

UFRRJ

INSTITUTO DE AGRONOMIA

**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA
CIÊNCIA DO SOLO**

DISSERTAÇÃO

**Avaliação do Uso de um Resíduo de Isolamento
Térmico a Base de Silicato de Cálcio na Agricultura**

Hugo José de Oliveira Zoffoli

2008



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE AGRONOMIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA
CIÊNCIA DO SOLO**

**AVALIAÇÃO DO USO DE UM RESÍDUO DE ISOLAMENTO
TÉRMICO A BASE DE SILICATO DE CÁLCIO NA AGRICULTURA**

HUGO JOSÉ DE OLIVEIRA ZOFFOLI

Sob a Orientação do Professor
Everaldo Zonta

e Co-orientação do Professor
Eduardo Lima

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Curso de Pós-Graduação em Agronomia, Área de Concentração em Ciência do Solo

Seropédica, RJ
Agosto de 2008

631.8

Z85a

T

Zoffoli, Hugo José de Oliveira, 1982-

Avaliação do uso de um resíduo de isolamento térmico a base de silicato de cálcio na agricultura / Hugo José de Oliveira Zoffoli - 2008.

126f. : il.

Orientador: Everaldo Zonta.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de Pós-Graduação em Agronomia.

Bibliografia: f. 120-126.

1. Fertilidade do solo - Teses. 2. Solos - Acidez - Teses. 3. Adubos e fertilizantes - Teses. 4. Física do solo - Teses. 5. Química do solo - Teses. I. Zonta, Everaldo. II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Curso de Pós-Graduação em Agronomia. III. Título.

É permitida a cópia parcial ou total desta dissertação, desde que citada a fonte.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE AGRONOMIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA – CIÊNCIA DO SOLO**

HUGO JOSÉ DE OLIVEIRA ZOFFOLI

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências** no Curso de Pós-Graduação em Agronomia, área de Concentração em Ciência do Solo.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 20 / 08 / 2008

Everaldo Zonta. Dr. UFRRJ
(Orientador)

Adelson Paulo de Araújo. Dr. UFRRJ

Renato de Mello Prado. Dr. UNESP

Nós somos as escolhas que temos e
seremos as tentativas que fizemos.
(Hugo J. O. Zoffoli)

DEDICATÓRIA

Dedico à
Alvanir, Waldete, Carolina e Mariana

AGRADECIMENTO

A estes agradeço:

Força maior que existe, mas não dá pra ver, por permitir que todos estes abaixo fizessem parte de minha vida e por encorajar nos momentos mais difíceis.

Aos meus pais Waldete e Alvanir, sem muitas palavras, simplesmente por tudo.

À minha irmã Mariana e a tia Luzia pelo carinho, confiança e incentivo.

À Carolina, simplesmente pelo amor o qual permite que as dificuldades desapareçam e a confiança se estabeleça.

Ao Bili doido (in memória) pelas reflexões da vida e sua simplicidade.

Ao amigo, orientador e professor Everaldo Zonta, pela amizade, confiança, atenção e orientação.

Ao “amigo-irmão” Fabio Cardoso de Freitas, pelas “zilhões” de ajudas e idéias nas “zilhões” de ocasiões.

Ao amigo Adelson Paulo de Araújo, pela convivência e visão da vida compartilhadas.

Aos estagiários de passagem e principalmente os de “ficagem” (Rosimar, Alexandre, Ágata e Natália), pela ajuda nas atividades, pelos questionamentos, pela aprendizagem e pela amizade,

Ao professor e co-orientador Eduardo Lima, pelo apoio e confiança dados.

À amiga e “chefe” Evânia, pela amizade, confiança e ajuda prestada.

À amiga Raquel, pela convivência.

Aos colegas Gláucio, Tia Elisa e Luciene pela convivência e recepção.

Aos “amigos-irmãos” do 131 Novíssimo (Alexandre, Marco e Lester) pelos momentos vividos e incentivo.

Ao amigo e orientador Paulo César do Nascimento pelos ensinamentos, confiança e incentivo.

Aos colegas de turma e de trabalho, principalmente aqueles de mesmo pai (Fábio, Carla, Fabiano, Gláucio, Jair, Juliano, Patrick, Nivaldo, Ingrid e Rose) ou mesmo os de pai vizinho (Adierson, Ademir, Márcio, Vinícius, Fabiana, Natália, Eduardo), em que podia “catar-emprestado” reagentes, soluções, vidrarias e papel toalha.

A todos os professores que pude ter contato, pelos ensinamentos, atenção e orientação.

Aos laboratoristas e funcionários (Jair, Renato, Bruno, Irani, Ancelmo, Andréia, Manoel, Elizabete, Moraes, Luciene, Roberto, Marquinho, Cristiane, Lorivall, Pedro e Jucélio), pela paciência e ajuda.

Ao Rogério e Vera pela confiança e incentivo.

Aos professores João Luiz Lani, Gilberto Bernardo de Freitas e Paulo César do Nascimento pela confiança e recomendação.

Aos colegas de infância e atuais pelas lembranças rejuvenescedoras.

Aos amigos do nove (Zé(s), Carmem, Kátia (in memória), Cristiano, Agenor, Tito, a galera da vila, o parceiro da padaria, a tia do cabelo, a tia do cachorro quente).

Ao CNPq pela bolsa de estudos, chave para a manutenção.

Ao Departamento de Solos – UFRRJ como estrutura física e social.

À UFRRJ por fazer parte de minha história e permitir que eu faça da dela.

A todos que de forma direta ou indireta contribuíram, o meu muito obrigado!!!

BIOGRAFIA

Hugo José de Oliveira Zoffoli nasceu em 26 de junho de 1982, tem como cidade natal Santo Antônio do Aventureiro – MG. Foi aluno da Escola Estadual Miranda Manso – EEMM até o Ensino Fundamental e cursou o Ensino Médio na Escola da Comunidade Professor Sérgio Ferreira – CNEC em Além Paraíba – MG. Em 2000, ingressou no curso de Agronomia pela Universidade Federal de Viçosa – UFV, onde em 2005 obteve o Título de Engenheiro Agrônomo. Foi bolsista de Iniciação Científica pelo CNPq no Departamento de Solos da UFV entre 2002 e 2004. Atuou como Eng. Agrônomo autônomo prestando consultoria sobre turismo rural e as culturas de feijão, milho, sorgo, cana, pastagens, tomate, pimentão, jiló e cebola de 2005 a 2006; neste mesmo período lecionou aulas de Química Geral na EEMM, e em julho de 2006 ingressou no Programa de Mestrado do CPGA-CS da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – UFRRJ.

RESUMO GERAL

ZOFFOLI, Hugo José de Oliveira. **Avaliação do uso de um resíduo de isolamento térmico a base de silicato de cálcio na agricultura**. 2008. 126f. Dissertação (Mestrado em Agronomia, Ciência do Solo). Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2008.

O presente estudo teve como objetivo geral avaliar a viabilidade agrônômica, técnica e ambiental da destinação de um resíduo sólido a base de silicato de cálcio, proveniente de placas de isolamento térmico em tubulações superaquecidas da REDUC (Refinaria Duque de Caxias), como um insumo agrícola. Para tanto, foram conduzidos três ensaios, dividindo estes em capítulos. No primeiro capítulo foram realizadas análises laboratoriais para caracterização física e química dos resíduos, preconizando os parâmetros exigidos pela legislação brasileira, usando-se também dois calcários e uma escória de siderurgia. Realizou-se um ensaio de incubação em diferentes doses dos materiais corretivos, avaliando-se após 90 dias os atributos químicos relacionados à acidez do solo. Logo, verificou-se que o hidrossilicato tem potencial como corretivo da acidez do solo, permite adicionar quantidades significativas de Si, sem grandes alterações no pH do solo e apresenta baixos teores de metais pesados tóxicos. No segundo capítulo conduziu-se um ensaio para determinação da granulometria, um ensaio onde se verificou a influência de impurezas de metais de transição na determinação do poder neutralizante (PN), e determinaram-se as taxas de reatividade de frações granulométricas em dois Argissolos. A metodologia empregada para a determinação da granulometria, não foi apropriada para o hidrossilicato, devendo-se diminuir a massa de amostra e aumentar o tempo de agitação. A determinação do PN pela metodologia tradicional por meio de titulação ácido-base, para materiais que apresentem elevados teores de metais de transição em sua composição, subestima o PN destes materiais. Nas frações mais grosseiras, ABNT 10 a 20 e ABNT 20 a 50, a natureza física do material condiciona maior influência sobre sua reatividade, podendo-se admitir aos 90 dias três classes de partículas para os calcários (10 a 20) (20 a 50) e (< 50), com taxas de reatividade distinta, sendo, respectivamente na média dos dois solos, 21%, 44% e 59%. Para a escória estudada, podem-se admitir duas classes de frações granulométricas (10 a 20 e < 20), com reatividade distinta, sendo, respectivamente, na média dos dois solos, 50% e 64%. Já o hidrossilicato apresentou alta reatividade em todas as frações estudadas, verificou-se apenas uma classe de resposta (< 10), com reatividade média nos dois solos de 69%. No terceiro capítulo é abrangido, um experimento em vasos com o objetivo de avaliar o efeito da aplicação localizada de hidrossilicato de cálcio com a adubação de plantio no desenvolvimento do arroz e na zona de adubação do solo. Para isto confeccionaram-se vasos específicos (Vaso ZZ) que possibilitam com cilindros metálicos a amostragem radial em torno da faixa de aplicação do adubo, amostrando-se a 1 cm; 1 a 1,5 cm; 1,5 a 2 cm e 2 a 3 cm de raio, a partir do centro da faixa de aplicação do adubo. Foi feita a adubação do arroz simulando um plantio em linha no campo, onde se variou a adubação de plantio com NPK ou PK, sem ou com duas doses de hidrossilicato, envolvendo os grânulos de super fosfato triplo (ST) em forma de pélete. As plantas de arroz foram cultivadas por 45 dias. Com a aplicação localizada de hidrossilicato de cálcio na adubação de plantio ocorreu uma redução da acidez gerada pelo ST, redução da mobilidade do P proveniente do ST, diminuição da absorção de P pelo arroz e diminuição do número de folhas senescentes.

Palavras-chave: Hidrossilicato. Análise de corretivo. Eficiência de fertilizantes.

GENERAL ABSTRACT

ZOFFOLI, Hugo José de Oliveira. **Evaluation of the use of a thermal isolation residue in the based calcium silicate in agriculture.** 2008. 126p. Dissertation (Master Science in Agronomy, Soil Science) Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2008.

This study aimed at evaluating the agronomic, technical and environmental feasibility of the destination of solid waste based on calcium silicate, from slabs of thermal insulation on overheated pipes from REDUC (Duque de Caxias Refinery), as an agricultural input. In this sense, three tests were conducted, which are presented in the following chapters. In the first chapter laboratory tests were performed for physical and chemical characterization of the residue, preconizing the parameters required by the Brazilian legislation, and also using two limestones and a slag of steel. There was an incubation test at different doses of corrective materials, evaluating after 90 days the chemical attributes related to soil acidity. Therefore, it was found out that the hydrossilicate has potential as a soil acidity corrective, allows for addition of significant amounts of Si, with no major changes in soil pH, and presents low levels of toxic heavy metals. In the second chapter, an experiment was carried out to measure granulometry and the influence of transition-metal impurities in determining the neutralization power (NP) was evaluated. Moreover, the reactivity rates of granulometric fractions were determined in two soils, classified as Ultisols and Alfisols. The methodology used to determine the granulometry was not appropriate to the hydrossilicate, hence it is necessary to reduce the mass of the sample and increase time of agitation. The NP determination by the traditional methodology through acid-base titration, for materials that present high levels of transition metals in their composition, underestimates the NP in such materials. In more coarse fractions, ABNT 10 to 20 and ABNT 20 to 50, the physical nature of the material conditions greater influence on their reactivity, so three classes of particles for the limestone (10 to 20) (20 to 50) and (< 50) can be admitted, with different rates of reactivity, respectively on the average of the two soils, 21%, 44% and 59%. For the slag studied, two classes of size fractions (10 to 20 and <20) can be admitted, with distinct reactivity, respectively on the average of the two soils, 50% and 64%. However, the hydrossilicate showed high reactivity in all the studied fractions, there was only one class of response (<10) with reactivity average of 69% in the two soils. In the third chapter, an experiment in pot was conducted to evaluate the effect of the localized application of calcium hydrossilicate, with the planting fertilization in the development of rice and the soil fertilization area. To accomplish that, specific pots were used (Pot ZZ), which enable radial sampling around the fertilizer application track with metal cylinders, sampled up to 1cm; 1 to 1.5 cm, 1.5 to 2 cm and 2 to 3 cm of radius from the center of the fertilizer application track. A rice fertilization was carried simulating a plantation in a line in the field, where the planting fertilization was varied with NPK or PK, with and without two doses of hydrossilicate digging the super triple (ST) fertilizer granules in the form of pellets. The rice plants have been grown for 45 days. With the localized application of calcium hydrossilicate in planting fertilization there was a decrease in acidity generated by ST, in the mobility of P from ST, in the absorption of P by rice, and in the number of senescent leaves.

Key words: Hydrossilicate. Analysis of corrective. Efficiency of fertilizers.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO GERAL	1
2	CAPÍTULO I – CARACTERIZAÇÃO LABORATORIAL DO POTENCIAL DO HIDROSSILICATO COMO CORRETIVO DA ACIDEZ DO SOLO E/OU FORNECEDOR DE NUTRIENTES	3
2.1	RESUMO	4
2.2	ABSTRACT	5
2.3	INTRODUÇÃO	6
2.4	REVISÃO DE LITERATURA	7
2.4.1	Escória de Siderurgia	7
2.4.2	Escória de Desfosforação	10
2.4.3	Escória de Produção de Ácido Fosfórico por Via Seca	12
2.4.4	Termofosfato	12
2.4.5	Minerais Silicatados	12
2.4.6	Correção da Acidez do Solo com Silicatos	13
2.4.7	Contaminação com Metais Pesados	14
2.5	MATERIAL E MÉTODOS	16
2.5.1	Coleta e Caracterização Inicial	16
2.5.2	Caracterização Física	16
2.5.3	Caracterização Química	17
2.5.4	Incubação do Solo	17
2.5.5	Análises Estatísticas	18
2.6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	19
2.6.1	Características Físicas	19
2.6.2	Características Químicas	19
2.6.3	Efeito das Doses de Aplicação nos Atributos Químicos do Solo	22
2.7	CONCLUSÕES	40
3	CAPÍTULO II – METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DO PODER NEUTRALIZANTE (PN) E DA REATIVIDADE (RE) DAS PARTÍCULAS DE CORRETIVOS NÃO TRADICIONAIS	41
3.1	RESUMO	42
3.2	ABSTRACT	43
3.3	INTRODUÇÃO	44
3.4	REVISÃO DE LITERATURA	45
3.4.1	Poder Neutralizante de Corretivos Agrícolas	45
3.4.2	Reatividade das Partículas de Corretivos Agrícolas	46
3.5	MATERIAL E MÉTODOS	48
3.5.1	Determinação da Granulometria	48
3.5.2	Determinação da Taxa de Reatividade das Partículas	48
3.5.3	Determinação do Poder Neutralizante	49
3.6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
3.6.1	Determinação da Granulometria	51
3.6.2	Determinação do Poder Neutralizante	55
3.6.3	Efeito da Granulometria nos Atributos Químicos do Solo	63
3.6.4	Taxas de Reatividade das Partículas	83
3.7	CONCLUSÕES	87

4	CAPÍTULO III –APLICAÇÃO LOCALIZADA DE HIDROSSILICATO DE CÁLCIO COM A ADUBAÇÃO DE PLANTIO: EFEITO NA ZONA DE ADUBAÇÃO DO SOLO E NO DESENVOLVIMENTO DO ARROZ CULTIVADO EM VASO	88
4.1	RESUMO	89
4.2	ABSTRACT	90
4.3	INTRODUÇÃO.....	91
4.4	REVISÃO DE LITERATURA	92
4.4.1	Efeitos dos Silicatos em Plantas Cultivadas.....	92
4.4.2	Interação entre Silicatos, Adubação Fosfatada e Nitrogenada	94
4.5	MATERIAL E MÉTODOS.....	97
4.5.1	Curva de Neutralização da Acidez do ST pelo HSPó	97
4.5.2	Coleta do Substrato, Preparo e Análise	98
4.5.3	Vaso Coletor da Zona de Aplicação de Fertilizante (Vaso ZZ)	99
4.5.4	Condições de Cultivo, Coleta e Determinações	100
4.5.5	Análise Estatística dos Dados.....	102
4.6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	103
4.6.1	Neutralização da Acidez Gerada pelo Super Fosfato Triplo com a Aplicação de Hidrossilicato.....	103
4.6.2	Efeito no Solo na Zona de Aplicação do Adubo	104
4.6.3	Parâmetros Fenológicos e Nutricionais	110
4.7	CONCLUSÕES	118
5	CONCLUSÕES GERAIS	119
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	120

1 INTRODUÇÃO GERAL

A partir da revolução industrial, o homem vem exercendo intensamente em escalas cada vez maiores, atividades industriais que contribuem não só para a sustentação dos meios de vida humana, mas também para uma maior exploração dos recursos naturais, acarretando muitas vezes em sérios problemas ambientais.

Os resíduos das atividades industriais podem contribuir em muito para os impactos ambientais, uma vez que se lançados diretamente em sistemas naturais, sem a observação de critérios bem definidos, podem poluir o solo, as águas superficiais e subterrâneas e o ambiente como um todo. Assim, resíduos industriais lançados ao solo, seja como insumo para a produção agrícola ou devido à necessidade de remoção da área industrial, requerem atenção considerando-se os impactos ambientais que podem causar. Ciente desta situação e perante exigências cada vez maiores por parte da sociedade, o conjunto empresas, governo e ciência, têm dado grande ênfase à disposição de resíduos da atividade industrial potencialmente contaminantes do ambiente.

Em se tratando de resíduos passíveis de deposição nos solos, vários são os trabalhos científicos realizados atualmente (ROSADO et al., 2003; SILVA et al., 2003; BISSANI et al., 2003), havendo consenso que estes resíduos devem ser cuidadosamente estudados, para serem obtidos os parâmetros essenciais para seu emprego seguro e que possam servir de base para a tomada de decisão empresarial para a sua comercialização.

O resíduo em estudo no presente trabalho é um material para aplicação em tubulações e equipamentos sob altas temperaturas, atuando como isolante térmico nestas peças. Por sua leveza, resistência mecânica, mínima perda de calor, baixa solubilidade e alta resistência estrutural, vem sendo amplamente utilizado pelos mais variados setores industriais como petroquímico, siderúrgico, termoeletrico, químico, construção naval, papel e celulose, alimentício, metalurgia, cimento e mineração. Sua composição é basicamente silicato de cálcio hidratado, logo, hidrossilicato de cálcio pode ser tido como o termo mais adequado ao produto em questão, variando de acordo com os componentes iniciais de sua formulação, e esta em função das diversas patentes adquiridas para a produção deste.

Produtos a base de silicato de cálcio foram estudados por diversos pesquisadores, seja com o intuito de avaliar a seu potencial como corretivo da acidez do solo (VELOSO et al., 1992; PRADO & FERNANDES, 2000; PRADO et al., 2002; CARVALHO-PUPATTO et al., 2004) seja como condicionante do solo para a melhoria na absorção de outros nutrientes e na eficiência da fertilização fosfatada (CARVALHO et al., 2001; PRADO & FERNANDES 2001), como fonte de nutrientes para as culturas (MAUAD et al., 2003a; PEREIRA et al., 2003), como supressivo de doenças de plantas (RODRIGUES et al., 1999; BERNI & PRABHU 2003; POZZA et al., 2004; MORAES et al. 2006) ou como agente de recuperação de áreas contaminadas por metais pesados (PAIM et al., 2006).

Assim, o presente estudo tem como objetivo geral avaliar a viabilidade agronômica, técnica e ambiental da destinação de um resíduo sólido a base de silicato de cálcio como insumo agrícola.

Partindo do pré-suposto que um resíduo sólido contendo silicato de cálcio pode atuar como corretivo da acidez do solo e/ou fornecer nutrientes para os vegetais, foram realizados ensaios específicos com o intuito de avaliar o efeito da aplicação do resíduo no solo, na correção da acidez do solo e no fornecimento de nutrientes para as plantas, avaliar a reatividade das partículas do resíduo, a absorção de nutrientes e o desenvolvimento de parâmetros fenológicos quando o resíduo for aplicado junto a outros fertilizantes.

Uma vez realizados os ensaios experimentais, de natureza bem distinta, optou-se em elaborar a presente dissertação em três capítulos, da seguinte forma:

Capítulo I: Caracterização laboratorial do potencial do hidrossilicato como corretivo da acidez do solo e/ou fornecedor de nutrientes;

Capítulo II: Metodologia para determinação do poder neutralizante (PN) e determinação da reatividade (RE) das partículas no solo;

Capítulo III: Aplicação localizada de hidrossilicato de cálcio com a adubação de plantio: Efeito na zona de adubação do solo e no desenvolvimento do arroz cultivado em vaso.

