício nas duas doses não diferiram entre si, mas foram superiores ao controle. O grão colhido na área que recebeu AgroSiCa e Agrossilício apresentou concentração média de P igual a 4,18 g kg⁻¹ enquanto no tratamento controle a média foi igual a 3,53 g kg⁻¹.

Na área cultivada sob pousio, apenas houve diferença estatística nos teores de Fe, Mn e Cu. Para o Fe, o tratamento que recebeu o produto AgroSiCa na dose de 500 kg ha⁻¹ foi superior aos demais tratamentos (controle, AgroSiCa 1000 kg ha⁻¹ e Agrossilício 400 e 800 kg ha⁻¹). Para o Mn e Cu, o tratamento controle foi inferior aos demais tratamentos que receberam Si independente da fonte e da dose. Na área sob cultivo anual, além do P conforme já descrito, também foi constatada diferença entre os tratamentos com relação ao teor de Mg, S e Cu, para os quais o tratamento controle apresentou o menor teor dos elementos nos grãos comparado aos tratamentos que receberam Si independente da fonte e da dose (AgroSiCa 500 e 1000 kg ha⁻¹ e Agrossilício 400 e 800 kg ha⁻¹) (Tabela 16).

TABELA 16. Concentração de nutrientes e elemento essencial nos grãos de soja cultivadas sob pousio e sob cultivo anual de soja em função do efeito residual da aplicação de AgroSiCa nas doses de 500 e 1000 kg ha e de Agrossilício nas doses de 400 e 800 kg ha (safra 2016/2017)

Produto	Dose	N	P	K	Ca	Mg	S	B	Zn	Fe	Mn	Cu
		kg ha ⁻¹			g kg ⁻¹					mg kg ⁻¹		
Área sob pousio												
Controle	0	46,60 (2,62)	3,80 (1,07)	20,95 (0,87)	3,65 (0,21)	2,70 (0,28)	3,13 (0,29)	20,75 (2,06)	43,25 (7,18)	80,50 (9,15) b	17,00 (1,41) b	22,00 (1,41) b
AgroSiCa	500	48,53 (1,75)	3,63 (0,38)	20,95(0,61)	3,53 (0,28)	2,73 (0,25)	3,20 (0,12)	21,25 (3,30)	56,00 (2,00)	91,75 (9,07) a	20,50 (0,58) a	27,25 (2,06) a
AgroSiCa	1000	45,38 (0,88)	3,43 (0,28)	20,40 (1,61)	3,38 (0,22)	2,58 (0,26)	3,08 (0,17)	23,00 (4,16)	48,25 (2,99)	74,75 (8,85) b	21,25 (2,22) a	26,00 (2,00) a
Agrossilício	400	46,08 (1,20)	3,48 (0,42)	20,33 (0,81)	3,48 (0,22)	2,58 (0,22)	3,20 (0,41)	20,50 (1,91)	59,75 (12,95)	79,75 (6,34) b	22,00 (2,45) a	25,25 (2,63) a
Agrossilício	800	45,58 (3,26)	3,38 (0,29)	21,08 (1,14)	3,68 (0,05)	2,58 (0,17)	3,15 (0,06)	17,75 (8,50)	65,00 (27,04)	81,75 (6,08) b	21,50 (0,58) a	25,75 (2,22) a
Área sob cultivo anual de soja												
Controle	0	46,60 (0,57)	3,53(0,13) b	20,15 (0,54)	3,60 (0,16)	2,50 (0,00) b	3,03 (0,15) b	23,75 (1,26)	62,25 (25,72)	81,00 (17,64)	23,00 (2,16)	21,75 (0,96) b
AgroSiCa	500	44,53 (5,09)	4,33 (0,44) a	22,28 (1,32)	3,80 (0,08)	2,88 (0,22) a	3,55 (0,10) a	29,25 (2,22)	56,50 (16,82)	102,00 (17,51)	23,50 (2,52)	24,75 (1,50) a
AgroSiCa	1000	42,78 (1,16)	4,00 (0,16) a	21,25 (0,69)	3,75 (0,26)	2,75 (0,13) a	3,53 (0,17) a	28,00 (6,22)	70,50 (55,85)	105,50 (16,66)	25,00 (1,83)	23,75 (1,26) a
Agrossilício	400	41,75 (4,19)	4,10 (0,34) a	21,20 (0,93)	3,65 (0,10)	2,80 (0,14) a	3,55 (0,17) a	28,25 (3,50)	47,50 (8,35)	96,25 (7,14)	25,75 (1,71)	24,75 (1,26) a
Agrossilício	800	46,60 (5,64)	4,28 (0,29) a	21,68 (0,56)	3,68 (0,17)	2,85 (0,17) a	3,45 (0,17) a	28,75 (1,71)	45,75 (7,72)	89,75 (12,58)	23,00 (2,45)	24,75 (1,71) a