**2 CAPÍTULO I – CARACTERIZAÇÃO LABORATORIAL DO
POTENCIAL DO HIDROSSILICATO COMO CORRETIVO DA
ACIDEZ DO SOLO E/OU FORNECEDOR DE NUTRIENTES**

2.1 RESUMO

Com o objetivo de verificar preliminarmente o potencial de uso do hidrossilicato em estudo, foram realizadas análises laboratoriais para caracterização física e química, preconizando os parâmetros exigidos pela legislação brasileira para o enquadramento do resíduo como um corretivo agrícola. A fim de comparação, foram também estudados dois calcários e uma escória de siderurgia. Após a caracterização química e física, estes materiais foram incubados em doses para atingir 50%, 75%, 100% 150% e 200% da saturação de bases (V%) de um ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO Distrófico com base no PN, por um período de 90 dias. Ao final da incubação foram quantificados os valores de pH (em água), Ca+Mg, Al³⁺, V% em relação à CTC do solo testemunha (V%_f) e H+Al. Foi verificado que o hidrossilicato tem potencial como corretivo da acidez do solo, pois permite adicionar quantidades significativas de Si, sem grandes alterações no pH do solo e apresenta baixos teores de metais pesados tóxicos como Cd e Pb. Sua composição granulométrica mostra-se indiferente quanto à reatividade de partículas menores que 2mm. A caracterização do MAPA não se apresentou adequada para esse material como corretivo do solo, subestimando seu potencial. A reatividade dos materiais corretivos estudados diminuiu com o aumento da dose aplicada e que o teor de Ca+Mg são os melhores indicadores na determinação da reatividade destes materiais corretivos. A influência da granulometria e reatividade das partículas são bastante relevantes na alteração dos atributos estudados, principalmente para os calcários e a escória. É possível a utilização do hidrossilicato como corretivo da acidez do solo, tendo potencial principalmente para a utilização em regiões próximas à sua origem devido à necessidade de altas doses de aplicação e a baixa densidade.

Palavras chave: Corretivo. Acidez. Silício.

2.2 ABSTRACT

Aiming to verify preliminarily the potential of the usage the hydro silicate in study, laboratory tests were performed for physical and chemical characterization, considering the parameters required by the Brazilian legislation for residue classification as an agricultural corrective. For comparison, two types of liming and a steel slag were also studied. After their chemical and physical characterization, these materials were incubated in doses to achieve 50%, 75%, 100%, 150% and 200% of base saturation (V%) in an Uduft soil based on the PN, for a period of 90 days. At the end of the incubation, they were quantified values of pH (in water), Ca + Mg, Al³⁺, V% related to CTC of the control (V%_f), and H + Al. It was found out that the hydro silicate has potential as soil acidity corrective, because it allows addition of significant amounts of Si, with no major changes in soil pH and presents low levels of toxic heavy metals such as Cd and Pb. Its granulometric composition was indifferent as to reactivity of particles smaller than 2mm. The MAPA characterization was not appropriate for classification of this material as soil corrective, since it underestimated its potential. The reactivity of the corrective materials reduced with the increase of the applied dose, and the proportion of Ca + Mg was the best indicator in determining the reactivity of the studied materials. The influence of particles size and reactivity are quite relevant in the alteration of the attributes studied, mainly for the liming and the slag. It is possible to use the hydro silicate as soil acidity corrective, having potential mainly in regions closest to the source of the product, due to the high application doses needed and its low density.

Key words: Corrective. Acidity. Silicon.

2.3 INTRODUÇÃO

Na avaliação do potencial de um resíduo como um insumo agrícola, é importante ter-se conhecimento pormenorizado de sua composição química e características físicas, possibilitando assim um melhor planejamento de futuras pesquisas com esse material.

A legislação brasileira contempla uma série de parâmetros que permitem estabelecer segurança ao consumidor e ao ambiente quando se abre mão para o uso de certo insumo. No entanto, os parâmetros e seus limites estabelecidos pela legislação são frutos do desenvolvimento da pesquisa científica que evolui com o tempo e situações peculiares.

Logo, ao se considerar uma avaliação científica pioneira sobre certo material, deve-se tomar respaldo nos parâmetros legais e na literatura científica a fim de garantir uma comparação adequada dos valores obtidos.

Assim, o presente capítulo tem como objetivo avaliar as principais características químicas e físicas de um resíduo de isolamento térmico a base de silicato de cálcio e compará-las com os parâmetros legais e científicos já estabelecidos em outros materiais, além da realização de um ensaio prévio de incubação do material com o solo, para verificar seu potencial como corretivo da acidez.

2.4 REVISÃO DE LITERATURA

Os silicatos, em especial as escórias de siderurgia, nos últimos anos vêm ganhando certa atenção devido à grande taxa de geração desse material pelas siderúrgicas e inserção de novos produtos comerciais no mercado, respaldados também pelo avanço das pesquisas sobre o efeito do silício nas plantas cultivadas.

Das fontes disponíveis de silicatos de cálcio e magnésio no Brasil, destacam-se as escórias de siderurgia devido à sua grande quantidade gerada anualmente. Além destas, encontram-se disponíveis outros materiais como minerais silicatados, escória da produção de fósforo (via seca), termofosfatos e rochas trituradas.

2.4.1 Escória de Siderurgia

Em linhas gerais, no processo siderúrgico (Figura 1), o calcário, o minério de ferro e o coque ou carvão são aquecidos a 1.900 °C, promovendo a redução do ferro e a produção de compostos indesejáveis (material inerte do minério e do carvão), que não foram reduzidos. Estes combinam-se com Ca e Mg do calcário, dando origem à escória (PEREIRA, 1978 citado por PRADO, 2002).

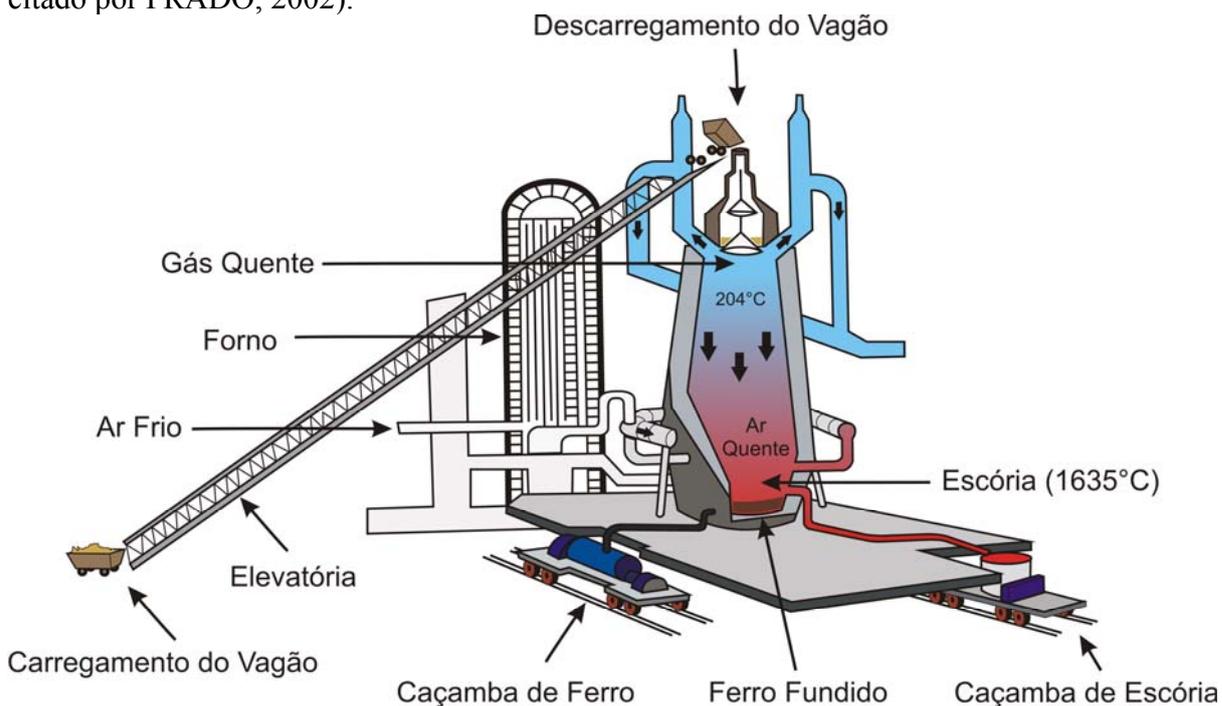


Figura 1: Síntese do processo produtivo do ferro gusa e geração de escória (Adaptado de REIS (1993), cedido por BARBOSA, A. M.).

Segundo um levantamento feito pela empresa SETEPLA a pedido do Instituto Brasileiro de Siderurgia (IBS) (CASELATO, 2004), no Brasil e em oito países (EUA, Canadá, Reino Unido, França, Alemanha, Itália, Japão e Coréia), a geração de escória para a produção de ferro gusa (FG) é em média de 266 kg. t⁻¹ de FG no Brasil e de 297 kg. t⁻¹ de FG nos outros países, já para a produção de aço bruto (AB) é de 112 kg. t⁻¹ de AB no Brasil e de 117 kg. t⁻¹ de AB nos outros países (Figura 2).

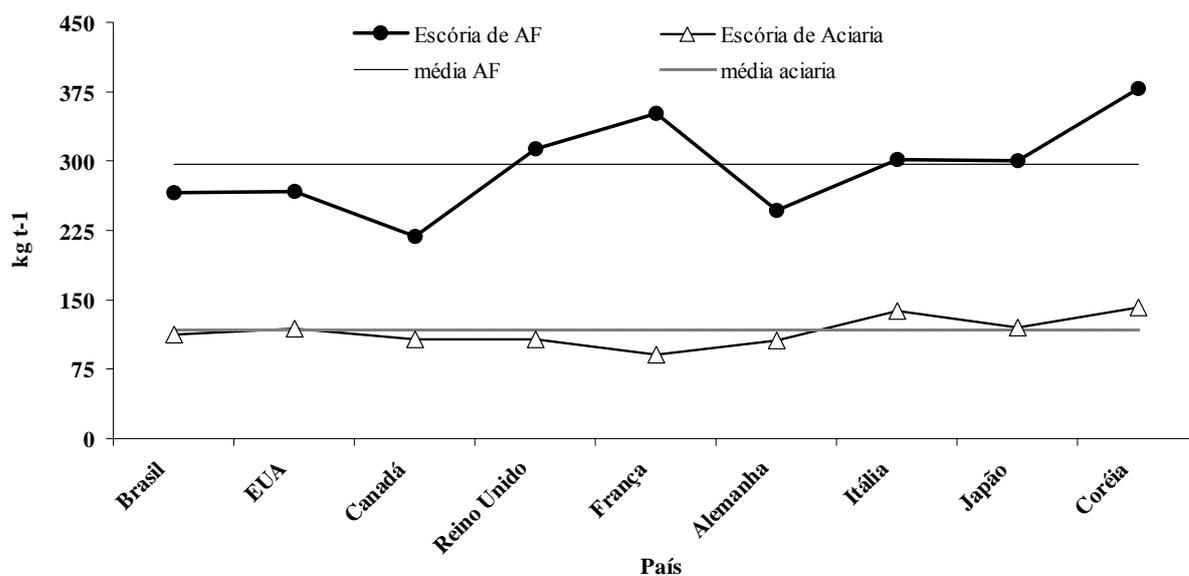


Figura 2: Relação entre a geração de escória e a produção de ferro gusa (escória de alto forno) e aço bruto (escória de aciaria) em nove países (CASELATO, 2004).

De acordo com este mesmo levantamento, no Brasil é gerado em torno de 5,4 milhões de toneladas de escória de alto forno de ferro gusa e de 2,9 milhões de toneladas de escória de aciaria anualmente, totalizando 8,3 milhões de toneladas de escória de siderurgia por ano (Figura 3), para o período de 1998 e 1999.

Baseando-se em dados mais recentes, sendo a produção média anual brasileira de ferro gusa (31,73 milhões de toneladas) e aço bruto (30,38 milhões de toneladas) no período de 2001 a 2005 (SGM, 2006), e considerando a eficiência média do processo siderúrgico para geração de escórias de 266 kg. t⁻¹ de FG e 112 kg. t⁻¹ de AB, neste período a geração anual de escória brasileira seria de 8,44 milhões de toneladas pelo processo de produção do ferro gusa e de 3,40 milhões de toneladas pelo processo de produção do aço bruto, totalizando um montante de 11,84 milhões de toneladas anualmente neste início do século XXI.

Os principais pólos siderúrgicos do Brasil se concentram na região Sudeste, mas com uma ampla distribuição também nas regiões Nordeste e Sul (Figura 4).

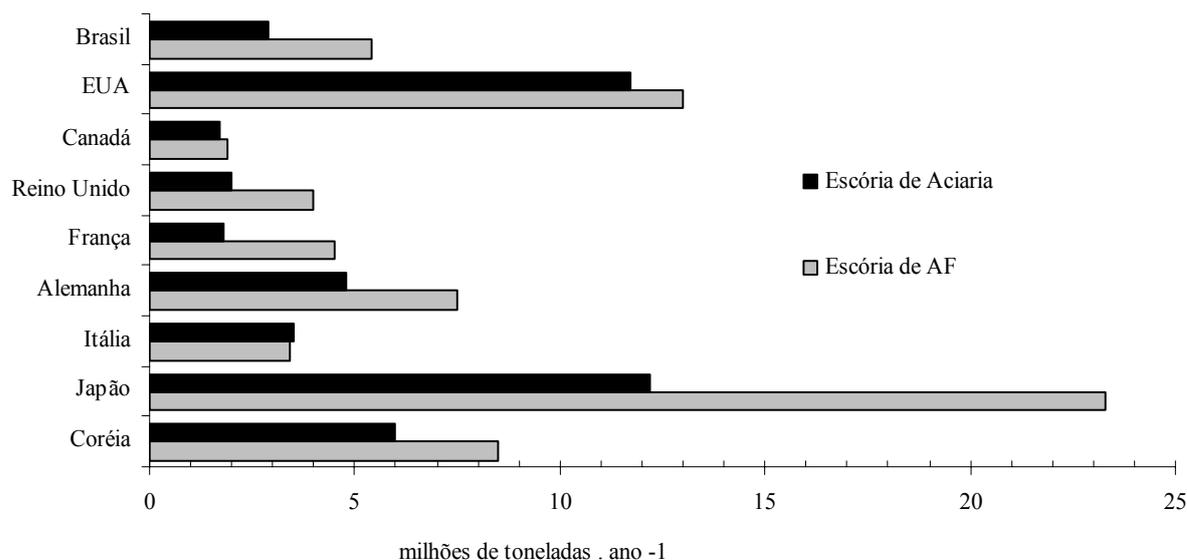


Figura 3: Geração anual de escória de siderurgia em diferentes países (CASELATO, 2004).



Figura 4: Principais pólos siderúrgicos do Brasil (PEREIRA, 2004).

No Brasil o uso da escória de siderurgia se concentra na produção de cimento (escória de alto forno) e bases de estrada (escória de aciaria). O uso na agricultura representa menos de 1%, o que é bastante incipiente perante as 18,9 milhões de toneladas de calcário consumidas anualmente em média entre 1994 a 2005 segundo dados da ABRACAL (MAPA, 2006), mas em alguns países como no Japão o uso da escória de siderurgia na agricultura já é bastante difundido, principalmente para a cultura do arroz onde este produto atua também como fornecedor de silício. Segundo BARBOSA FILHO et al. (2000), na década de 90 no Japão,

foram usados anualmente cerca de 400.000 t de escórias “slag” em aproximadamente 25% da área cultivada com arroz, principalmente como fonte de silício.

Em média entre EUA, Canadá, Reino Unido, França, Alemanha, Itália, Japão e Coréia, a participação da agricultura no uso da escória de aciaria apresenta um maior percentual de distribuição, 2,9% ou 1,3 milhões de toneladas em comparação com a escória de alto forno, 0,8% ou 0,5 milhões de toneladas anuais (CASELATO, 2004). O uso da escória de aciaria na agricultura em preferência a de alto forno segundo PEREIRA (2004), é devido ao seu elevado potencial corretivo do solo e maior solubilidade do Si.

A composição química e conseqüentemente o seu potencial de uso agrícola das escórias geradas no Brasil é bastante variável, como pode ser visto na Tabela 1.

2.4.2 Escória de Desfosforação

É uma escória de siderurgia originada da produção de aço proveniente de minério de ferro rico em fósforo, também é conhecida como “escória de Thomas” ou “escória básica” ou “fosfato de Thomas”, é usada na agricultura principalmente como fonte de fósforo para as culturas.

Segundo MALAVOLTA (1981), no processo Thomas usado para a produção de aço a partir de minério de ferro rico em fósforo, o ferro fundido vai para os conversores Bessemer cujas paredes são revestidas por dolomita (carbonato de cálcio e magnésio). O fósforo se oxida graças ao ar insuflado e à temperatura de 1200 – 1300 °C se combina com a cal adicionada (15% do peso da carga) e com a sílica para produzir sílico-fosfatos de cálcio, que escorrem e depois de resfriados são moídos. Esse material obtido é bastante denso e tem cor negra ou negra acinzentada.

Tabela 1: Características químicas de diferentes escórias de siderurgia geradas no Brasil segundo diversos autores.

Escória	Origem	SiO ₂	CaO	MgO	PN calc.	PN det	Fonte
Escória alto-forno	Silifértil	383,7	301,4	75,2	72,6	70,0	PEREIRA et al. (2003)
Escória de LD	Silifértil	122,8	409,4	72,7	91,3	90,5	PEREIRA et al. (2003)
Escória de LD	Rhodia	461,1	435,0	6,8	79,6	63,0	PEREIRA et al. (2003)
Escória alto-forno	CSN	333,8	425,3	52,3	89,1	87,5	PEREIRA et al. (2003)
Escória de LD	CSN	109,1	281,9	76,1	69,3	96,0	PEREIRA et al. (2003)
Escória AOD	Acesita	100,9	564,2	57,8	115,3	118,5	PEREIRA et al. (2003)
Escória de LD	Belgo Mineira	173,8	395,2	95,5	94,4	102,5	PEREIRA et al. (2003)
Escória forno elétrico	Siderme	158,3	257,3	125,7	77,2	95,0	PEREIRA et al. (2003)
Escória de aço inox	Recmix	232,2	367,0	94,3	89,1	87,5	PEREIRA et al. (2003)
Escória de LD	Açominas	111,9	276,3	28,5	56,5	91,5	PEREIRA et al. (2003)
-	Mannesman	350,0	-	-	-	-	PEREIRA et al. (2003) a
-	Dedini	273,0	-	-	-	-	PEREIRA et al. (2003) a
-	Piracicaba - SP		257,0	64,0	-	61,0	PRADO et al. (2003) a
Escória de alto-forno	Cossisa	399,0	302,0	28,0	-	60,9	PRADO & FERNANDES (2000)
-	-	-	434	76	-	86	VELOSO et al. (1992)
Escória de aciaria	-	-	293,1	61,8	67,78	60,00	PRADO et al. (2004)
Escória de alto-forno	-	-	306	132,7	-	85	AMARAL et al. (1994)

Tabela 2: Análise típica da escória de Thomas. Adaptado de MALAVOLTA, (1981).

Composição	g · kg ⁻¹
P ₂ O ₅ total	176
P ₂ O ₅ solúvel em ácido cítrico	155
SiO ₂	85
CaO total	472
CaO livre	28
MgO	21
MnO	43
Fe ₂ O ₃	163
Al ₂ O ₃	18
F	0,08

2.4.3 Escória de Produção de Ácido Fosfórico por Via Seca

A produção de ácido fosfórico pode ser feita por duas vias chamadas “via úmida”, a qual origina como subproduto o gesso (CaSO₄) e “via seca”, que apresenta como subproduto um silicato de cálcio (CaSiO₃). No entanto, no Brasil, a predominância deste processo se dá pela “via úmida”, desconhecendo-se empresas que apliquem o processo “via seca”, tendo esse, relevância apenas em alguns países como nos Estados Unidos.

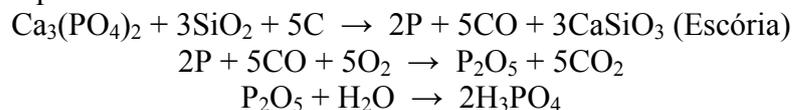
MALAVOLTA (1981) descreve de maneira simplificada o processo por “Via Seca” como se segue:

Em forno elétrico, na presença de areia e de coque, o fósforo do concentrado fosfático (apatita ou fosforita) é reduzido à forma elementar que é em seguida oxidada a P₂O₅ o qual, com a água, produz H₃PO₄.

Seguindo os seguintes passos:

- 1- sinterização (= formação de nódulos) do concentrado fosfático para facilitar o escapamento dos vapores de P;
- 2- adição de areia (SiO₂) e coque triturados;
- 3- fusão da carga a mais de 1300 °C com produção de vapores de P elementar;
- 4- saída e oxidação dos vapores de P;
- 5- adição de água para a formação de H₃PO₄ a 85%;
- 6- retirada do arsênico por H₂S

As reações podem ser descritas de forma resumida como:



2.4.4 Termofosfato

O fosfato natural, enriquecido com silicato de magnésio, é fundido num forno elétrico à temperatura de 1500 °C. O produto incandescente obtido é submetido a um choque térmico com jato de água e depois de seco é moído e ensacado (FERTIMITSUI, 2007).

O termofosfato Yoorin comercializado no Brasil contém teores totais na ordem de 19% P₂O₅, 26-30% CaO, 14-18% MgO, e 25% SiO₂ (MALAVOLTA, 1981), 18,5% SiO₂ (PEREIRA, 2003 a).

2.4.5 Minerais Silicatados

Dentre os minerais silicatados de uso na agricultura, a Wollastonita de origem natural, por ser um mineral mundialmente utilizado em estudos com Si e apresentar alto grau de

pureza, rico em CaSiO_3 é tida como fonte-padrão de silicato (PEREIRA, 2003). O produto comercial disponível no Brasil é denominado Vansil EW-20 (KORNDORFER, 1999). Segundo PEREIRA et al. (2003), este produto apresenta 50,3% SiO_2 , 42,4% CaO , 0,2% MgO e Poder Neutralizante (PN) de 76,4% e 73,5% calculado e determinado respectivamente.

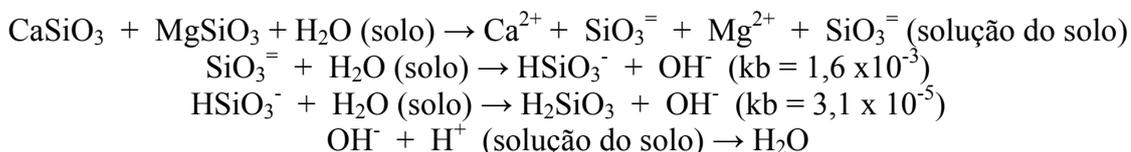
O Serpentinó é um mineral rico em silício e magnésio, que pode ser utilizado como fertilizante. Trata-se de um composto tido como rejeito na extração da Crisotila, mineral este utilizado na fabricação de produtos como fibrocimento, papéis e papelões, filtros e produtos têxteis. Para a utilização desse material na agricultura, o Serpentinó deve passar por transformações físico-químicas que destruam as fibras de amianto presentes no produto. Um dos processos de transformação possível é a calcinação, nome dado a todos os processos de decomposição térmica em altas temperaturas em presença de ar, onde o material é submetido a altas temperaturas, aproximadamente 950 °C, para transformar silício insolúvel em formas disponíveis para a absorção vegetal (BONADIO et al., 2004).

O produto comercializado no Brasil como MB-4 é proveniente da moagem de rochas silicáticas e composto de diversos silicatos, entre eles destacam-se os de magnésio, cálcio e ferro, que se apresentam acompanhados de fósforo, potássio e enxofre, além de vários micronutrientes, tais como cobre, zinco, manganês e cobalto (MIBASA, 2007). Segundo PEREIRA et al. (2003), este produto apresenta 47,9% SiO_2 , 2,2% CaO , 19,1% MgO e poder neutralizante (PN) de 51,5 e 33,0 % calculado e determinado respectivamente. Apesar desta fonte apresentar altos teores de Si total, a liberação para as plantas é muito baixa; para plantas de arroz a aplicação de MB-4 equivalente a 268 kg. ha^{-1} de SiO_2 não diferiu da testemunha sem aplicação, enquanto para outras fontes de Si testadas os teores de silício na massa seca da parte aérea apresentaram-se até 2,8 vezes maiores que esta fonte (PEREIRA et al., 2003). O teor de Si solúvel em $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$ é de apenas 0,45% o que caracteriza a baixa reação no solo desta fonte (PEREIRA, 2003).

2.4.6 Correção da Acidez do Solo com Silicatos

O uso dos silicatos como corretivo da acidez se deve ao efeito que apresenta a base SiO_3^- como agente neutralizante da acidez (ALCARDE, 1992). Mas nem todos os silicatos possuem eficiência na correção da acidez do solo, dependendo principalmente da sua solubilização e reação alcalina. Os silicatos de Cálcio e Magnésio, devido à sua reação alcalina, abundância e ao fornecimento de nutrientes essenciais (Ca e Mg) para as plantas, são os materiais potencialmente utilizados como corretivos de acidez do solo em preferência a outros silicatos como os de metais alcalinos (ex: Silicato de Sódio), mesmo sendo esses de maior solubilidade (VOGEL, 1981).

Segundo ALCARDE (1992), a reação de neutralização de acidez do solo por silicatos pode ser resumida pela seguinte expressão:



Sendo a base silicato (SiO_3^-) uma base fraca, $k_b = 1,6 \times 10^{-3}$, porém mais forte que o carbonato (CO_3^{2-}), $k_b = 2,2 \times 10^{-4}$ (ALCARDE, 1992).

Diversos trabalhos relatam efeitos positivos sobre a acidez do solo pela aplicação de materiais a base de silicato. A adição de fontes de silicato de cálcio ao solo promoveu aumento nos valores de pH de diferentes solos, Latossolo Vermelho distroférrico (CARVALHO-PUPATTO et al., 2004); Latossolo Vermelho distrófico (PRADO et al., 2002); Latossolo Vermelho-Amarelo (PRADO & FERNANDES, 2001); Latossolo Vermelho

aluminoférrico e Neossolo Quartzarênico (PRADO & FERNANDES, 2000); Argissolo Vermelho-Amarelo (PEREIRA et al., 2003b); Latossolo Vermelho Distrófico típico, Nitossolo Vermelho Eutroférrico chernossólico, Latossolo Vermelho Distroférrico típico, Latossolo Vermelho Distrófico típico, Neossolo Quartzarênico Órtico típico (CAMARGO et al., 2003). VELOSO et al. (1992), avaliando o efeito de diferentes materiais no pH do solo em condições de laboratório, observaram com a aplicação de uma escória de siderurgia, aumento no pH do solo proporcionalmente ao aumento da dose aplicada.

Além do efeito sobre o pH do solo, a aplicação de silicatos ao solo na forma de escória de siderurgia, promoveu incrementos nas concentrações de Ca e Mg, V% e redução da acidez potencial (H+Al), como observado por PRADO et al. (2002) e CARVALHO-PUPATTO et al. (2004).

PEREIRA et al. (2003b), em experimento a campo com a cultura do tomate em dois solos eutróficos, aplicando duas escórias de siderurgia, um termofosfato e xisto, observaram efeito corretivo da acidez do solo apenas pelos produtos termofosfato e escórias, já para o xisto o efeito corretivo não foi observado, devido a baixa concentração de carbonatos e a baixa reatividade dos silicatos contidos no xisto, visto, pois que este material proporcionou baixa liberação de silício solúvel para o solo. KORNDORFER et al. (2000), também observaram efeito corretivo da acidez do solo quando aplicado termofosfato ao solo em cultivo com cana-de-açúcar.

2.4.7 Contaminação com Metais Pesados

Um agravante no uso de silicato como corretivo da acidez do solo, principalmente as escórias de siderurgia, por ser um resíduo de um processo industrial, é referenciado algumas vezes por falta de esclarecimentos, como um poluente, tóxico, perigoso e a aplicação de doses elevadas, na ordem de t. ha⁻¹, seria a contaminação com metais pesados, mas este é um inconveniente que qualquer outro corretivo pode conter. Esta questão está intimamente ligada à composição do material, sendo, portanto, necessário a utilização de materiais de composição conhecida que se enquadre dentro da legislação vigente (Instrução Normativa Nº 27, DE 05 DE JUNHO DE 2006).

A respeito das escórias de siderurgia, PRADO et al. (2001), recomendam de modo geral a não utilização das escórias provenientes do processo de produção do aço inoxidável, devido ao fato de serem adicionados diversos contaminantes durante o processo de fabricação para dar qualidade ao aço. De acordo com REIS (1993), o aço inoxidável é composto de 74% de aço, 18% de Cr e 8% de Ni, que poderiam também vir a contaminar as escórias oriundas deste processo.

AMARAL et al. (1994), avaliando a liberação de zinco, ferro, manganês e cádmio de quatro corretivos de acidez para a cultura da alface, verificaram que a composição juntamente com a dose do produto aplicada, influenciou a absorção destes elementos pela alface, sendo que a escória de alto-forno usada em comparação ao carbonato de cálcio puro (CaCO₃ P.A.) contribuiu para o aumento no teor na parte aérea da alface apenas de Fe e Mn somente quando se aplicou o dobro da dose indicada pela necessidade de calagem, já o calcário dolomítico usado, contribuiu para o aumento do teor de Zn, Mn e Cd, refletindo sua composição, sendo os teores de Zn e Cd encontrados muito acima do permitido pela legislação brasileira de alimentos em vigor. Nota-se que no calcário usado neste trabalho o teor de cádmio excedeu em mais de cinco vezes o teor máximo estabelecido pela legislação atual, o que vem a contribuir para o aspecto da importância da composição do material.

Tabela 3: Valores médios de metais pesados em alguns calcários e silicatos.

Materiais	Mn	Ni	Cd	Pb	μg/g			
					Zn	Cu	Fe	Cr
Calcário – Unai (MG) (1)	91	16,4	3,2	23,3	12,5	4,8	4.085	0,4
Calcário – Arcos (MG) (1)	53	8,0	2,4	27,3	78,1	2,6	981	0,3
Calcário – Italva (RJ) (1)	46	11,5	3,0	26,2	15,2	4,3	614	0,3
Calcário – Pote (MG) (1)	149	19,0	2,6	23,3	35,7	11,0	4.599	0,3
Calcário – Coromandel (MG) (1)	188	17,1	3,1	27,9	12,5	4,8	3.965	0,6
Calcário – Bocaiúva (MG) (1)	201	12,3	3,4	27,2	39,9	2,6	452	0,1
Calcário – Formiga (MG) (1)	221	10,7	2,3	25,3	17,0	2,5	376	0,3
Calcário – Dolomítico A (2)	84	–	2,94	39,0	30,0	–	1.621	–
Calcário – Dolomítico B (2)	3.125	–	107,2	2.851	12.948	–	46.434	–
Termofosfato Yoorin (1)	2.220	3.300	3,1	65,3	374,5	44,1	38.410	9,7
Escória – (Alto-Forno) (2)	14.054	–	7,50	252	1.427	–	139.118	–
Escória – (Alto-Forno) (3)	23.000	–	–	–	1.000	7.800	65.000	–

1- (AMARAL SOBRINHO et al., 1992) 2- (AMARAL et al., 1994) 3- (VALADARES et al., 1974)

2.5 MATERIAL E MÉTODOS

2.5.1 Coleta e Caracterização Inicial

O material de estudo foi coletado de forma aleatória em pilhas distribuídas no pátio de resíduos sólidos da Refinaria Duque de Caxias (REDUC) da empresa PETROBRÁS no Município de Duque de Caxias – RJ. Este material é proveniente do revestimento de tubulações, onde atua como isolante térmico. O material encontra-se em estado sólido, com forma e tamanho irregulares, e para uso, este foi esmagado dentro de sacos plásticos com soquetes de madeira e peneirado em peneira com abertura de malha de 2 mm (ABNT N° 10).

Durante o preparo, observou-se diferença visual de desgaste entre os blocos que constituíam a amostra total do resíduo (Figura 5a), sendo feita, portanto a separação de alguns blocos que aparentemente apresentavam-se menos decompostos (blocos brancos), para verificar se este desgaste também infere em diferenças na composição química, representada pela análise do poder neutralizante (PN) e teor de óxido de Ca e Mg.

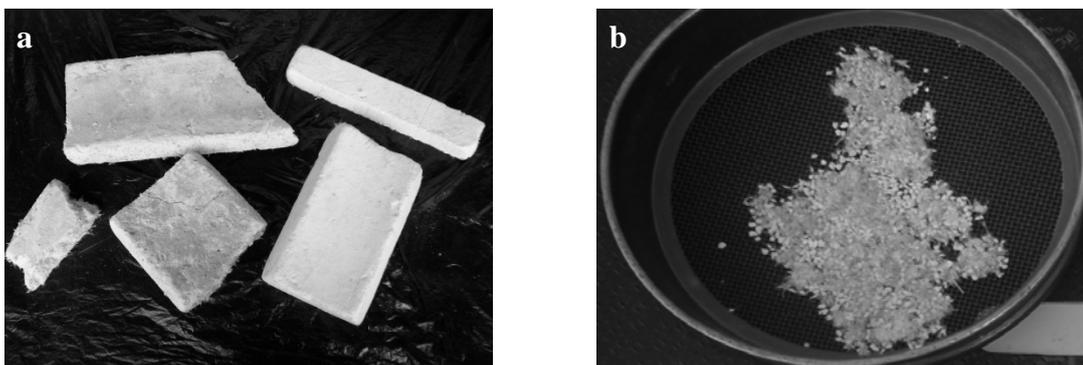


Figura 5: Foto do material em estudo, (a) blocos de hidrossilicato (b) material retido na peneira ABNT 10.

Durante o peneiramento observou-se a retenção de um material fibroso (fibras) que não foi triturado o suficiente pelo processo de esmagamento da amostra (Figura 5b), separando também este material para análise. As fibras foram então lavadas com água destilada para a retirada de partículas que pudessem vir a mascarar sua integridade.

As sub-amostras do material constituíram-se portanto de:

- ✓ Fibras de Hidrossilicato (FHS): Material retido na peneira de 2 mm, após o esmagamento da amostra total e lavadas com água destilada.
- ✓ Hidrossilicato em Pó (HSPó): Material passante na peneira de 2mm, após o esmagamento da amostra total. Será o material utilizado na continuidade dos experimentos.
- ✓ Hidrossilicato em Pó Branco (HSPóB): Material passante na peneira de 2mm, após o esmagamento da amostra com menor desgaste aparente dos blocos.

2.5.2 Caracterização Física

A caracterização física do resíduo foi feita em triplicata. De acordo com BRASIL (2007), foi feita a determinação da umidade (U%) e a granulometria. A densidade foi determinada por meio da adição livre por funil em provetas de 100mL e pesagens de dez sub-amostras do material homogeneizado.

Durante a determinação da granulometria do material em estudo, observou-se certa incompatibilidade do método empregado para o produto em questão. Assim, foi realizado um ensaio adicional (descrito e discutido no capítulo 2) para uma melhor adequação da metodologia para este material.

2.5.3 Caracterização Química

A caracterização química do HSPó foi feita em triplicata de acordo com BRASIL (2007), pela determinação do poder neutralizante (PN) (extração HCl 0,5M), reatividade (RE), poder relativo de neutralização total (PRNT), teor de óxido de cálcio (CaO) e de magnésio (MgO) (método volumétrico do EDTA, extração HCl 0,5M), fósforo solúvel em água (método espectrofotométrico do ácido molibdovanadofosfórico) e total (método espectrofotométrico do ácido molibdovanadofosfórico, extração HNO₃:HCl-6:1).

Além desses parâmetros, também foi determinado em triplicata o silício disponível com extração por Na₂CO₃ + NH₄NO₃ de acordo com PEREIRA et al. (2003). Esta determinação também foi feita no HSPóB, em duas escórias (Esc. e Esc. II) e em algas calcárias, para fins de comparação.

Os teores totais dos metais pesados poluentes cádmio (Cd) e chumbo (Pb) foram determinados em extrato de digestão nitro-perclórica e quantificados por espectrofotometria de absorção atômica (A.A.) de acordo com TEDESCO et al. (1995), conforme exigido pela Instrução Normativa N° 27, de 05 de junho de 2006 (BRASIL, 2006b). Os micronutrientes totais, zinco, cobre, manganês e ferro, foram determinados no mesmo extrato.

É relevante informar que na determinação do PN, encontrou-se dificuldade para a observação do ponto de viragem do indicador usado (fenolftaleína) devido à formação de partículas em suspensão com o aumento do pH. A titulação então foi feita usando um pHmetro com o eletrodo inserido na solução a ser titulada e tendo como indicação do ponto final de titulação a neutralização do excesso de HCl indicada potenciometricamente, ao se atingir o pH 7.

Durante a titulação foram observados pontos de tamponamento da reação ácido-base em diferentes faixas de pH. Assim, foi realizado ensaio adicional (também descrito e discutido no capítulo 2) para uma melhor adequação da metodologia para este material.

2.5.4 Incubação do Solo

Foram realizadas coletas de material de solo na camada de 0 – 20 cm de um ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO Distrófico (PVAd) em área de pastagem com baixa capacidade de lotação, onde predominavam-se capim gordura (*Melinis minutiflora*), capim branquearia (*Brachiaria decumbens*) e sapé (*Imperata brasiliensis*), localizado no município de Santo Antônio do Aventureiro – MG. A amostra de solo coletado, foi seco, destorroado, passado em peneira de 3 mm e homogeneizado manualmente com enxada.

Após a preparação da amostra de solo, foram obtidas sub-amostras compostas para realizar análises laboratoriais, a fim de caracterização física e química do mesmo, sendo determinados pH água, K, Na, Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺, H+Al, Soma de Bases (Sb), CTC a pH7 (T), Saturação por Bases (V%), Saturação por Alumínio (m%), Saturação por Sódio (n), Matéria Orgânica (M.O.), Enxofre (S), Ferro (Fe), Zinco (Zn), Cobre (Cu), Boro (B) e Manganês (Mn) de acordo com EMBRAPA (1997), P-resina de acordo com RAIJ et al (1987), P-rem de acordo com DEFELIPO & RIBEIRO (1981), e Si solúvel em água de acordo com KORNDORFER et al., (1999). Para a determinação do Si solúvel, o método foi adaptado, incluindo-se uma centrifugação da solução, após filtrada, a 5000 rpm por 5 min, com o objetivo de promover a decantação da argila em suspensão. Ainda após a centrifugação, a solução foi mantida em repouso por 12 horas antes da retirada da alíquota para a análise, como preconiza o método, de forma a maximizar a limpeza da solução sobrenadante.

Após a caracterização inicial do solo, procedeu-se um ensaio de incubação com amostras em triplicata, utilizando uma testemunha (Tes) e cinco materiais corretivos que também foram caracterizados quimicamente como descrito para o HSPó (item 2.5.3), exceto para o teores de fósforo e os teores de silício que só foi realizado para a Esc., sendo dois calcários, um dolomítico (Cdol) e um calcítico (Ccal), uma escória de siderurgia (Esc), o Hidrossilicato em Pó (HSPó) e um carbonato de cálcio reagente analítico (CaCO₃ P.A.).

As doses aplicadas corresponderam à necessidade teórica para atingir 50%, 75%, 100%, 150% e 200% da Saturação por Bases (V%) do PVAd, desconsiderando a RE dos materiais e baseando-se apenas no PN determinado, como descrito no item 2.5.3. Para isto utilizou-se um potenciômetro com o eletrodo inserido na solução a ser titulada e tendo como indicação do ponto final de titulação a neutralização do excesso de HCl indicada potenciométricamente ao se atingir o pH 7,0.

As amostras foram tomadas sem alteração da natureza física de cada material, ou seja, realizando a digestão em ácido clorídrico (0,5 mol . L⁻¹) com cada material tendo suas partículas não trituradas, salva que todas passaram em peneira menor que dois milímetros (ABNT 10), que segundo DUARTE et. al. (1993), é de granulometria suficiente para não apresentar diferença na determinação do PN quando comparada com partículas mais finas.

Na determinação da quantidade de corretivo a ser adicionado ao solo, considerou-se 450 mL de material de solo que para permitir maior uniformidade na amostragem foi quantificado por meio de pesagem da massa do solo levando em consideração a densidade (1,07 kg . dm⁻³; média de dez determinações) do material de solo seco após o preparo, também determinada por meio da adição livre do material de solo por funil em provetas de 100mL.

Promoveu-se a homogeneização dos 450 mL (481,5g) de solo com as diferentes doses dos materiais corretivos através de agitações circulares, ascendentes e descendentes em potes cilíndricos, sendo então transferidos para potes plásticos de 13 cm de altura com capacidade de 500mL e fechados com tampa microperfurada de modo a permitir a troca gasosa com o meio externo e minimizar a perda de água.

A umidade foi ajustada com água destilada para 65% da capacidade de campo, o que correspondeu a 0,33 g . g⁻¹ de umidade de solo seco. A umidade sofreu pouca oscilação e pode-se afirmar que esta faixa foi mantida durante todo o experimento, de acordo com o verificado semanalmente por meio de pesagens dos potes e diretamente pelo método da estufa, a cada realização de coleta.

Aos 15, 30, 60 e 90 dias, foram realizadas coletas de forma a se obter solo em toda profundidade do pote. As amostras foram secas em estufa de circulação forçada a 45°C, quando então foram trituradas e passadas em peneiras de 2mm para determinação do pH em água e aos 90 dias (Ca+Mg), Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺, H+Al, de acordo com EMBRAPA (1997). Considerou-se os valores de Na e K os mesmos antes da incubação para o cálculo da CTC a pH₇ (T) e Saturação por Bases (V%). Também foi calculada a Saturação por Bases (V%f), utilizando-se a CTC pH₇ da testemunha, sem aplicação de corretivo após a incubação a fim de cálculo.

2.5.5 Análises Estatísticas

Os dados foram submetidos à análise de variância e as médias diferenciadas quando significativas pelo teste F, submetidas ao teste de TUKEY a 5%, com auxílio do programa SAEG 5.0.

2.6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.6.1 Características Físicas

O teor de umidade do Hidrossilicato em Pó (HSPó), foi de 1,82 %, indicando que o material apresenta baixos teores de umidade nas condições em que foi coletado e processado, o que é desejável, facilitando o transporte, aplicação e distribuição do material.

A densidade do HSPó, foi de 0,13 g . cm⁻³ indicando que o material apresenta nas condições em que foi coletado e processado uma densidade muito baixa, dificultando sua aplicação a lanço, devido a fácil dispersão pelo vento. No entanto, caso este seja aplicado em pequenas quantidades de forma localizada, a baixa densidade pode ser uma vantagem, por possibilitar uma melhor distribuição devido ao maior volume, quando comparado com material de maior densidade.