Nitrogênio (N) – Método Kjeldahl; fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg), enxofre (S), boro (B), zinco (Zn), ferro (Fe), manganês (Mn), cobre (Cu) - Digestão nitro-perclórica (EMBRAPA, 2009). Letras nas colunas indicam diferença estatística significativa ao nível de 95% de significância pelo teste de Skott-Knott e sua ausência indica ausência diferença significativa pelo mesmo teste e nível de probabilidade. Números entre parêntesis indicam o desvio padrão da média calculados a partir de quatro repetições.

A absorção de nutrientes pelas plantas é influenciada por diversos fatores, tais como condições climáticas, diferenças genéticas entre cultivares, teor de nutrientes no solo e tratos culturais (EMBRAPA, 2013). Para a cultura da soja, a quantidade de nutrientes absorvida e exportada nos grãos em cada tonelada produzida é apresentada na tabela 17 (EMBRAPA, 2013). Fazendo uma comparação com os dados da literatura e os valores encontrados no presente trabalho nota-se para os elementos analisados, exceto o N, P, S e Mn que os teores desses nutrientes encontrados nos grãos de soja estão acima dos valores de referência preconizados pela Embrapa (2013). Tais resultados estão em consonância com a elevada produtividade da cultura em ambas áreas estudadas e a ausência de diferenças entre os tratamentos utilizados (Controle, AgroSiCa 500 e 1000 kg ha⁻¹ e Agrossilício 400 e 800 kg ha⁻¹) nos parâmetros peso de 1000 grãos e produção medidos.

TABELA 17. Quantidade de nutrientes absorvida e exportada nos grãos pela cultura da soja por tonelada produzida

Grãos*	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	Ca	Mg	S	B	Cu	Fe	Mn	Zn
	----- kg (1000 kg) ⁻¹ ou g kg ⁻¹ -----						----- mg kg ⁻¹ -----				
Embrapa**	51	10	20	3	2	5,4	20	10	70	30	40
Área sob pousio	46,4	3,5	20,7	3,5	2,6	3,2	20,7	26,1	91,8	21,3	54,5
Porcentagem***	91	35	104	118	132	58	103	261	131	71	136
Área sob cultivo	44,5	4,2	21,3	3,7	2,8	3,5	27,6	24,5	94,9	24,1	56,5
Porcentagem***	87	42	107	123	141	65	138	245	136	80	141

* Grãos: para os elementos que foram constadas diferenças entre os tratamentos, para efeito de comparação nesta tabela foi considerada a média daquele grupo que apresentou o maior valor, abrangendo todos os tratamentos contidos no respectivo grupo; ** Fonte: Embrapa (2013); *** Porcentagem = (valor medido / valor referência) x 100.