A granulometria do HSPó e dos outros corretivos determinada conforme a legislação em vigor (BRASIL, 2007), tomando-se amostras de 100g de material e agitadas por 5min em conjunto de peneira de abertura ABNT 10, 20 e 50, encontra-se na Tabela 4.

Tabela 4: Granulometria e Reatividade dos materiais corretivos conforme metodologia adotada pela legislação (BRASIL, 2007). Média de três repetições.

Materiais	ABNT 10	ABNT 20	ABNT 50	FUNDO	RE *
	% retido nas peneiras				%
HSPó	0	70	22	8	35
Esc	1	21	39	39	66
Ccal.	0	23	28	48	70
Cdol.	0	4	32	63	83

*considerando as taxas de reatividade de partículas adotadas pela legislação.

O HSPó aparenta apresentar granulometria muito grosseira, de forma a não se enquadrar como corretivo, pelos parâmetros adotados pela legislação atual, que exige que 70% do material passe pela peneira ABNT 20 e 50% pela peneira ABNT 50. O HSPó apresentou apenas 30% de sua massa passante pela peneira ABNT 20 e 8% pela peneira ABNT 50. Os calcários atendem à legislação quanto a este parâmetro, mas a escória não apresentou mais de 50% de suas partículas passantes na peneira ABNT 50.

No entanto, como descrito em material e métodos (deste capítulo), durante a determinação da granulometria do material em estudo, observou-se certa incompatibilidade do método empregado para o produto em questão, já que era perceptível a olho nu a retenção de partículas bastante finas mesmo nas peneiras mais grosseiras (ver discussão no capítulo 2).

2.6.2 Características Químicas

Os valores do poder neutralizante (PN), óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO) das sub-amostras do resíduo encontram-se na Tabela 5. Esses valores apresentaram-se baixos, não atingindo o mínimo especificado pela legislação brasileira para corretivos (BRASIL, 2006), que é de 67% para o PN e de 38% para a soma dos óxidos de cálcio e magnésio.

Escórias de siderurgia que também são silicatos usados como corretivos do solo, apresentaram teores médios de CaO, MgO e PN de 33,4; 7,5 e 72,9 % e máximos e mínimos de 56,4 – 25,7; 13,2 – 0,7; e 118 – 60 % respectivamente, considerando diferentes escórias

siderúrgicas do Brasil em caracterização feita por diversos autores (PEREIRA et al., 2003; PRADO et al., 2003; PRADO & FERNANDES, 2000; VELOSO et al., 1992; PRADO et al., 2004; AMARAL et al., 1994). Segundo PEREIRA et al. (2003), um outro produto comercial a base de silicato de cálcio (Wollastonita) apresenta, 42,4% CaO, 0,2% MgO e PN de 76,4%. Estes valores, citados pela literatura, de modo geral bem maiores que os encontrados no presente material em estudo, indicam a necessidade de uso deste material, como corretivo, em quantidade bem maior que os demais silicatos passíveis de uso no Brasil.

O mesmo ocorre se comparando com os outros materiais corretivos em estudo (Tabela 5), onde verifica-se que as características químicas apresentadas pelo HSPó são bem inferiores, indicando também quantidades maiores deste material a ser aplicada ao solo para que se tenha o mesmo efeito dos demais.

Tabela 5: Características químicas avaliadas nas sub-amostras do resíduo e nos outros materiais corretivos em estudo(média de três repetições).

	CaO	MgO	PN	VN	CaO+MgO	PRNT
	%					
FHS	-	-	6,7	-	-	-
HSPó	19,0	0,5	36,7	35,3	19,5	12,8
HSPóB	27,4	2,0	53,7	54,0	29,4	-
Esc.	32,7	12,5	82,2	89,7	45,2	54,3
Ccal.	53,9	0,1	93,2	96,9	54,0	65,2
Cdol.	26,1	9,4	67,9	70,0	35,5	56,4
CaCO ₃ P.A.*	55,9	0,0	100,0	100,0	55,9	100,0

Fibras de Hidrossilicato (FHS), Hidrossilicato em Pó (HSPó), Hidrossilicato em Pó Branco (HSPóB), Escória (Esc), Calcário Calcítico (Cal.), Calcário Dolomítico (Cdol), Carbonato de Cálcio Analítico (CaCO₃ P.A.). * consideraram-se as garantias do fabricante.

A RE (Tabela 4) do HSPó foi em média de 35%, considerando a granulometria e taxas de reatividades de partículas adotadas pela legislação (BRASIL, 2006). Isso caracteriza, inicialmente, uma baixa eficiência deste material como corretivo da acidez do solo, mas como será discutido posteriormente no capítulo 2, tanto a determinação da granulometria quanto as taxas de reatividade das partículas adotadas não se adequaram ao material em estudo, subestimando essas características.

Assim, o PRNT do HSPó considerando um PN de 36,7% e RE de 35%, seria de apenas 12,8%, bem abaixo do limite estabelecido pela legislação, que é de 45%. Mas, devido à subestimação dos valores de RE, como descrito anteriormente, este parâmetro também torna-se subestimado, não devendo por hora ser considerado para uma avaliação do potencial deste material como corretivo de acidez do solo.

Os maiores valores de CaO, MgO e PN (Tabela 5), encontrados no material menos desgastado (HSPóB), confirma a observação visual de desgaste diferenciado dos blocos, não só físico, como também químico, sendo importante neste aspecto, caso ocorra o beneficiamento do produto como insumo agrícola. Neste sentido sugere-se, que se processe o resíduo em menor tempo possível, após seu depósito nos pátios de resíduo, ou então que seja imediatamente processado para fins de uso agrícola.

O poder neutralizante extremamente baixo das fibras de hidrossilicato (FHS) (Tabela 5), mas ainda assim considerável, se deve provavelmente a uma contaminação ainda com o hidrossilicato que não foi possível de ser retirado durante o processo de lavagem das mesmas.

Considerando que a natureza deste material varia em função do fabricante, e que pelas primeiras patentes, era amplamente utilizada fibra de amianto (erradicado atualmente) (DENNY, 1967; KALOUSEK et al., 1966) e ainda que em algumas patentes mais recentes (e

alternativas ao uso de amianto) o material utilizado como fibra seria celulose (KOSLOWSKI et al., 1994), caracterizando uma natureza inerte do material fibroso, e não corresponde ao PN obtido, é possível afirmar que o processo de lavagem empregado foi insuficiente para a extração de todo o hidrossilicato.

Quanto aos teores de micronutrientes (Tabela 6), O material HSPó apresentou altos teores de Fe, Mn e Zn, podendo sua aplicação aportar níveis significativos destes elementos para as plantas, considerando a aplicação do HSPó como corretivo da acidez em que se terá a aplicação na ordem de toneladas por hectare. Assim, em uma aplicação de 10 toneladas de HSPó por hectare ter-se-ia um aporte de 91,5; 1,1 e 1,3 kg . ha⁻¹ de Fe, Mn e Zn (totais) respectivamente.

Quando comparados com outros dados da literatura (Tabela 3) o teor de Fe e Zn foi superior aos encontrados por AMARAL SOBRINHO et al. (1992) em alguns calcários, porém muito menor aos obtidos por AMARAL et al. (1994) para um calcário dolomítico, e aos obtidos por VALADARES et al. (1974) em escórias de siderurgia.

O teor de Mn e Cu foi intermediário aos encontrados por AMARAL SOBRINHO et al. (1992), para calcários e bastante inferior quanto ao Mn aos obtidos por AMARAL et al. (1994) em um calcário dolomítico e aos obtidos por VALADARES et al. (1974) em escórias de siderurgia.

Comparando com os outros materiais analisados neste estudo (Tabela 6), os teores de Fe, Mn e Zn foram maiores que os encontrados nos calcários, já em relação à escória o HSPó apresentou apenas o teor de Zn superior. Por sua vez, os teores de Fe e Mn na escória foram maiores aos do HSPó.

Tabela 6: Teores totais de micronutrientes e metais pesados tóxicos nos materiais em estudo (média de três repetições).

Materiais	Fe	Mn	Zn	Cu	Pb	Cd
	mg . kg ⁻¹					
HSPó	9153	111	128	4,5	151	1,7
Esc.	30468	5377	21	5,9	72	3,9
Ccal.	1096	37	24	4,3	75	5,4
Cdol.	850	37	12	0,0	51	2,9

Hidrossilicato em Pó (HSPó), Escória (Esc), Calcário Calcítico (Cal.), Calcário Dolomítico (Cdol).

Os limites máximos admitidos de chumbo e cádmio pela legislação vigente (BRASIL, 2006b) são de 1000 mg kg⁻¹ para Pb e de 20 mg kg⁻¹ para Cd, estando os valores encontrados no HSPó abaixo destes limites, o que possibilita o enquadramento deste material dentro dos parâmetros legais quanto à contaminação por metais pesados como um insumo com pequeno potencial de contaminação do ambiente. Para os demais corretivos em estudo isto também é verificado (Tabela 6).

Os teores de fósforo (Tabela 7) total e solúvel em água do HSPó apresentou-se muito baixo, de forma que uma aplicação de 10 toneladas de HSPó por hectare promoveria um aporte de apenas 2 kg . ha⁻¹ de P₂O₅ total. Considerando que os nossos solos apresentam de modo geral alta capacidade de fixação de fósforo pode-se considerar desprezível a adição deste nutriente pelo material em estudo.

Tabela 7: Teores totais e solúveis de fósforo e silício no material em estudo (média de três repetições).

Materiais	P ₂ O ₅	P ₂ O ₅	Si
	solúvel H ₂ O	total	solúvel *
		%	
HSPó	0,014	0,020	5,48
HSPóB	nd	nd	8,28
Esc.	nd	nd	5,52
Esc.2	nd	nd	2,06
Alga calcária	nd	nd	0,33

* Si solúvel em (Na₂CO₃ + NH₄NO₃). nd não determinado.

O teor de silício solúvel do HSPó 5,48% foi bastante elevado (Tabela 7), sendo que quando o resíduo de isolamento térmico não apresentou-se tão desgastado (HSPóB) este teor quase dobrou. As outras fontes analisadas, a fim de comparação, apresentaram teores semelhantes (Esc.) e inferiores (Esc.2 e alga calcária). Os presentes dados concordam com os da literatura. Avaliando 16 fontes de silício disponíveis no Brasil, PEREIRA et al. (2003b) obtiveram valores variando de 0,3 a 6,7% de Si solúvel em Na₂CO₃ + NH₄NO₃, tendo apenas três fontes se destacou com elevados teores de Si solúvel, apresentando estas 4,4; 5,5 e 6,7% e as outras 13 apresentaram valores inferiores a 2,6% sendo oito inferiores a 1%.

Uma das principais limitações da aplicação de altas doses de Si ao solo é que a maioria das fontes silicatadas disponíveis apresentam baixos teores de Si solúvel e um alto poder neutralizante. Logo o poder neutralizante pode ser limitante, principalmente pelo aumento no pH do solo, a níveis tais que possam causar sérios impedimentos químicos e nutricionais para o desenvolvimento das culturas.

Considerando que o HSPó apresentou um baixo PN e um alto teor de Si solúvel, a utilização desta fonte como fornecedora de Si para as culturas, é de modo geral destacado, perante outras devido a possibilidade da adição de altas quantias de Si sem promover uma elevação muito pronunciada no pH do solo, o que se torna ainda mais importante quando se considera, por exemplo, sistemas de cultivo de arroz irrigado por inundação, onde tem-se uma elevação natural do pH e uma cultura extremamente exigente em Si.

Assim, considerando o PN de 36,7% e para uma necessidade de calagem de 2t por hectare, teria-se a aplicação de 5,4 t de HSPó por hectare, aportando aproximadamente 300kg por hectare de Si (disponível), enquanto a aplicação de uma outra fonte como a escória (Esc.) analisada neste trabalho, que apresenta PN de 82,2%, aportaria apenas 125 kg de Si (disponível) por hectare.

2.6.3 Efeito das Doses de Aplicação nos Atributos Químicos do Solo

Os atributos químicos e físicos do ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO Distrófico (PVAd), nas condições iniciais antes da incubação encontram-se na Tabela 8. Estes dados mostram que este solo apresenta uma baixa fertilidade e uma elevada acidez, como a maioria dos solos brasileiros.

Na Tabela 9 encontra-se os valores referentes às doses de cada material corrigida pelo PN, necessária para atingir as diferentes saturações por bases, assim como os valores aportados de cálcio e magnésio.

Tabela 8 : Atributos químicos e físicos do solo PVAd utilizado para incubação nas condições iniciais.

Na	Ca	Mg	K	H+Al	Al	Sb	T	V	m	n	Si	P	K	S	P-rem
----- cmol _c . dm ⁻³ -----							----- % -----				----- mg . dm ⁻³ -----				
0,01	0,30	0,12	0,08	7,72	1,04	0,52	8,24	6	67	0	13,0	3,27	33	33,2	25,8
pH _{água}	MO	Fe	Cu	Zn	Mn	B	Areia	Silte	Argila						
1:2,5	%	----- mg . dm ⁻³ -----					----- % -----								
4,80	3,7	199,1	0,0	0,9	4,9	0,19	45	5	50						

Tabela 9 : Doses de aplicação e aporte de nutrientes pelos diferentes materiais incubados com o PVAd quando adicionados para atingir diferentes saturações por base.

Materiais	50%		75%		100%		150%		200%						
	dose t . ha ⁻¹	Ca cmol _c . dm ⁻³	Mg cmol _c . dm ⁻³	dose t . ha ⁻¹	Ca cmol _c . dm ⁻³	Mg cmol _c . dm ⁻³	dose t . ha ⁻¹	Ca cmol _c . dm ⁻³	Mg cmol _c . dm ⁻³	dose t . ha ⁻¹	Ca cmol _c . dm ⁻³	Mg cmol _c . dm ⁻³	dose t . ha ⁻¹	Ca cmol _c . dm ⁻³	Mg cmol _c . dm ⁻³
Esc.	4,38	2,56	1,36	6,89	4,02	2,14	9,39	5,48	2,92	14,41	8,41	4,48	19,42	11,33	6,04
Ccal.	3,86	3,71	0,01	6,07	5,84	0,02	8,28	7,96	0,03	12,70	12,21	0,04	17,12	16,46	0,06
Cdol.	5,30	2,47	1,23	8,33	3,88	1,94	11,36	5,29	2,64	17,43	8,11	4,05	23,49	10,94	5,46
HSPó	9,81	3,33	0,12	15,42	5,23	0,19	21,03	7,14	0,26	32,25	10,95	0,40	43,47	14,76	0,54
CaCO ₃ P.A.	3,60	3,60	0,00	5,66	5,66	0,00	7,72	7,72	0,00	11,84	11,84	0,00	15,96	15,96	0,00

2.6.3.1 Efeito no pH em água

O acréscimo no pH em água do solo foi proporcional às doses empregadas. Todos os materiais proporcionaram aumento do parâmetro em relação à testemunha, inclusive na dose para atingir 50% da saturação por bases (Figura 6).

Os materiais que apresentaram maior diferenciação entre as doses (Tabela 10) foram a escória de siderurgia (Esc) e o hidrossilicato em pó (HSPó). Neste, não houve diferença entre as doses de 75% e 100% e entre 50% e 75% respectivamente. Já para os calcários houve uma menor diferenciação entre as doses aplicadas.

Esse fato pode ser explicado em parte pela diferença entre os materiais na granulometria e reatividade das partículas. Assim, apesar da escória e do hidrossilicato possuírem granulometria bastante distinta e mais grosseira (Tabela 4), a reatividade de suas partículas não difere tanto como a dos calcários (ver itens 3.6.1, 3.6.3 e 3.6.4), e entre estes o calcítico apresentou granulometria mais grosseira que o dolomítico (Tabela 4). Uma vez que possamos considerar que com o aumento das doses aplicadas o efeito das partículas mais grosseiras e/ou menos reativas é suprimido em detrimento às mais finas e/ou mais reativas, já que de acordo com THOMAS E HARGROVE (1984) e KATO & OWA (1996),¹ citados por PRADO et al. (2003), a solubilidade dos diferentes corretivos empregados diminui com o aumento do pH, deste modo quanto mais grosseiro ou menos reativo for o material menor será o acréscimo proporcionado entre as diferentes doses.

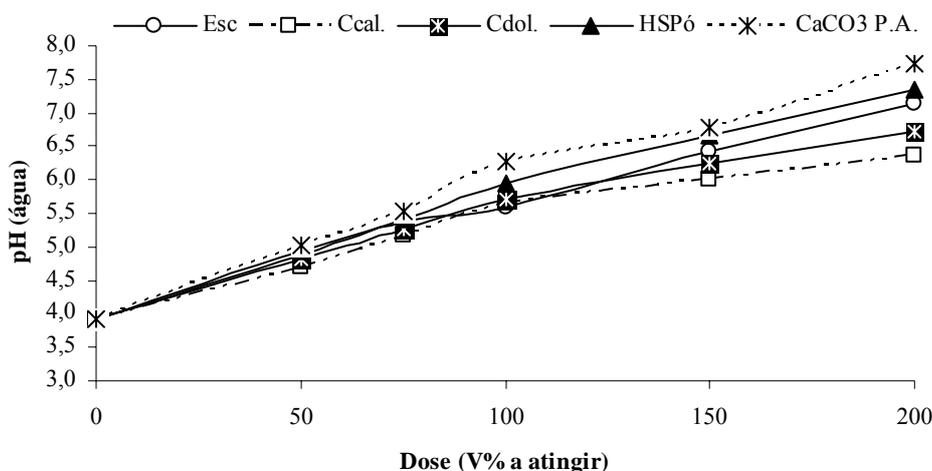


Figura 6: Alteração no pH do solo em função das doses dos diferentes produtos aplicados após 90 dias de incubação.

O CaCO_3 P.A. apresentou-se intermediário entre os outros materiais não diferenciando entre as doses 50% e 75% e entre 100% e 150%. Isso poderia ser então melhor aferido neste caso, às diferentes faixas de maior tamponamento que o solo apresenta em função de sua composição. Segundo SILVA et al. (2008), a capacidade tampão do solo não comporta-se linear devido a heterogeneidade em que é composto, apresentando curvas de tamponamento de formato convexo em solos oxidícos e côncavo em solos caulíníticos e com argilas 2:1.

Os grupamentos funcionais sejam minerais ou orgânicos, que promovem o controle na alteração do pH do solo (tamponamento), apresentam diferentes faixas de ponto de carga zero

¹ KATO, N. & OWA, N. Dissolution of slag in water and calcium chloride solution: effects of solution pH and calcium concentration on solubilities of slags. Japan J. Soil Sci. Plant Nutr., 67:626-32, 1996.

(PCZ), segundo MEURER (2006), o PCZ da Caulinita, da Hematita e da Goethita seria em torno de 4,6; 9,5 e 7,8 a 8,9 respectivamente. Portanto, ocorrerá um maior tamponamento do pH em uma dada faixa dependendo da composição que o solo apresentar, promovendo nestas faixas uma menor diferenciação da quantidade de bases aplicadas ao solo, como observado por SILVA et al. (2008).

Apesar dos materiais corretivos terem sido aplicados em dose corrigida apenas pelo PN e apresentarem RE distinta, nas doses para alcançar 50% e 75% de saturação por bases não houve diferença entre os materiais (Figura 6). Isso pode ser explicado pelo nível de acidez que é mantido alto nestas doses, possibilitando desta forma uma maior dissolução mesmo das partículas mais grosseiras, igualando a RE dos materiais. Segundo THOMAS E HARGROVE (1984), a taxa de hidrólise dos carbonatos é diretamente proporcional à taxa em que íons OH^- são removidos da solução, de tal modo que quando a concentração de H^+ em solução é alta, a solubilidade dos materiais corretivos aumenta.

Com o aumento das doses houve uma maior diferenciação entre os materiais, tendo a dose de 200% proporcionado uma maior diferenciação (Tabela 10). O CaCO_3 P.A., como era de se esperar, foi o material que apresentou os melhores resultados, seguido do hidrossilicato que não apresentou diferença significativa do CaCO_3 P.A. em nenhuma das doses aplicadas. Já a escória apresentou-se inferior ao CaCO_3 P.A. nas doses de 100% e 200% mas em nenhuma dose foi diferente do hidrossilicato, os calcários apresentaram os menores valores de pH nas doses mais altas. Essas observações, realçadas pelas obtidas nos itens 3.6.3 e 3.6.4 quanto à reatividade das partículas, demonstram a alta reatividade do hidrossilicato, uma vez que apesar de apresentar granulometria bastante grosseira apresentou mesmo efeito que o CaCO_3 P.A..

Tabela 10: Alteração no pH em água em função das doses e materiais aplicados ao solo PVAd.

Material	Dose equivalente para atingir a saturação de bases																			
	testemunha		50%		75%		100%		150%		200%		Geral							
																			pH (água)	
Escória	3,91	A e	4,87	A d	5,39	A c	5,59	B c	6,43	ABC b	7,13	BC a	5,56	BC						
Calcário Calcítico	3,91	A e	4,69	A d	5,18	A cd	5,65	B bc	6,01	C ab	6,37	D a	5,30	D						
Calcário Dolomítico	3,91	A d	4,82	A c	5,25	A bc	5,72	B b	6,25	BC a	6,71	CD a	5,44	CD						
Hidrosilicato	3,91	A e	4,94	A d	5,41	A d	5,95	AB c	6,67	AB b	7,35	AB a	5,71	AB						
CaCO ₃ P.A.	3,91	A d	5,03	A c	5,53	A c	6,27	A b	6,77	A b	7,74	A a	5,88	A						
Geral	3,91	f	4,87	e	5,35	d	5,84	c	6,43	b	7,06	a								

Médias seguidas de mesma letra maiúscula na coluna e minúscula na linha não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% probabilidade

Tabela 11: Teor de Ca+Mg (cmol_c dm⁻³) no solo, em função das doses e materiais aplicados ao solo PVAd.

Material	Dose equivalente para atingir a saturação de bases																			
	testemunha		50%		75%		100%		150%		200%		Geral							
																			Ca+Mg (cmol _c dm ⁻³)	
Escória	0,53	A e	3,30	AB d	4,57	AB c	5,23	B c	6,83	BC b	8,23	B a	4,78	C						
Calcário Calcítico	0,53	A d	2,87	B c	4,03	B b	4,93	B b	6,17	CD a	6,43	C a	4,16	D						
Calcário Dolomítico	0,53	A e	3,13	AB d	4,10	B c	5,00	B bc	5,73	D b	6,83	C a	4,22	D						
Hidrosilicato	0,53	A f	3,87	A e	5,37	A d	6,60	A c	8,43	A b	9,80	A a	5,77	A						
CaCO ₃ P.A.	0,53	A e	3,53	AB d	4,77	AB c	6,50	A b	7,20	B b	9,77	A a	5,38	B						
Geral	0,53	f	3,34	e	4,57	d	5,65	c	6,87	b	8,21	a	4,86							

Médias seguidas de mesma letra maiúscula na coluna e minúscula na linha não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% probabilidade

Tabela 12: Teor de Ca ($\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$) no solo, em função das doses e materiais aplicados ao solo PVAd.

Corretivo	Dose																			
	testemunha			50%			75%			100%			150%			200%			Geral	
Ca ($\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$)																				
Escória	0,40	A	e	2,33	C	d	3,37	C	c	3,70	C	c	4,97	D	b	6,20	B	a	3,49	D
Calcário Calcítico	0,40	A	d	2,70	BC	c	3,87	BC	b	4,73	B	b	6,03	C	a	6,27	B	a	4,00	C
Calcário Dolomítico	0,40	A	e	2,20	C	d	3,00	C	cd	3,73	C	bc	4,40	D	b	5,57	B	a	3,22	D
Hidrosilicato	0,40	A	f	3,70	A	e	5,20	A	d	6,47	A	c	8,33	A	b	9,80	A	a	5,65	A
CaCO ₃ P.A.	0,40	A	e	3,37	AB	d	4,63	AB	c	6,37	A	b	7,13	B	b	9,70	A	a	5,27	B
Geral	0,40		f	2,86		e	4,01		d	5,00		c	6,17		b	7,51		a	4,33	

Médias seguidas de mesma letra maiúscula na coluna e minúscula na linha não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% probabilidade

Tabela 13: Teor de Mg ($\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$) no solo, em função das doses e materiais aplicados ao solo PVAd.

Corretivo	Dose																			
	testemunha			50%			75%			100%			150%			200%			Geral	
Mg ($\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$)																				
Escória	0,13	A	e	0,97	A	d	1,20	A	c	1,53	A	b	1,87	A	a	2,03	A	a	1,29	A
Calcário Calcítico	0,13	A	a	0,17	B	a	0,17	B	a	0,20	C	a	0,13	C	a	0,17	C	a	0,16	C
Calcário Dolomítico	0,13	A	d	0,93	A	c	1,10	A	bc	1,27	B	ab	1,33	B	a	1,27	B	ab	1,01	B
Hidrosilicato	0,13	A	a	0,17	B	a	0,17	B	a	0,13	C	a	0,10	C	a	0,00	C	a	0,12	C
CaCO ₃ P.A.	0,13	A	a	0,17	B	a	0,13	B	a	0,13	C	a	0,07	C	a	0,07	C	a	0,12	C
Geral	0,13		c	0,48		b	0,55		b	0,65		a	0,70		a	0,71		a	0,54	

Médias seguidas de mesma letra maiúscula na coluna e minúscula na linha não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% probabilidade

2.6.3.2 Efeito no teor de cálcio e magnésio.

Os teores de Ca e Mg no solo refletiram a composição e quantidade adicionada de cada material (Tabela 12 e Tabela 13). O teor de magnésio variou com a aplicação da escória e do calcário dolomítico, visto os outros materiais apresentam teor muito baixo deste elemento. Já para o cálcio, a aplicação de todos os materiais promoveu acréscimos nos teores e também a disponibilidade deste nutriente refletiu a composição e quantidade adicionada. O hidrossilicato proporcionou maior aumento, mesmo quando comparado com o CaCO_3 P.A. Este por sua vez apresentou-se superior e seguido do calcário calcítico, do calcário dolomítico e da escória, que proporcionaram o mesmo efeito porém inferiores aos demais materiais.

Quando comparado a soma dos teores de cálcio e magnésio (Ca+Mg), os materiais que apresentaram menor diferenciação entre as doses (Tabela 11), do mesmo modo como ocorre para o pH, foram os calcários. Este efeito pode ser devido ao fato que esses materiais apresentaram, como descrito anteriormente, granulometria mais grosseira e menor reatividade das partículas. Isso pode ser melhor visualizado pela Figura 7 e Figura 8, onde observa-se para os calcários, menores incrementos no teor de Ca+Mg do solo em função das doses.

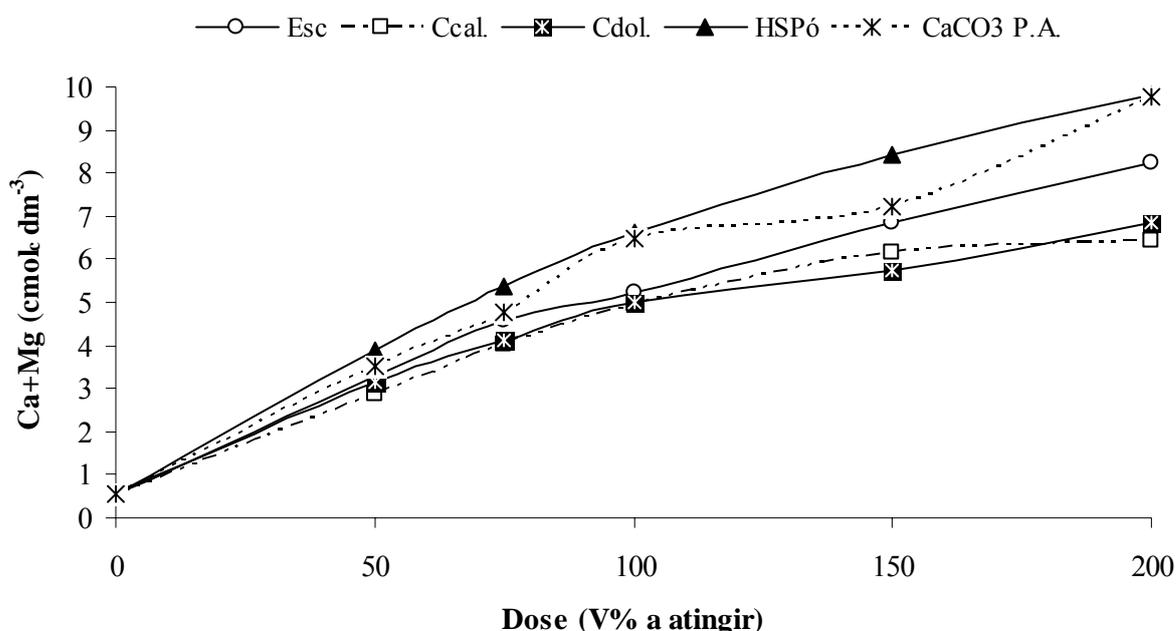


Figura 7: Teor de Ca+Mg do solo em função das doses dos diferentes produtos aplicados após 90 dias de incubação.

Com o aumento das doses houve uma maior diferenciação entre os materiais (Figura 7). Ao contrário do pH, onde não houve diferença entre a aplicação de CaCO_3 P.A. e de hidrossilicato.

Avaliando os materiais quanto à capacidade em disponibilizar Ca+Mg, de modo geral o CaCO_3 P.A. apresentou-se inferior ao hidrossilicato, isso a princípio poderia ser inferido pela maior e mais rápida reatividade das partículas do hidrossilicato (itens 3.6.3 e 3.6.4) que neste intervalo de tempo de incubação teria solubilizado uma porção maior de seus constituintes do que os demais materiais, o que pode ser observado na Figura 8, já que a dissolução mesmo do CaCO_3 P.A. ainda não foi completa neste intervalo de 90 dias de incubação.

A escória apresentou-se inferior ao CaCO_3 P.A., no entanto foi superior aos calcários e estes não diferiram entre si.

Esse parâmetro (Ca+Mg) em comparação ao pH apresentou melhor diferenciação entre as doses aplicadas para cada material e entre os materiais em cada dose (Tabela 10 e Tabela 11). Mesmo nas menores doses (50 e 75%) percebe-se diferenciação entre os materiais, o que ocorre somente nas maiores doses quando avaliadas as alterações no pH do solo. Logo, este parâmetro (Ca+Mg), aparentemente apresenta maior potencial para julgar diferenças entre os materiais e entre a reatividade das partículas destes.

Além disto, este parâmetro permite estimar, a partir da dose aplicada e do teor de Ca+Mg no corretivo, a quantidade esperada destes nutrientes no solo devido ao aporte pela aplicação dos corretivos, e desta maneira através da fórmula abaixo pode-se estabelecer a reatividade real do material aplicado, ou seja, num dado período de tempo qual o percentual de material que solubilizou no solo em relação ao total aplicado.

$$\text{RE \%} = [(A - B) / (C \times D)] \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

onde:

A= Teor de Ca+Mg extraído com KCl 1M no solo incubado com corretivo em cmol_c por decímetro cúbico de solo ($\text{cmol}_c \cdot \text{dm}^{-3}$);

B= Teor de Ca+Mg extraído com KCl 1M no solo testemunha incubado sem corretivo em cmol_c por decímetro cúbico de solo ($\text{cmol}_c \cdot \text{dm}^{-3}$);

C= Corretivo adicionado em gramas por decímetro cúbico de solo ($\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$) ou em tonelada por hectare dividido por dois, sendo: $C = (t \cdot \text{ha}^{-1}) / 2$;

D= Teor de Ca+Mg no corretivo em cmol_c por grama de corretivo ($\text{cmol}_c \cdot \text{g}^{-1}$), ou em relação aos óxidos de Ca e Mg sendo: $D = (3,56647 \times \text{CaO\%} + 4,96221 \times \text{MgO\%}) / 100$.

A Figura 8 representa as relações estabelecidas na fórmula acima, onde pode-se observar um pronunciado efeito da dose de aplicação sobre a dissolução dos materiais corretivos, sendo que quanto maior a dose de aplicação menor a dissolução relativa ao total aplicado, o que pode ser facilmente percebido pelos incrementos na diferença entre o teor de Ca+Mg esperado ($C \times D$ na fórmula acima) e o recuperado ($A - B$ na fórmula acima) a medida que aumenta a dose adicionada do corretivo.

2.6.3.3 Efeito no teor de alumínio trocável (Al^{3+}).

O teor de alumínio trocável no solo diminuiu drasticamente com a aplicação dos materiais corretivos já na dose a atingir 50% de saturação por bases. O Al foi totalmente neutralizado a partir desta dose com a aplicação de HSPó e CaCO_3 P.A., para os outros materiais a neutralização completa do alumínio só veio a ocorrer a partir da aplicação da dose para atingir 75% da saturação por bases (Figura 9 e Tabela 14).

Os materiais só apresentaram diferença quando comparados nas doses de aplicação a atingir 50% de saturação por bases, tendo a aplicação do HSPó e do CaCO_3 P.A. não apresentado diferença entre eles, mas foi superior aos demais materiais que não diferiram entre si. Portanto, este parâmetro não se torna um bom indicador para avaliar diferentes materiais nem a reatividade de suas partículas pelo fato de diferenciar os materiais apenas em baixas doses de aplicação. Mas, ainda assim, possibilitou observar na menor dose de aplicação a alta reatividade do HSPó que se comportou semelhante ao CaCO_3 P.A. e superior aos demais materiais, como observado para os outros parâmetros até então analisados.

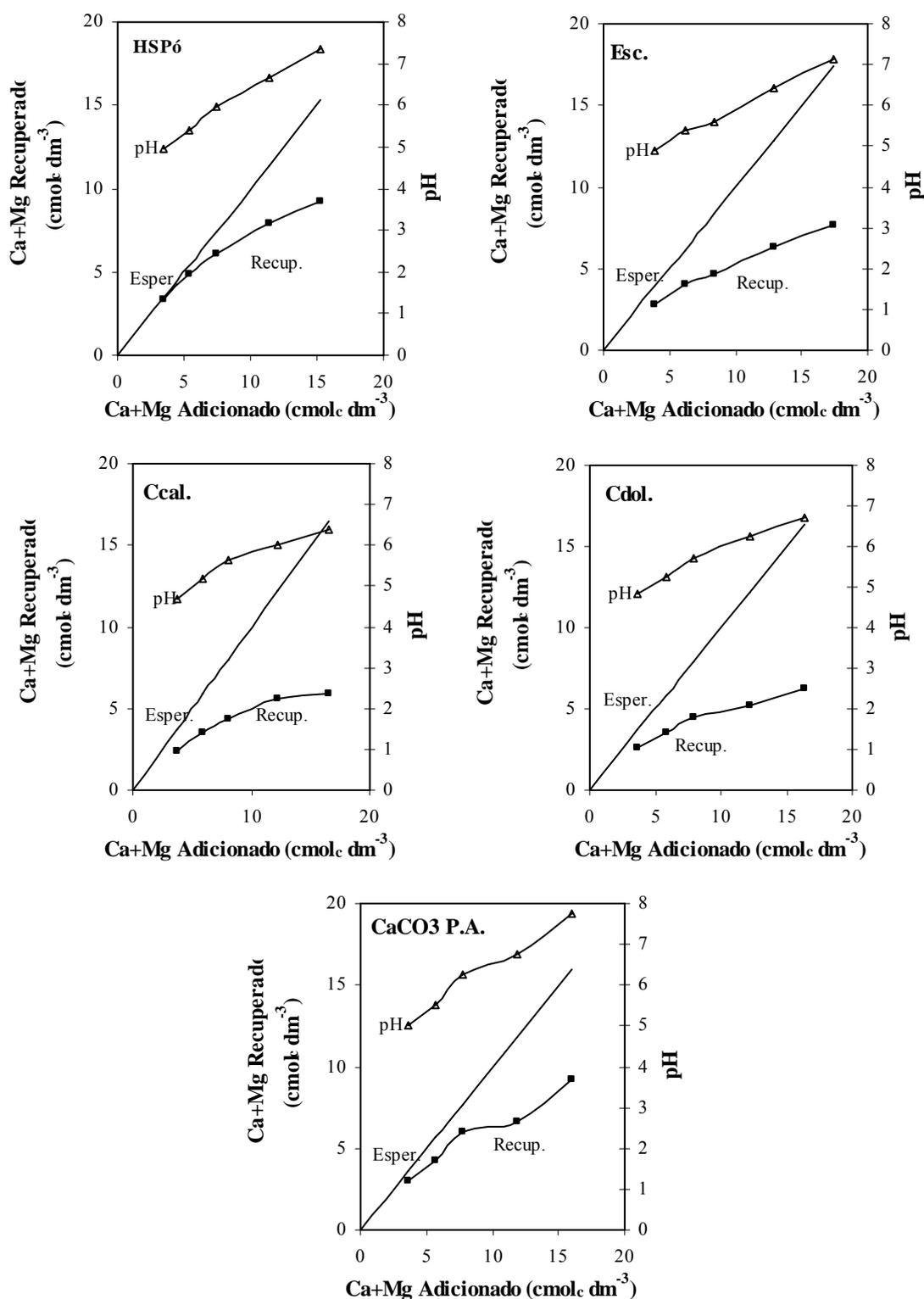


Figura 8: Relação entre Ca+Mg adicionado pelos corretivos e o pH em água, Ca+Mg esperado (Esper.) e Ca+Mg recuperado (Recup.) proveniente do corretivo tendo descontado o Ca+Mg do solo testemunha, obtidos pela extração com KCl 1M após 90 dias de incubação.

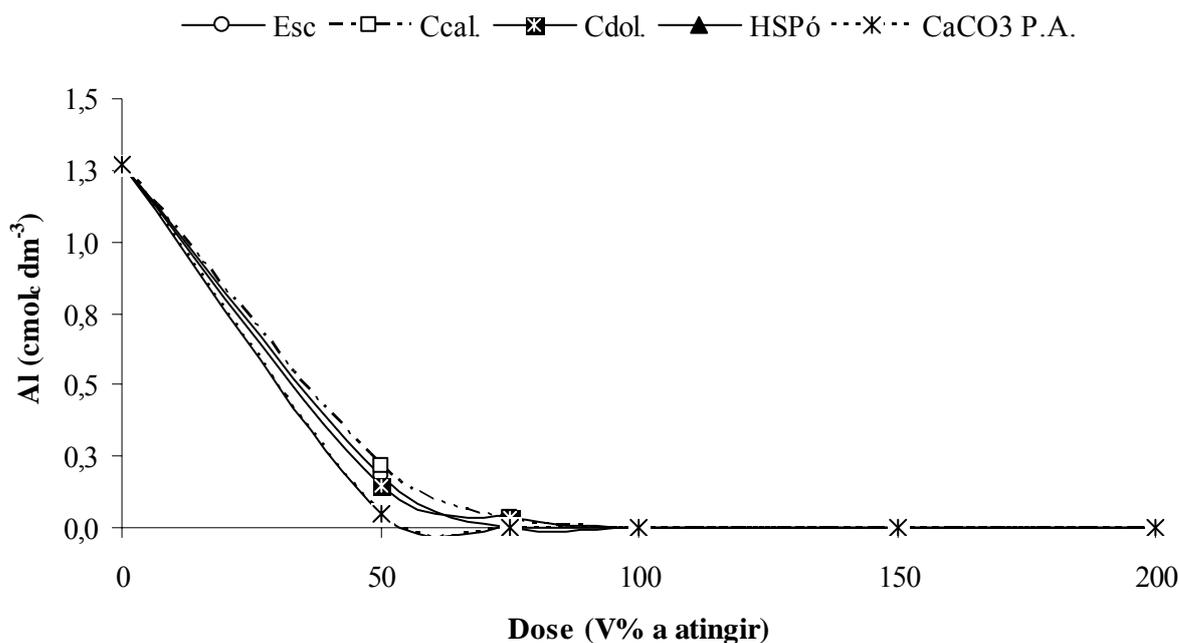


Figura 9: Alteração no teor de Al^{3+} do solo em função das doses dos diferentes produtos aplicados após 90 dias de incubação.

Segundo MARION et al. (1976)² citado por SOUSA et al (2007), em solução aquosa o alumínio precipita-se na forma de hidróxidos a partir de pH 5,5. Já no solo, os valores de pH em que tem-se a completa neutralização do alumínio trocável varia próximo a 5,5 tanto para mais quanto para menos, dependendo das condições de cada solo. A Figura 10 mostra que o alumínio trocável neste solo foi neutralizado a partir de pH entre 5,0 e 5,5. Dependendo da composição do solo, mesmo a valores de pH abaixo de 5,5 pode-se ter total neutralização do alumínio trocável devido à formação de diversos alumínio-complexos. Vários são os ânions inorgânicos que podem formar complexos de baixa solubilidade com o alumínio precipitando-o, como hidroxilas, fosfatos, sulfatos, fluoretos e silicatos (SPOSITO 1989, BAYLIS et al. 1994)³ citado por YANG et al. 1999). A neutralização do alumínio trocável do solo pela adição de materiais corretivos ocorre principalmente pela formação de hidróxidos complexos formados a partir da hidrólise do alumínio trivalente livre na solução do solo (QUAGGIO, 1986).

No entanto, segundo RITCHIE et al. (1988),⁴ citado por NOLLA & ANGUINONI (2006) a complexação do Al com os ligantes orgânicos geralmente é mais forte do que a complexação com ligantes inorgânicos (ZONTA, 2003), resultando em complexos de baixa solubilidade (NOLLA & ANGUINONI, 2006).

² MARION, G.M.; HENDRICKS, D.M.; DUTT, G.R. & FULLER, W.H. Aluminum and silica solubility in soils. *Soil Science*, 121:76-85, 1976.

³ BAYLIS, A.D.; GRAGOPOULOU, C.; DAVIDSON, K.J.; BIRCHALL, J.D. Effect of silicon on the toxicity of aluminum to soybean. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 25 (5&6):537-546, 1994.

⁴ RITCHIE, G.S.P.; NELSON, M.P. & WHITTEN, M.G. The estimation of free aluminum and the complexation between fluoride and humate anions for aluminum. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 19:857-871, 1988.