A não constatação dos efeitos dos tratamentos (AgroSiCa 500 e 1000 kg ha⁻¹ e Agrossilício 400 e 800 kg ha⁻¹) com relação aos diversos atributos avaliados se devem em parte ao fato das áreas apresentarem os valores dos nutrientes em concentrações satisfatórias a uma elevada produção da soja, o que pode ser constatado pelos elevados valores de produção comparados com a média local e nacional. Com relação aos atributos dos avaliados para o solo, cabe também ressaltar que a falta de efeito com relação a aplicação de Si se deve em parte a magnitude de diferenças capazes de serem detectadas pelos atributos avaliados (P disponível – Mehlich 1 e P remanescente), associado também a grande dinâmica que o Si apresenta no solo com relação a

facilidade de combinar com diversos elementos na solução, tais como Fe, Al, Ca e outros.

4 CONCLUSÕES

Nas condições experimentais envolvendo a aplicação do subproduto da indústria de fertilizantes fosfatados, AgroSiCa, e do Agrossilício como condicionador de solo; o cultivo de soja, tanto no primeiro quanto no segundo ano, e os atributos avaliados não comprovaram aumento na disponibilidade de nutrientes no solo para as plantas, no desenvolvimento e incremento de nutrientes nas folhas e nos grãos, bem como no aumento na produtividade da cultura avaliada. Cabe ressaltar que a não comprovação do efeito se refere a aplicação do produto em somente duas doses, em um único tipo solo, em uma única época e forma de aplicação. Recomenda-se avaliar o produto em outros tipos de solo, envolvendo outras doses, formas de aplicação e época, além de outras culturas.

5 REFERÊNCIAS

BALAKHNINA, T.; BORKOWSKA, A. Effects of silicon on plant resistance to environmental stresses: review. **International Agrophys**, v. 27, n. 2, p. 225-232, 2013. <https://doi.org/10.2478/v10247-012-0089-4>

BORKERT, C.M. et al. Seja o doutor da sua soja. **Informações Agronômicas**, Piracicaba, n. 66, 1994. 16p.

CHAVES, A.P. Rotas tecnológicas convencionais e alternativas para a obtenção de fertilizantes. In: FERNANDES, F.R.C; LUZ, A.B; CASTILHOS, Z.C. **Agrominerais para o Brasil**. 3. Ed. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral, 2010. p. 45- 61.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO – CONAB. **Acompanhamento da safra brasileira grãos**, v. 4, n. 9, Safra 2016/2017 – Nono levantamento, Brasília, p. 1-160. Junho 2017.

DECHEN, A.R.; NACHTIGALL, G.R. Elementos requeridos à nutrição de plantas. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V, V.H.; BARROS, N.F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B.; NEVES, J.C. (Eds). **Fertilidade do Solo**. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. 2007. p. 91 -1321.

EBERHARDT, D.N. et al. Influência da granulometria e da mineralogia sobre a retenção do fósforo em Latossolos sob pastagens no Cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, n. 3, p. 1009-1016, 2008.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUARIA - EMBRAPA. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. 2^a Ed. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2009. 627 p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUARIA. **Manual de métodos de análise de solos**. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa em Solos, 2011. 230 p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUARIA. **Tecnologias de Produção de Soja – Região Central do Brasil 2014**. Londrina: Embrapa Soja, 2013. 265 p.

EPSTEIN, E.; BLOOM, A. **Mineral Nutrition of Plants: Principles and Perspectives**. 2 Ed. Sunderland: Sinauer Associates, 2004.

FERREIRA, D. F. Sisvar: A computer statistical analysis system. **Ciência Agrotecnologia**, Lavras, v. 35, n. 3, p. 1039-1042, 2011.

FERREIRA, M. M. Caracterização física do solo. In: LIER, Q.J. van (Ed.) **Física do Solo**. Viçosa - MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. 2010. p. 1-27.

FREITAS, L. B.; FERNANDES, D. M.; MAIA, S. C. M. Interação silício e alumínio em plantas de arroz de terras altas cultivadas em solo alumínico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 36, p. 507-515, 2012.

HUNGRIA, M.; CAMPO, R. J.; MENDES, I. C. **Fixação biológica do nitrogênio na cultura da soja**. Londrina: Embrapa Soja, 2001. 48 p.

KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A.B. **Trace elements from soil to human**. New York: Springer-Verlag, 2007. 561 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-32714-1>

KORNDÖRFER, G.H; PEREIRA, H.S.; NOLLA, A. **Análise de silício no solo, planta e fertilizante**. Uberlândia: UFU/ICIAG, 2004. (Boletim Técnico nº 02).

KVEDARAS, O. L.; KEEPING, M. G. Silicon impedes stalk penetration by the borer *Eldana saccharina* in sugarcane. **Entomologia Experimentalis et Applicata**, Amsterdam, v.125, n.1, p .103-110, 2007.

LOPES, A.S.; GUILHERME, L.R.G. A career perspective on soil management in the Cerrado region of Brazil. **Advances in Agronomy**, v. 137, p. 1-72, 2016. <https://doi.org/10.1016/bs.agron.2015.12.004>

MA, J. F. Role of silicon in enhancing the resistance of plants to biotic and abiotic stresses. **Soil Science and Plant Nutrition**, v. 50, n. 1, p. 11-18, 2004. <https://doi.org/10.1080/00380768.2004.10408447>

MALAVOLTA, E. **Manual de nutrição mineral de plantas.** São Paulo: Agronômica Ceres, 2006. 638p.

MANOHARAN, V. et al. Interactive effects of soil acidity and fluoride on soil solution aluminium chemistry and barley (*Hordeum vulgare* L.) root growth. **Environmental Pollution**, v. 145, n. 3, p. 778-786, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.05.015>

MARTINEZ, H.E.P.; CARVALHO, J.G.; SOUZA, R.B. Diagnose foliar. In: RIBEIRO, A.C; GUIMARÃES, P.T.G & ALVAREZ, V.V.H (Eds.) **Recomendações para uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais: 5ª Aproximação.** Viçosa, MG: Comissão de Fertilidade do solo do Estado de Minas Gerais. 1999. p.143-168.

MOTTA, P. E. F. et al. Adsorção e formas de fósforo em latossolos: influência da mineralogia e histórico de uso. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, n. 2, p. 349-359, 2002.

NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V. V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. (Eds). **Fertilidade do Solo.** Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. 1017 p.

POZZA, A.A.A. et al. Retenção e dessorção competitivas de ânions inorgânicos em gibbsita natural de solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 42, n. 11, p. 1627-1633, 2007. <https://doi.org/10.1590/S0100-204X2007001100015>

RIBEIRO, A.C.; GUIMARÃES, P.T.G.; ALVAREZ, V.V.H (Eds.) **Recomendações para uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais: 5ª Aproximação.** Viçosa, MG: Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais, 1999. 359 p.

ROMAR, A. et al. Influence of fluoride addition on the composition of solutions in equilibrium with acid soils. **Pedosphere**, v. 19, n. 1, p. 60-70, 2009. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(08\)60084-3](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(08)60084-3)

SANDIM, A.D.S et al. Phosphorus availability in oxicidic soils treated with lime and silicate applications. **Revista Brasileira de Ciência do Solo.** Viçosa, v. 38, n. 4, p. 1215-22, 2014.

SFREDO, G.J; LANTMANN, A.F. **Enxofre: nutriente necessário para maiores rendimentos da soja.** Londrina, Embrapa Soja 2007. 6 p. (Circular técnica, 53)

VALLE, L.A.R. et al. Beneficial use of a by-product from the phosphate fertilizer industry in tropical soils: effects on soil properties and maize and soybean growth. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 113-120, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.07.037>

VITTI, G.C.; TREVISAN, W. Manejo de macro e micronutrientes para alta produtividade de soja. **Informações Agronômicas**, Piracicaba, 2000. 16p. (Encarte Técnico 90).

WINTERS, P.J.A. et al. Transitions to sustainable management of phosphorus in Brazilian agriculture. **Scientific Reports**, v. 8, n. 2537, 2018.