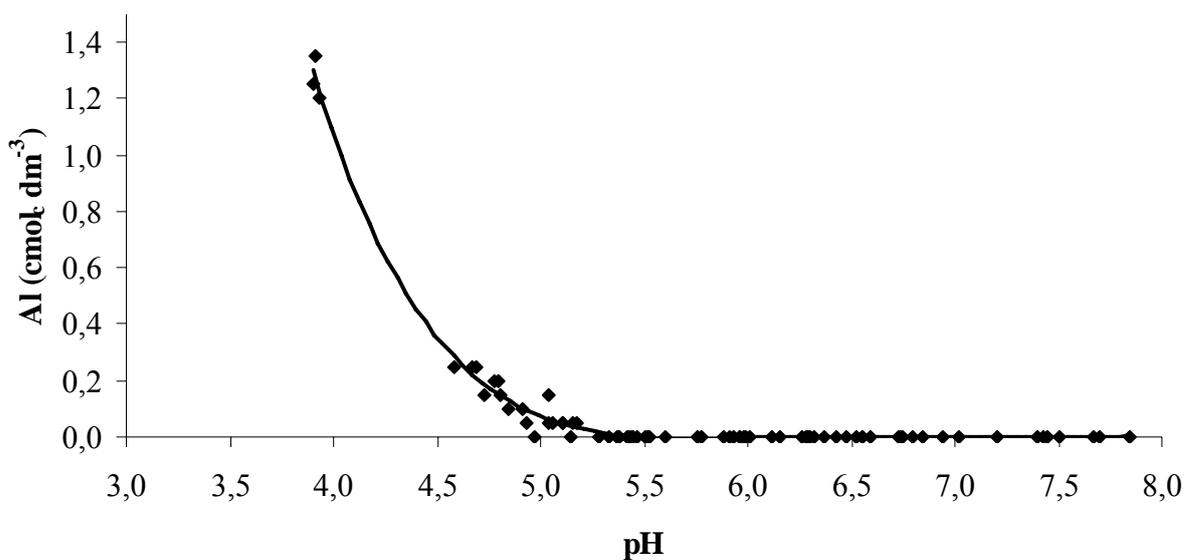


Figura 10: Alteração no teor de Al^{3+} do solo em função do pH após a aplicação de diferentes doses dos diferentes produtos após 90 dias de incubação.

Como neste solo os teores de matéria orgânica (3,7%) são bastante elevados para solos agricultáveis, é possível que com a aplicação dos materiais corretivos tenha-se estimulado a microbiota e promovida a decomposição da matéria orgânica, favorecendo a formação de ácidos orgânicos que podem vir a neutralizar o alumínio trocável do solo mesmo a valores de pH abaixo de 5,5.

Tabela 14: Teor de Al trocável ($\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$) no solo, em função das doses e materiais aplicados ao solo PVAd.

Corretivo	Dose																			
	testemunha			50%			75%			100%			150%			200%			Geral	
$\text{Al}^{3+} (\text{cmol}_c \text{dm}^{-3})$																				
Escória	1,27	A	a	0,18	A	b	0,00	A	c	0,24	A									
Calcário Calcítico	1,27	A	a	0,22	A	b	0,03	A	c	0,00	A	c	0,00	A	c	0,00	A	c	0,25	A
Calcário Dolomítico	1,27	A	a	0,15	A	b	0,03	A	c	0,00	A	c	0,00	A	c	0,00	A	c	0,24	A
Hidrosilicato	1,27	A	a	0,05	B	b	0,00	A	b	0,22	A									
CaCO ₃ P.A.	1,27	A	a	0,05	B	b	0,00	A	b	0,22	A									
Geral	1,27		a	0,13		b	0,01		c	0,00		c	0,00		c	0,00		c	0,24	

Médias seguidas de mesma letra maiúscula na coluna e minúscula na linha não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% probabilidade

Tabela 15: Teor de H+Al ($\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$) no solo, em função das doses e materiais aplicados ao solo PVAd.

Corretivo	Dose																			
	testemunha			50%			75%			100%			150%			200%			Geral	
$\text{H+Al} (\text{cmol}_c \text{dm}^{-3})$																				
Escória	7,26	A	a	5,39	A	b	4,40	AB	bc	4,24	A	c	2,15	AB	d	0,72	B	e	4,02	B
Calcário Calcítico	7,26	A	a	5,39	A	b	4,35	AB	c	3,52	AB	cd	3,03	A	de	2,42	A	e	4,33	AB
Calcário Dolomítico	7,26	A	a	5,56	A	b	4,79	A	bc	4,02	AB	c	2,97	A	d	2,20	A	d	4,46	A
Hidrosilicato	7,26	A	a	4,95	A	b	3,96	AB	bc	3,08	BC	c	1,16	C	d	0,22	B	d	3,44	C
CaCO ₃ P.A.	7,26	A	a	4,68	A	b	3,47	B	c	2,37	C	d	1,82	BC	d	0,00	B	e	3,26	C
Geral	7,26		a	5,19		b	4,19		c	3,44		d	2,22		e	1,11		f	3,90	

Médias seguidas de mesma letra maiúscula na coluna e minúscula na linha não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% probabilidade

2.6.3.4 . Efeito na Acidez Potencial (H+Al).

Como se observa na (Figura 11) a acidez potencial diminui de acordo com a dose dos materiais corretivos empregados, tendo a dose de 50% como também nos outros parâmetros, promovido uma alteração significativa em relação à testemunha devido às condições de acidez do solo e da natureza dos materiais usados, como discutido anteriormente. Para este parâmetro foi possível verificar diferenças entre os materiais corretivos apenas a partir da dose correspondente a 75% da saturação por bases, tornando-se um parâmetro intermediário entre o pH e Ca+Mg, para a avaliação de materiais corretivos e a reatividade de suas partículas, já que para o pH só houve distinção entre os materiais a partir da dose correspondente a 100% e para o Ca+Mg esta distinção já ocorreu na dose correspondente a 50% da saturação por bases.

De modo geral, avaliando por este parâmetro, o HSPó também se apresentou altamente reativo não diferindo significativamente do CaCO₃ P.A., sendo superiores e seguidos pela Esc, que não diferiu do Ccal, mas foi superior ao Cdol em neutralizar a acidez potencial do solo (Tabela 15). Isto é reflexo, como discutido anteriormente, da granulometria e da reatividade das partículas apresentadas pelos distintos materiais.

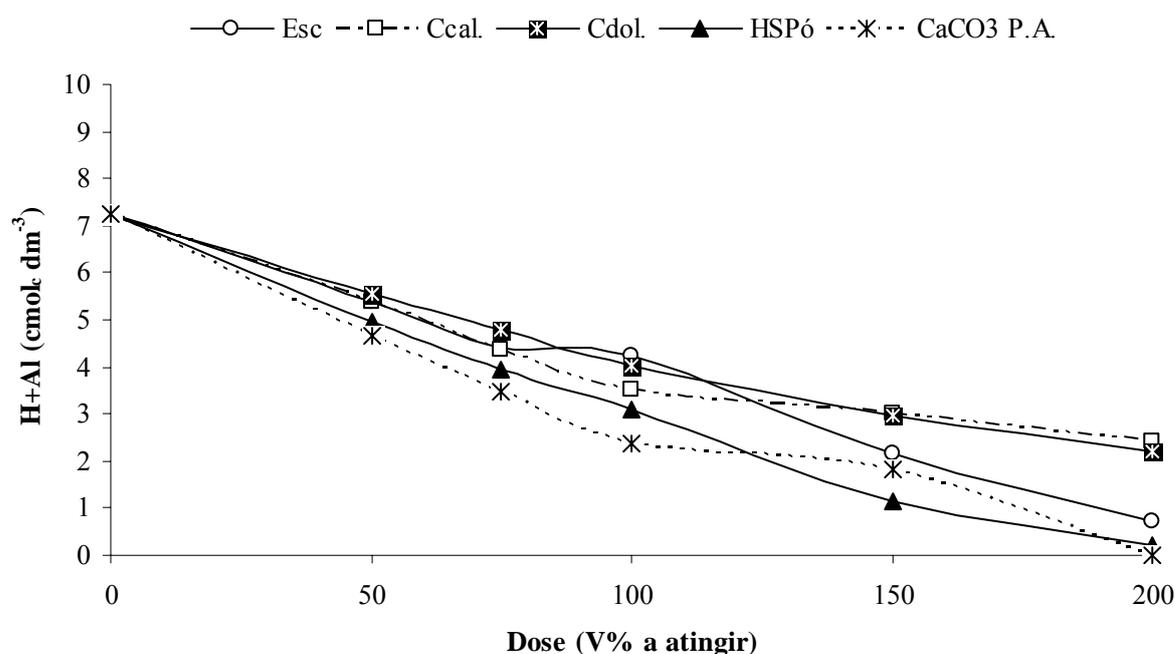


Figura 11: Alteração na acidez potencial (H+Al) do solo em função das doses dos diferentes produtos aplicados após 90 dias de incubação.

A neutralização total do H+Al determinado a pH 7,0 só ocorreu com a aplicação da dose correspondente a 200% da saturação por bases utilizando-se o CaCO₃ P.A. (Tabela 15), isso deve-se ao alto valor de pH em água alcançado (7,74) pela aplicação deste material. Mesmo tendo outros materiais como o HSPó e a Esc. atingido valores de pH em água na dose de 200% acima de 7,0; 7,35 e 7,13 respectivamente, não foi observada a neutralização total do H+Al. A neutralização total do H+Al só veio a ocorrer em pH em água a valores acima de 7,6 estimado pela equação de regressão da (Figura 12) e em pH em CaCl 0,1M a valores acima de 7,2 estimado pela equação de regressão (Figura 13).

Este fato, aliado a ocorrência de que mesmo na dose correspondente a 150% da saturação por bases para a aplicação de HSPó e CaCO₃ P.A. o teor de Ca+Mg (8,43 e 7,2 respectivamente) foi superior e igual ao teor de H+Al avaliado na testemunha (7,26) e ainda assim apresentar nesta dose altos valores de H+Al com a incubação do HSPó e CaCO₃ P.A. (1,16 e 1,82 respectivamente), sugere uma subestimação do H+Al determinado com o Acetato de Cálcio a pH 7,0 o que corrobora com os resultados obtidos por SILVA et. al. (2008).

2.6.3.5 Efeito no grau de Saturação por Bases (V%).

Como foi discutido anteriormente no item 2.6.3.4 e verificado também por SOUZA et al. (2008), a determinação com Acetato de Cálcio a pH 7,0 subestima o teor de H+Al, principalmente em condições de maior acidez potencial. Segundo RAIJ et al. (1987), a extração não é total porque o tamponamento do sal acima de pH 6,5 é pequeno, devido à própria origem do ânion acetato que é ácido acético; esse ácido possui constante de dissociação (pK) por volta de 5,5; sendo aí, o tamponamento mais acentuado.

Portanto, a determinação da CTC a pH 7,0 calculada pela soma das bases trocáveis e o H+Al determinado com Acetato de Cálcio fica comprometida ao ser feita a correção de parte da acidez potencial do solo, de forma a aumentá-la com a diminuição da acidez, quando então não mais tem-se a subestimação do H+Al pelo Acetato de Cálcio. Logo, o grau de saturação por bases também fica comprometido, uma vez que este parâmetro é calculado em termos percentuais da CTC. Isto justifica o fato de não se obter os níveis pré-estabelecidos pela determinação da necessidade de calagem pelo método da V% após a incubação do solo com corretivos, desde que estes tenham reagido completamente.

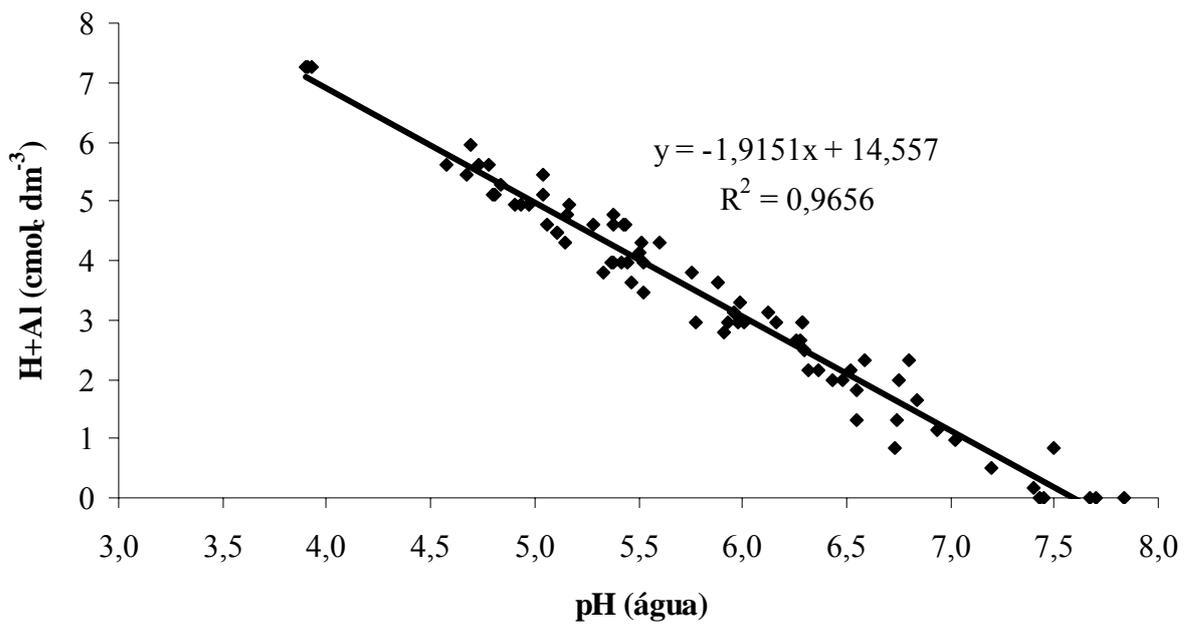


Figura 12: Relação entre pH em água e acidez potencial (H+Al) considerando todos os materiais corretivos.

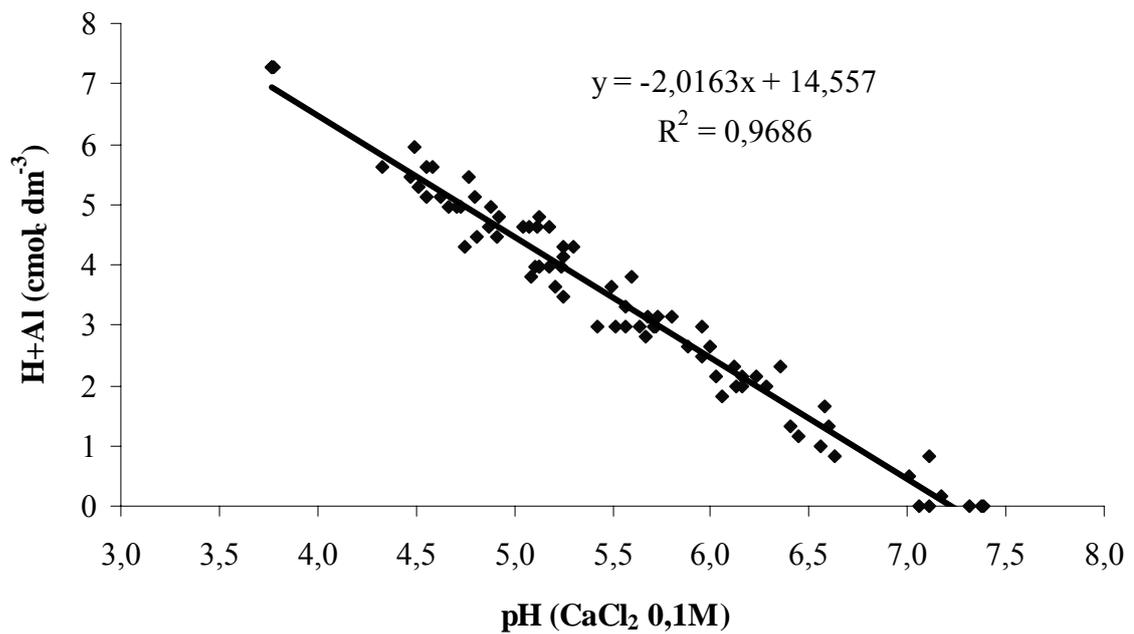


Figura 13: Relação entre pH em CaCl₂ 0,1M e acidez potencial (H+Al) considerando todos os materiais corretivos.

Tabela 16: Alteração na V% fixada a CTC a pH 7,0 do solo testemunha, em função das doses e materiais aplicados ao solo PVAd.

Corretivo	Dose																			
	testemunha			50%			75%			100%			150%			200%			Geral	
Escória	9	A	e	43	AB	d	59	AB	c	68	B	c	88	BC	b	106	B	a	62	C
Calcário Calcítico	9	A	d	38	B	c	53	B	b	64	B	b	80	CD	a	83	C	a	54	D
Calcário Dolomítico	9	A	e	41	AB	d	54	B	c	65	B	bc	74	D	b	88	C	a	55	D
Hidrosilicato	9	A	f	51	A	e	69	A	d	85	A	c	108	A	b	125	A	a	74	A
CaCO ₃ P.A.	9	A	e	46	AB	d	62	AB	c	84	A	b	93	B	b	125	A	a	70	B
Geral	9		f	44		e	59		d	73		c	88		b	105		a	63	

Médias seguidas de mesma letra maiúscula na coluna e minúscula na linha não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% probabilidade

Tabela 17: Alteração na V% considerando a CTC calculada após a incubação, em função das doses e materiais aplicados ao solo PVAd.

Corretivo	Dose																			
	testemunha			50%			75%			100%			150%			200%			Geral	
Escória	9	A	e	39	A	d	52	AB	c	56	C	c	77	BC	b	92	A	a	54	B
Calcário Calcítico	9	A	e	36	A	d	49	AB	c	59	BC	bc	68	CD	ab	73	B	a	49	C
Calcário Dolomítico	9	A	e	37	A	d	47	B	cd	56	C	bc	66	D	ab	76	B	a	49	C
Hidrosilicato	9	A	e	45	A	d	58	A	c	69	AB	b	88	A	a	98	A	a	61	A
CaCO ₃ P.A.	9	A	e	44	A	d	59	A	c	74	A	b	80	AB	b	100	A	a	61	A
Geral	9		f	40		e	53		d	63		c	76		b	88		a		

Médias seguidas de mesma letra maiúscula na coluna e minúscula na linha não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% probabilidade

Ao se adotar a saturação por bases como referência para estabelecer comparações entre corretivos ou a reatividade de partículas de corretivos, apesar das vantagens apontadas por PRADO et al. (2004), como melhor discriminação entre o efeito das frações granulométricas e ser este parâmetro base para um dos métodos de recomendação de calagem, a sua adoção fica comprometida em função do comprometimento da CTC como discutido a cima.

Além disto, quando se tem a aplicação de altas doses de corretivo ou em solos alcalinos, este parâmetro se calculado de forma a considerar a CTC a pH 7,0 calculada após a incubação, não permite identificar valores maiores que 100% do grau de saturação por base; pois a partir deste valor ocorreria um aumento na CTC proporcional ao aumento na soma de bases trocáveis, limitando assim o grau de saturação por bases sempre a 100% da CTC a pH 7,0; sendo que na verdade este valor pode ser superado quando tem-se no solo um total de cátions trocáveis acima do valor obtido de CTC a pH 7,0 (Tabela 16 e Tabela 17). Nestas condições seria mais apropriada a determinação da CTC a pH 8,2 com Cloreto de Bário, por exemplo.

Uma outra maneira de se contornar este problema em experimento de correção da acidez do solo com altas doses de aplicação de corretivos, seria considerar o cálculo do grau de saturação por bases em função da CTC a pH 7,0 fixada no valor obtido pelo solo testemunha, onde, não se aplicou corretivo a qual tal procedimento foi adotado no presente trabalho.

Assim, como no pH do solo, o acréscimo na saturação de bases foi proporcional às doses empregadas (Figura 14), tendo todos os materiais proporcionado aumento em relação à testemunha sem aplicação já na dose para atingir 50% da saturação por bases, o que era esperado pela natureza química dos materiais que apresentam cálcio e/ou magnésio em sua composição, os quais quando liberados ocupam os sítios de troca na superfície das partículas do solo, contribuindo desta maneira para um aumento no grau de saturação por bases.

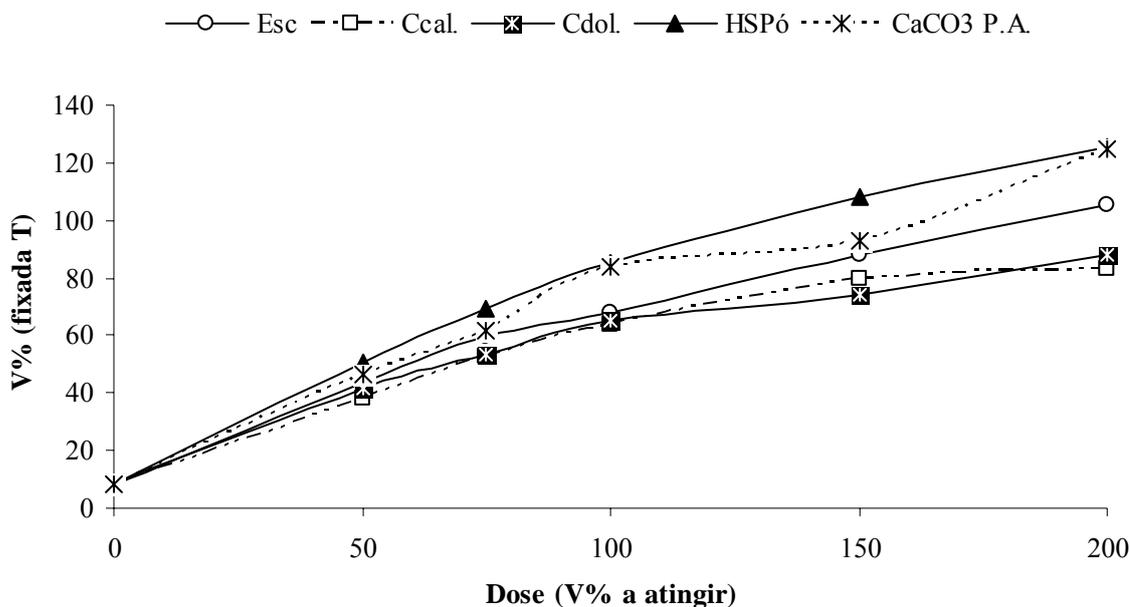


Figura 14: Alteração na Saturação por Bases do solo, calculada fixando a CTC do solo testemunha sem aplicação de corretivo, em função das doses dos diferentes produtos aplicados.

Da mesma forma que para os parâmetros anteriores, dentre os materiais utilizados, o HSPó apresentou-se altamente reativo, sendo superior aos demais materiais em promover o aumento da saturação por bases.

A escória de siderurgia proporcionou de modo geral aumentos no grau de saturação por bases maiores que os obtidos pela aplicação dos calcários, mesmo sendo este de granulometria mais fina que a escória (Tabela 16), o que sugere que a reatividade das partículas da escória seja superior a dos calcários, discordando do trabalho de PRADO et al. (2004), pioneiro nas condições de solos brasileiros, em que sugerem uma taxa de reatividade das partículas de uma escória de siderurgia avaliada em função da V%, semelhante aos índices adotados para calcário pela legislação. No entanto, estes autores atribuíram uma taxa de 100% para os valores alcançados pela fração passante em peneira de malha ABNT 50 (o que é tido como padrão pela legislação) e não utilizaram um calcário para fins de comparação naquele solo estudado. Segundo GOMES et al. (1996); ALCARDE et al., (1989); BELLINGIERI, (1983) e KURIHARA et al., (1999), a reatividade dos materiais corretivos alteram-se pronunciadamente em função do tipo de solo, assim se os autores tivessem utilizado um calcário naquele solo poderia ser que sua reatividade diferisse da escória.

2.7 CONCLUSÕES

Os dados permitem concluir que o hidrossilicato:

- Tem potencial como corretivo da acidez dos solos;
- Permite adicionar quantidades significativas de Si, sem grandes alterações do pH do solo;
- Apresenta baixos teores de metais pesados tóxicos como Cd e Pb;
- A granulometria mostra-se indiferente na sua reatividade para partículas menores que 2 mm;
- A caracterização preconizada pela legislação brasileira atual não é adequada para esse material como corretivo do solo, subestimando seu potencial.

Ainda, mesmo que não relacionadas diretamente aos objetivos preconizados inicialmente, outras conclusões relevantes são:

- A Reatividade dos materiais corretivos diminui com o aumento da dose aplicada;
- Ca+Mg são os melhores indicadores na determinação da Reatividade de materiais corretivos;
- O Acetato de Cálcio não apresentou-se adequado para determinar a acidez potencial do solo a pH 7,0.
- A influência da granulometria e reatividade das partículas é bastante relevante na alteração dos atributos estudados, principalmente para os calcários e a escória.

**3 CAPÍTULO II – METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DO
PODER NEUTRALIZANTE (PN) E DA REATIVIDADE (RE) DAS
PARTÍCULAS DE CORRETIVOS NÃO TRADICIONAIS**

3.1 RESUMO

As metodologias usualmente empregadas para classificar materiais corretivos não se demonstraram adequadas para a determinação da granulometria, poder neutralizante (PN) e taxas de reatividade das partículas de alguns materiais utilizados. Deste modo o presente capítulo tem como objetivo avaliar as metodologias usadas para caracterização dos materiais corretivos e sugerir adequações das mesmas para cada situação específica. Conduziu-se um ensaio para determinação da granulometria dos corretivos, onde teve-se como efeito o tempo de agitação das peneiras e a massa da amostra. Posteriormente, conduziu-se um ensaio onde verificou-se a influência de impurezas de metais de transição na determinação do PN, com a construção de uma curva de neutralização da titulação, considerando nesta diferentes pontos finais da titulação e determinação dos teores de Fe, Mn, Zn, Ni, Pb a diferentes valores de pH do extrato de titulação. Por seguinte, determinou-se as taxas de reatividade de frações granulométricas em amostras de dois ARGISSOLOS VERMELHO-AMARELOS, sendo um Distrófico e outro Eutrófico. A determinação da taxa de reatividade foi estabelecida em função da solubilização de Ca+Mg em relação ao total adicionado. Os resultados mostraram que o método para a determinação da granulometria, prescrito pela legislação brasileira, não foi apropriado para o hidrossilicato, devendo-se diminuir a massa de amostra e aumentar o tempo de agitação. A determinação do PN pelo método tradicional, por meio de titulação ácido-base, para materiais que apresentem elevados teores de metais de transição em sua composição, subestima o PN deste materiais. Portanto, deve ser considerado o ponto final de titulação potenciométricamente, dependendo da molaridade do ácido e da base empregados, a valores de pH entre 3 e 4. Nas frações mais grosseiras, ABNT 10 a 20 e ABNT 20 a 50, a natureza física do material condiciona maior influência sobre sua reatividade. Portanto, pode-se admitir três classes de partículas para os calcários (10 a 20, 20 a 50 e < 50), com taxas de reatividade distintas, sendo respectivamente na média dos dois solos, 21%, 44% e 59%. Para a escória estudada, pode-se admitir duas classes de frações granulométricas (10 a 20 e < 20), com reatividade distinta, sendo respectivamente na média dos dois solos, 50% e 64%. Já o hidrossilicato apresentou alta reatividade em todas as frações estudadas, verificou-se apenas uma classe de resposta (< 10), com reatividade média nos dois solos de 69%. A reatividade dos materiais não foi completa num período de 90 dias de incubação e a taxa de reatividade das partículas foi maior quanto maior a acidez do solo, para classes de textura semelhantes.

Palavras chave: Poder neutralizante. Reatividade de partículas. Análise de corretivos.

3.2 ABSTRACT

The methodologies usually applied to classify liming materials are not adequate to measurement of particle size, neutralization power (NP) and rates of particle reactivity of some materials. Thus, this chapter aims at evaluating the methods to characterize the liming materials and to propose adaptations for each particular situation. An experiment was conducted to measure the granulometry of the correctives, in which there was an effect of the time for sieve agitation and the sample mass. Later, a second experiment was carried and it was noticed the influence of transition-metal impurities in determining the PN, with the development of a titration neutralization curve, considering different final points in the titration and determining the levels of Fe, Mn Zn, Ni, Pb at different values of pH in the extract of titration. Therefore, the reactivity rates of granulometric fractions were determined in samples from two soils, an Udult and an Udalf. The determination of the reactivity rate was established according to the solubilization of Ca + Mg as a function of the total amount. The results showed that the method to determine the granulometry, recommended by Brazilian legislation, was not appropriate to the hydro silicate material, hence it is necessary to reduce the sample mass and increase time of agitation. The PN determination by the traditional method through acid-base titration, for materials that present high levels of transition metals in their composition, underestimates the PN in such materials. Thus, it should be considered the end point of the potentiometric titration, depending on the acid molarity and base employed in the experiment, for the pH values between 3 and 4. In coarser fractions, ABNT 10 to 20 and ABNT 20 to 50, the physical nature of the material results in greatest influence on their reactivity. Thus, three classes of liming material particles (10 to 20, 20 to 50 and < 50) may be considered, with different rates of reactivity, respectively on the average of two soils, 21%, 44% and 59%. For the slag material, two classes of size fractions (10 to 20, and <20) may be considered, with distinct reactivity, respectively on the average of two soils, 50% and 64%. However, the hydro silicate showed high reactivity in all the studied fractions, and there was only one class of response (<10), with reactivity average of 69% in the two soils. The reactivity of the materials was not complete up to a period of 90 days of incubation, and the particles reactivity was as greater as the soil acidity, for similar texture classes.

Key words: Neutralizing power. Particles reactivity. Analysis of liming products.

3.3 INTRODUÇÃO

O conceito de agricultura moderna vem incorporando cada vez mais a preocupação da racionalização dos insumos, visando a sustentabilidade do sistema. Nesse contexto, a adequação de metodologias empregadas na caracterização dos materiais a serem usados na agricultura, é de fundamental importância para a tomada de decisão na prática de racionalização dos recursos usados, principalmente aqueles provenientes de fontes naturais não renováveis.

No que tange aos corretivos da acidez do solo, a determinação da quantidade a ser empregada do mesmo, considerando apenas as suas características, pode ser dividida em dois fatores: o poder neutralizante (PN) que suas bases químicas apresentam e a reatividade (RE) de suas partículas. Estes são agrupados em um único fator, o poder relativo de neutralização total (PRNT). Portanto, a adequada determinação destes parâmetros permite fazer uso de forma racional destes materiais, evitando-se aplicações em demasia ou em insuficiência.

A determinação do PN é feita por meio da digestão do material, em uma solução ácida em excesso, que é em parte neutralizada pelas bases contidas no corretivo. O excesso de ácido é então recuperado pela titulação com NaOH. Por diferença entre a quantidade de ácido adicionada e a recuperada pelo NaOH, tem-se o efeito neutralizante do corretivo, que é expresso em %Eq.CaCO₃. Por sua vez, a determinação da RE é baseada na composição granulométrica dos materiais corretivos e na taxa de reatividade das diferentes partículas, num dado período de tempo.

Como levantado no Capítulo I, as metodologias usualmente empregadas para materiais corretivos não se demonstraram adequadas para a determinação da granulometria, poder neutralizante e taxas de reatividade das partículas dos materiais utilizados nestes estudos.

Deste modo, o presente capítulo tem como objetivo avaliar as metodologias usadas para caracterização dos materiais corretivos e sugerir adequações das mesmas para cada situação específica.

3.4 REVISÃO DE LITERATURA

3.4.1 Poder Neutralizante de Corretivos Agrícolas

Segundo BARBER (1984), nos EUA a determinação do equivalente em CaCO_3 ou o mesmo que poder neutralizante PN (termo adotado pela literatura recente) em calcários é feito por procedimento adotado pela Association of Official Analytical Chemists. Este procedimento consiste na neutralização de uma quantidade conhecida do corretivo em excesso de ácido, o qual é titulado com uma base forte. A partir deste princípio, as marchas analíticas sugeridas por alguns autores variam consideravelmente, de modo a buscar melhorias na precisão, praticidade e economia no processo analítico (TEDESCO & MEURER 1980; DUARTE et al. 1993; ALCARDE & RODELLA 1996, EMBRAPA, 1999; DEFELIPO & RIBEIRO, 1981). Aspecto comum a todos estes procedimentos é o tipo de ácido (HCl), base (NaOH) e indicador (fenolftaleína) empregados e o aquecimento da solução.

Como o ácido clorídrico pode ser emanado na forma de vapor à temperatura ambiente, TEDESCO & MEURER (1980) alertam para a possibilidade de perdas deste durante o aquecimento da solução. No entanto, os autores verificaram que o aquecimento em banho-maria a 90°C e seguido de fervura branda em chapa elétrica a 105°C por 5 minutos, não proporcionam apreciáveis perdas do ácido, apenas 0,5% em média. Estes mesmo autores verificaram que o repouso da solução por 24 horas antes da titulação não alterou o resultado, que possivelmente poderia vir a ser modificada em função da absorção de CO_2 do ar.

Dentre as diversas avaliações feitas com calcários por DUARTE et al. (1993), os autores concluíram que no preparo das amostras é suficiente passar o calcário em peneira de abertura ABNT 10, que a pesagem das amostras pode ser feita com precisão de $\pm 0,02$ gramas e que se pode usar indistintamente 50ml de HCl 0,5M ou 25ml de HCl 1,0M, sem ou com diluição posterior do extrato.

De forma resumida, pode-se afirmar, que de acordo com as rotinas analíticas abordadas pela literatura nacional e pela legislação vigente, a determinação do PN é feita por meio da digestão a quente do material, em uma solução de HCl, que é em parte neutralizado pelas bases contidas no corretivo, e o excesso de ácido é recuperado pela titulação com NaOH. Por diferença entre a quantidade de ácido adicionada e a recuperada pelo NaOH, obtém-se o efeito neutralizante do corretivo que é expresso em %Eq. CaCO_3 .

Dessa forma, dado ao enérgico processo que os materiais corretivos sofrem durante a determinação do PN, pode-se solubilizar componentes que em condições normais dos solos ácidos não seriam solubilizados, componentes estes, que durante o procedimento analítico possam mascarar a real equivalência em CaCO_3 dos corretivos agrícolas, principalmente aqueles que apresentam consideráveis níveis de impurezas, como as escórias de siderurgia. Estas apresentem alto teor de metais como Fe, Mn, Zn e Cu, como verificado por AMARAL et al. (1994) e VALADARES et al. (1974), que após solubilizados poderiam consumir a base titulante (NaOH) pela formação de hidróxidos-complexos.

De fato, os trabalhos realizados a fim de adequar a metodologia para determinação do PN de materiais corretivos (TEDESCO & MEURER 1980; DUARTE et al. 1993; ALCARDE & RODELLA 1996), não incluíram amostras de escória de siderurgia ou outros materiais corretivos que possam ter composição bastante heterogênea. A princípio, isto não garante com segurança a extrapolação destas metodologias validadas para calcários, na determinação do PN daqueles materiais, conforme preconizado pela legislação em vigor (BRASIL, 2007).

Utilizando materiais de reatividade semelhante (calcário e escória), PRADO et al. (2004) observaram que o calcário aplicado em mesma equivalência de CaCO_3 que a escória,

proporcionou uma maior neutralização da acidez do solo, revelando que esta diferença possa ter ocorrido por fatores químicos, como a determinação do poder neutralizante (PN), uma vez que existiram diferenças em todas as granulometrias da escória entre o %Eq.CaCO₃ calculado e determinado e não devido à reatividade da escória. Os autores sugeriram a necessidade de novos estudos de métodos de determinação do PN para a escória de siderurgia.

PEREIRA et al. (2003), avaliando diversas escórias de siderurgia geradas no Brasil, obteve resultados bastante distintos entre o PN calculado e o PN determinado, sendo a superioridade de um ou outro variável e dependente de cada material analisado.

ALCARDE & RODELLA (1996a), mostraram que nem todo o cálcio e magnésio dos calcários devem estar associados às bases químicas, mas também a outras bases inexpressivas, assim como os constituintes neutralizantes podem estar aprisionados em cristais de outros componentes como sílica, que só são atingidos por um ataque enérgico da amostra.

3.4.2 Reatividade das Partículas de Corretivos Agrícolas

A determinação da RE é baseada na composição granulométrica dos materiais corretivos e na taxa de reatividade das diferentes partículas, num dado período de tempo. A legislação brasileira atribui taxas iguais a 0, 20, 60 e 100% para partículas de tamanho >2; 2 a 0,85; 0,85 a 0,3 e < 0,3 mm respectivamente num período de três meses (BRASIL 2006). Estes valores pré-estabelecidos podem sofrer alterações no registro de certo produto, desde que embasados em relatório técnico-científico. Isso se faz realmente necessário, já que a taxa de reatividade das partículas além do tamanho é dependente de uma série de outros fatores.

Vários trabalhos já foram conduzidos no Brasil para avaliar a taxa de reatividade de diferentes tamanhos de partículas, de diversos materiais em diferentes solos. Estes estudos foram realizados sob incubações em laboratório (VERLENGIA et al., 1972; ALCARDE et al., 1989; KURIHARA et al., 1999; PRADO et al., 2004) e em condições de campo (NATALE & COUTINHO, 1994; PANDOLFO & TEDESCO, 1996).

No âmbito de ordem química, a reação do silicato no solo pode ser influenciada pela presença de impurezas, como o Alumínio, na sua composição, que reduzem a sua solubilidade (ANDO et al., 1998;⁵ citados por RAMOS et al, 2006). Neste sentido, ANDO et al. (1983),⁶ citados por PRADO & FERNANDES (2000), observaram que as escórias de siderurgias, com menor relação de alcalinidade (Eq.CaO/SiO₂) numa escala de 0,5 a 4,5, apresentavam menor solubilidade. Ainda, segundo KATO & OWA (1996),⁷ citados por PRADO et al. (2003), a escória de siderurgia pode sofrer um decréscimo acentuado na sua dissolução, à medida que aumentam o pH e a concentração de Ca na solução do solo. Fato semelhante foi reportado por PRADO & FERNANDES (2000), em cultivo de cana de açúcar em vaso em um Neossolo Quartzarênico com alto fator intensidade de Ca, principalmente com o aumento da dose de escória aplicada.

A formação de uma película alcalina de óxi-hidróxido de Fe e Al ao redor das partículas do corretivo no momento da hidrólise, de acordo com GOMES et al. (1996), promove uma redução na solubilização, podendo os materiais corretivos apresentarem redução na reatividade de suas partículas quando aplicados em solos que apresentem maiores teores de Fe e Al.

⁵ ANDO, J.; OWA, N. & ASANO, M. Studies on structure, solubility and agronomic response of industrial slag. Effects of aluminium on solubility and agronomic response of slags. Japanese, Journal of Soil Science and Plant Nutrition, 59:27-32, 1998.

⁶ ANDO, J.; MATUSHIMA, F.; NAKAJIMA, J. The chemical composition and solubility of various amorphous slags. Japanese, Journal of Soil Science and Plant Nutrition, v.54, p.417-423, 1983.

⁷ KATO, N. & OWA, N. Dissolution of slag in water and calcium chloride solution: effects of solution pH and calcium concentration on solubilities of slags. Japanese, Journal of Soil Science and Plant Nutrition, 67:626-32, 1996.

No caso específico da escória de siderurgia, o processo de resfriamento no momento de saída do forno pode afetar sua qualidade. Se a escória não receber um resfriamento rápido (*quenching*) com jatos d'água, ocorrerá maior recristalização dos seus constituintes, o que poderá reduzir sua solubilidade (PRADO et al., 2001), e conseqüentemente sua reatividade. Logo, pode então haver condições contrastantes a respeito desta característica, dependendo das condições em que foi obtida cada escória.

No que diz respeito à determinação analítica das frações granulométricas, praticamente não existem trabalhos científicos tratando do tema, talvez dada à simplicidade do método analítico e/ou a não dificuldade na determinação, já que na grande maioria das determinações há predomínio dos calcários. O procedimento analítico para a obtenção da granulometria dos corretivos se baseia na separação das diferentes frações por peneiramento, onde estas são dispostas em ordem decrescente de abertura de malha, da seguinte forma: ABNT 10, ABNT 20 e ABNT 50. As peneiras são dispostas em um agitador mecânico de peneiras e a agitação é procedida por cinco minutos. Por meio de pesagens, em função do total, é obtido o percentual em massa retido em cada peneira (BRASIL et al., 2007; EMBRAPA, 1999; TEDESCO et al., 1995).

3.5 MATERIAL E MÉTODOS

3.5.1 Determinação da Granulometria

Foi realizado um ensaio utilizando-se seis diferentes materiais corretivos de acidez, sendo quatro calcários, dos quais dois foram adquiridos comercialmente (Paraíso e Massete) e os outros dois doados na forma de rocha (Egger e Lafarge) e triturados manualmente com marreta, uma escória de siderurgia (Agrosilício) adquirida comercialmente e o material em estudo Hidrossilicato em Pó (HSPó).

De cada material foram retiradas 10 amostras simples para formar uma amostra composta, que foi previamente peneirada (em malha 2 mm), seca em estufa de circulação forçada até atingir massa constante e homogeneizada com movimentos ascendentes e descendentes em potes cilíndricos.

Foram utilizadas peneiras de abertura de malha, ABNT 10 (2mm) (P10), ABNT 20 (0,85mm) (P20) e ABNT 50 (0,3mm) (P50), um fundo (Fundo) e um agitador de peneiras da marca Bertel. As peneiras foram taradas a cada adição das amostras em balança com precisão de 0,01g que foi previamente ligada por 30 min. As amostras usadas para a avaliação da granulometria foram pesadas em triplicata formando dois grupos com massa aproximada de 25 e 100 gramas. As peneiras depois de taradas eram dispostas em ordem decrescente de abertura de malha e estas sobrepostas ao fundo e então eram adicionadas as amostras a serem avaliadas.

A agitação das peneiras foi feita em quatro tempos: 5min, 10min (5+5min), 15min (5+5+5min) e 30min (5+5+5+15min) de forma crescente e consecutiva, ou seja, para uma mesma amostra foi feita a agitação por 5min, as peneiras retiradas do agitador com muito cuidado para não promover nenhum choque, pesadas e em seguida dispostas novamente e agitadas por mais 5min formando assim o tempo de 10min (5+5min). Seguindo o mesmo procedimento para o tempo de 15min (5+5+5min) e por fim agitadas por mais 15min para formar o tempo de 30min (5+5+5+15min). O percentual da amostra retido em cada peneira foi calculado pela diferença da massa da peneira com a amostra após cada tempo de agitação e a massa da peneira vazia (tarada antes da adição de cada amostra) em relação à massa total da amostra.

Para avaliar o efeito dos tratamentos no percentual da reatividade (RE) de cada material, foram consideradas as taxas de 0, 20, 60 e 100% para partículas de tamanho >2 ; 2 a 0,85 ; 0,85 a 0,3 e $< 0,3$ mm respectivamente, conforme indicado pela legislação brasileira (BRASIL, 2006) e para o efeito dos tratamentos no PRNT considerou-se os valores de PN determinado como descrito no item 3.5.3, com indicação do final da titulação, potenciometricamente a pH 7,0.

O ensaio foi conduzido em um esquema fatorial 6x4x2 (seis materiais, quatro tempos e duas massas), com três repetições, totalizando 144 unidades experimentais, que foram avaliadas de forma inteiramente casualizada. Os dados foram submetidos ao teste de Lilliefors para verificação da normalidade e ao teste de Bartlett para verificação da homogeneidade das variâncias. Procedeu-se então à análise de variância e teste de médias Scott-Knott (5%) usando-se o programa SAEG 9.0.

3.5.2 Determinação da Taxa de Reatividade das Partículas

Foram realizadas coletas de material de solo na camada de 0 – 20 cm de dois solos, sendo um o ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO Distrófico (PVAd) utilizado no capítulo 1 e o outro um ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO Eutrófico (PVAe) localizado no

município de Seropédica-RJ. A coleta, preparo e análise do PVAe foi realizada da mesma maneira que no PVAd descrita no item 2.5.4. do capítulo 1.

Após a caracterização inicial do solo, procedeu-se um ensaio de incubação com amostras em triplicata. Foram adotados os mesmos procedimentos de incubação do item 2.5.4 do capítulo 1, utilizando uma testemunha (Tes) e os cinco materiais corretivos empregados no ensaio de incubação do capítulo 1, sendo dois calcários, um dolomítico (Cdol) e um calcítico (Ccal), uma escória de siderurgia (Esc), o Hidrossilicato em Pó (HSPó) e um carbonato de cálcio reagente analítico (CaCO₃ P.A.).

Os materiais foram divididos em quatro frações granulométricas com exceção do CaCO₃ P.A., sendo; P10-20 (partículas passantes na peneira ABNT 10 e retidas na peneira ABNT 20), P20-50 (partículas passantes na peneira ABNT 20 e retidas na peneira ABNT 50), P50-70 (partículas passantes na peneira ABNT 50 e retidas na peneira ABNT 70), P<70 (partículas passantes na peneira ABNT 70).

Para evitar a contaminação de frações menores, aderidas às partículas maiores, realizou-se a lavagem com água destilada das frações P10-20, P20-50 e P50-70 de todos os materiais, que foram posteriormente secas em estufa de circulação forçada, até atingir massa constante e homogêneas com movimentos leves de formas ascendentes e descendentes em potes cilíndricos.

A dose aplicada correspondeu à necessidade teórica para atingir 100% da Saturação por Bases (V%) de cada solo, desconsiderando a RE dos materiais e baseando-se apenas no PN determinado em cada fração granulométrica, como descrito no item 2.5.3 do capítulo 1.

Para isto, utilizou-se um potenciômetro com o eletrodo inserido na solução a ser titulada e tendo como indicação do ponto final de titulação a neutralização do excesso de HCl indicada potenciométricamente ao se atingir o pH 7,0. As amostras foram tomadas sem alteração da natureza física, ou seja, as partículas não foram trituradas, onde foi realizada a digestão em ácido clorídrico (0,5 mol · L⁻¹). Tomou-se porém o cuidado de que todas as partículas passassem em peneira de dois milímetros, que segundo DUARTE et al. (1993), é a granulometria máxima suficiente para não apresentar diferença na determinação do PN quando comparada com partículas mais finas.

Aos 15, 30, 60 e 90 dias de incubação, foram realizadas coletas de forma a se obter solo de toda profundidade do pote. As amostras foram secas em estufa de circulação forçada de ar a 45°C, quando então foram destorroadas e passadas em peneiras de 2mm para determinação do pH em água. Aos 90 dias foi feita a determinação de Ca+Mg e H+Al, de acordo com EMBRAPA (1997). Para se calcular a Saturação por Bases (V%), considerou-se os valores iniciais de Na e K dos solos incubados.

3.5.3 Determinação do Poder Neutralizante

Para uma melhor elucidação da determinação do poder neutralizante de corretivos em laboratório, foram analisadas amostras em fração granulométrica menor que 70 mesh dos materiais utilizados no item 3.5.2, sendo dois calcários, um dolomítico (Cdol) e outro calcítico (Ccal), uma escória de siderurgia (Esc1), e o Hidrossilicato em Pó (HSPó), seguindo a metodologia preconizada em BRASIL (2007).

Todas as amostras de corretivos, mais uma amostra em branco, foram submetidas em triplicata à digestão em 50 mL de ácido clorídrico HCl 0,5 M, aquecido em chapa por cinco minutos após o início da fervura, a uma temperatura entre 110 a 120 °C. Do extrato da digestão ácida, após diluído em 100 mL de água e filtrado, foi então separada uma alíquota de 50 mL para realização da determinação do PN pela titulação com NaOH 0,25 M.

À alíquota do extrato diluído foram adicionadas três gotas de fenolftaleína (1%), e, inserindo o eletrodo de um potenciômetro. A cada volume gasto de NaOH durante a titulação foi anotado o pH correspondente da solução. Esse procedimento permitiu construir as curvas

de tamponamento da titulação. O ponto final de titulação foi estabelecido quando se tinha um grande tamponamento do pH. Em média esse ponto foi atingido em um valor de pH 12, relativamente próximo ao da solução titulante (13,4). O PN foi então calculado tomando-se o volume de NaOH gasto até atingir pH entre 3,5 – 4,0; pH 7,0; pH 8,2 e quando se observava a viragem do indicador fenolftaleína sem considerar o pH medido potenciométricamente.

Os valores obtidos do PN foram submetidos à análise de variância como um fatorial 4x4 (4 corretivos e 4 determinações), com três repetições, e as médias comparadas pelo teste de Tukey a 1% de significância.

Com a confecção das curvas de tamponamento da titulação, percebeu que a Esc1 e o HSPó apresentavam faixas distintas de tamponamento, comportando-se (os seus extratos) como ácidos fracos. Este tamponamento poderia ser devido ao consumo de bases por íons metálicos em solução. Na caracterização destes materiais no capítulo 1, item 2.6.2, verificou-se que apresentavam significativos teores de metais em sua composição, principalmente ferro.

Assim, para tentar melhor compreender o que estaria acontecendo durante a titulação, tomou-se amostras em triplicata de duas escórias de siderurgia Esc1 e Esc2, do Hidrossilicato em Pó (HSPó), uma farinha de algas marinhas calcárias (Alga C.), além de uma amostra em branco, e obteve-se os extratos de digestão com HCl como descrito anteriormente. Tomou-se então 4 alíquotas de 20 ml deste extrato e ajustou-se o pH da solução com NaOH 0,25 M para próximo de 3,0; 4,0 e 7,0. Em uma das 4 alíquotas, o pH inicial de cada extrato foi mantido. A cada ajuste de pH da solução foi anotado o volume de NaOH gasto. A solução de cada alíquota foi então centrifugada a 5000 rpm por 10 min, sendo imediatamente retirada uma sub-alíquota do sobrenadante para determinação dos teores de Fe, Mn, Zn, Pb, Cd e Ni, por espectrofotometria de absorção atômica.

A partir da concentração de leitura, multiplicando-se pelo volume total de cada alíquota, obteve-se a quantidade total de cada metal, com o pH ajustado ou não. Considerou-se a quantidade total de cada metal na alíquota do extrato inicial sem ajuste do pH como 100% do metal dissolvido em solução, e por diferença entre as quantidades nas alíquotas com o pH ajustado, obteve-se os valores de cada metal precipitado no pH atingido, sendo descontados os valores obtidos da amostra em branco.

3.6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.6.1 Determinação da Granulometria

No ensaio realizado para determinação da granulometria dos materiais corretivos, assumiu-se a hipótese que o tempo de agitação e o volume do material adicionado nas peneiras poderiam inferir em diferenças nos resultados. Um maior volume, o que implica em maior massa para uma mesma densidade, promoveria uma competição entre as partículas na passagem pela abertura da malha das peneiras para um dado tempo. O tempo de agitação também pode contribuir com a fragmentação de partículas de materiais muito friáveis e pela desaglutinação das partículas menores que fiquem aderidas às maiores.

Os dados não apresentaram normalidade pelo teste de Lilliefors. Pelo teste de Bartlett as variâncias apresentaram-se em sua maioria homogêneas, assim não efetuou-se a transformação dos dados.

Os valores obtidos dos parâmetros avaliados sobre os respectivos efeitos (produtos, tempos e massas) encontram-se na Tabela 18. Dentre os materiais avaliados, destaca-se o calcário Paraíso, com RE de 99% e 98% do material passante na peneira de menor calibre, independente da massa adicionada e do tempo de agitação. O HSpó constituiu-se o material com maior variabilidade em função da massa e tempo, tanto para RE como para cada granulometria.

O efeito da massa da amostra (Figura 15) foi significativo para todos os parâmetros avaliados (P10, P20, P50, Fundo, RE e PRNT), sendo que na média (TG), para as peneiras que retêm granulometria maiores (P10 e P20), as amostras com 25g proporcionaram menor retenção que amostras com 100g. Já para a P50 e para o Fundo, amostras com 25g proporcionaram maior acúmulo que as amostras com 100g, confirmando a maior passagem das partículas pelas peneiras superiores, quando se adiciona uma menor quantidade de amostra. Essa diferença na granulometria obtida entre as duas massas de amostra, foi então suficiente para diferenciar também a RE e o PRNT, tendo a adição da menor quantia de amostra (25g) apresentado maiores índices de RE e PRNT do que a maior quantia (100g).

Tabela 18: PRNT, RE e granulometria dos diferentes materiais corretivos, de acordo com o tempo de agitação e massa da amostra.

	5 min		10 min		15 min		30 min		5 min		10 min		15 min		30 min	
	25g	100g	25g	100g	25g	100g	25g	100g	25g	100g	25g	100g	25g	100g	25g	100g
	PRNT (%)								RE (%)							
Agrosílicio	61	64	63	65	64	65	65	67	73	76	74	77	75	78	77	79
Egger	56	44	56	45	56	45	57	45	59	47	59	47	59	47	60	48
Lafarge	64	63	64	63	65	63	65	63	67	66	68	66	68	66	68	66
Masete	59	59	59	59	59	59	59	59	87	87	87	87	87	87	87	87
Paraíso	81	81	81	81	81	81	81	81	99	99	99	99	99	99	99	99
Hidrossilicato em Pó	23	14	26	17	27	20	29	24	60	37	67	44	70	51	75	63
	% Retido na Peneira 10								% Retido na Peneira 20							
Agrosílicio	0	0	0	0	0	0	0	0	17	13	16	12	15	11	13	10
Egger	0	0	0	0	0	0	0	0	33	50	32	49	32	49	32	48
Lafarge	0	0	0	0	0	0	0	0	26	28	26	28	26	28	26	27
Masete	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0
Paraíso	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Hidrossilicato em Pó	0	1	0	1	0	0	0	0	26	66	20	54	18	42	14	23
	% Retido na Peneira 50								% Retido Fundo							
Agrosílicio	33	35	33	34	33	34	32	34	49	52	51	54	53	55	56	57
Egger	36	30	37	30	37	31	37	31	30	19	31	19	31	19	31	19
Lafarge	28	28	28	28	28	28	28	28	45	43	46	44	46	44	46	44
Masete	31	31	30	31	30	30	30	30	69	68	69	69	69	69	69	69
Paraíso	2	2	2	2	1	2	1	1	98	98	98	98	98	98	98	98
Hidrossilicato em Pó	48	24	44	32	41	39	38	48	26	9	37	14	42	20	49	29

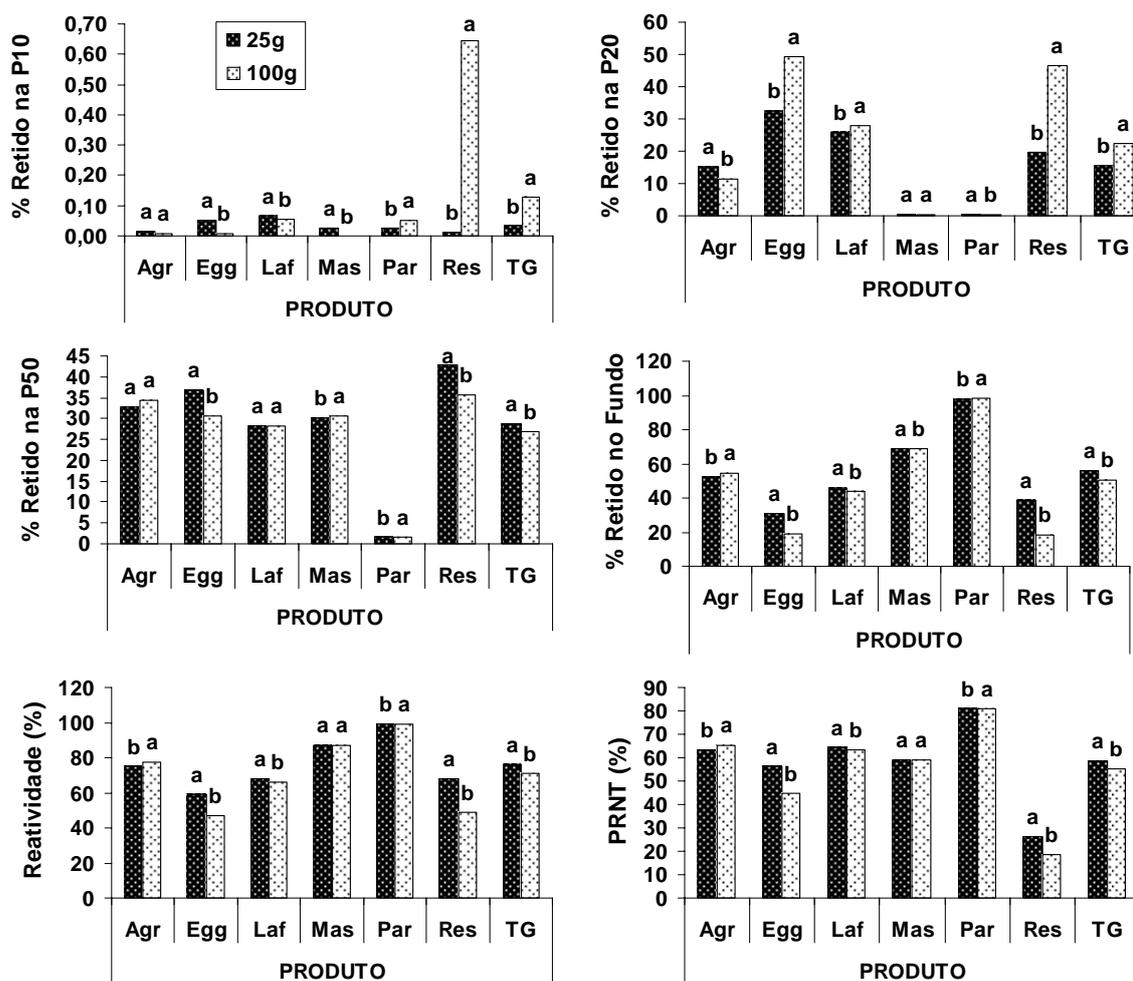


Figura 15: Granulometria, RE e PRNT dos diferentes materiais corretivos, de acordo com a massa da amostra. (Agr=Agrosilício, Egg=Egger, Laf = Lafarge, Mas=Massete, Par=Paraíso, Res=Hidrossilicato em Pó). Colunas com letras diferentes para um mesmo produto diferem entre si pelo teste de Scott-Knott (5%).

O tempo de agitação das peneiras (Figura 16) mostrou-se significativo para as peneiras que retêm granulometria maiores (P10 e P20). Os tempos de agitação de 10, 15 e 30 min não diferiram para a P10, mas diferiram para a P20, onde o tempo de 30 min promoveu menor retenção das partículas. Como para a P50 não houve diferença significativa entre os tempos de agitação, as diferenças significativas observadas no Fundo, no tempo de 30 min, podem ser atribuídas à maior passagem das partículas pela P20, em função do maior período de agitação.

A RE também foi influenciada significativamente pelo tempo de agitação, em decorrência das alterações ocorridas principalmente na P20 e Fundo. Os dados mostram uma relação linear, onde com o maior tempo de agitação resultou em maior RE.

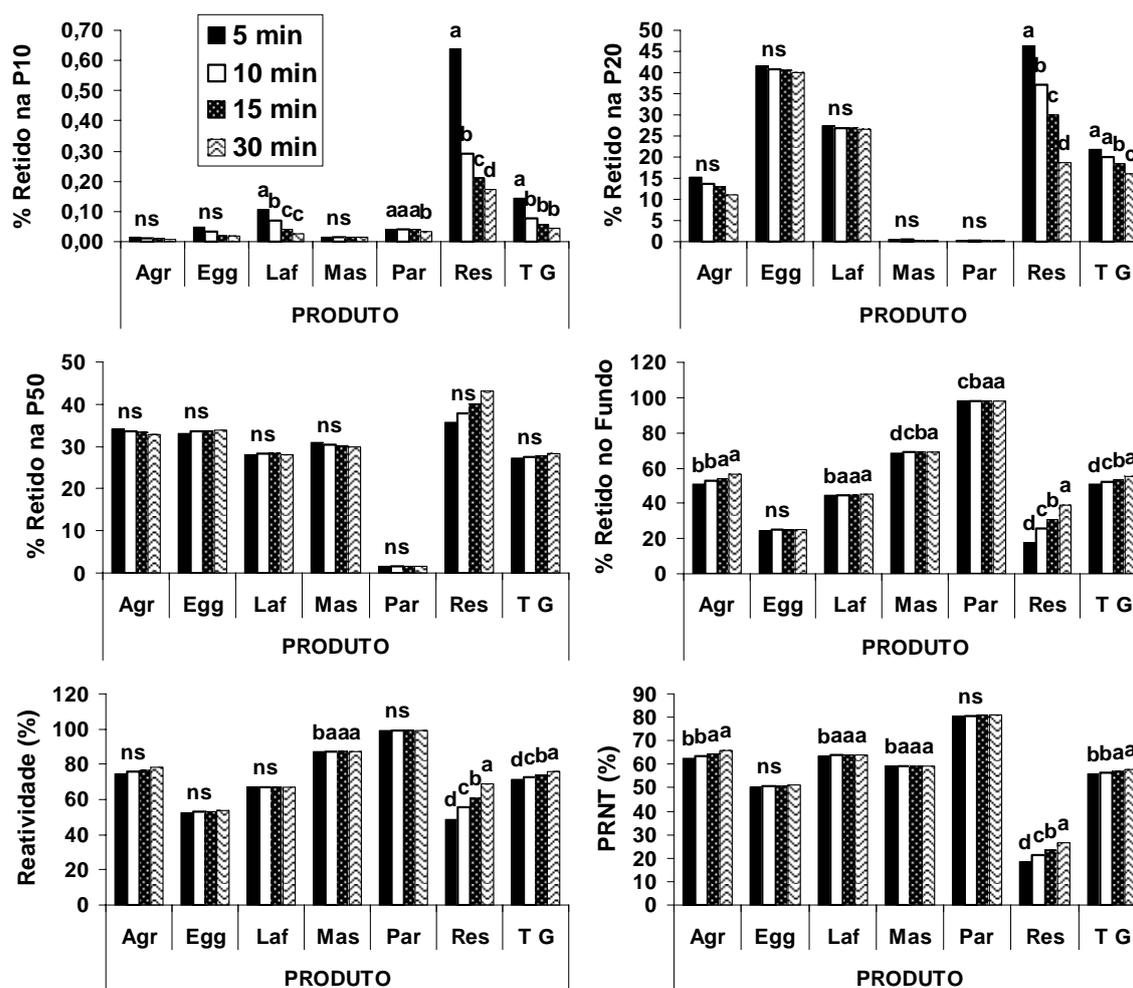


Figura 16: Granulometria, RE e PRNT dos diferentes materiais corretivos, de acordo com o tempo de agitação das peneiras. (Agr=Agrosilício, Egg=Egger, Laf = Lafarge, Mas=Masete, Par=Paraíso, Res=Hidrossilicato em Pó). Colunas com letras diferentes para um mesmo produto, diferem entre si pelo teste de Scott-Knott (5%).

Para o PRNT, os tempos de 15 e 30 min de agitação, apresentaram maiores valores nos índices deste parâmetro.

A interação massa x tempo foi significativa apenas para P10 e P50, não interferindo nos outros parâmetros avaliados (P20, Fundo, RE e PRNT). Estes resultados indicam que alterações no tempo de agitação, dentro dos limites do estudo, não conseguiram compensar a maior adição de material.

Os materiais (Egger, Lafarge e Hidrossilicato em Pó), que apresentaram granulometria mais grosseira (menos de 50% retido no Fundo), quando comparando, a massa de amostra adicionada nas peneiras, apresentaram valores mais divergentes entre as duas massas adicionadas, 25 e 100 g.

Já para o tempo de agitação, não houve uma predisposição dos materiais em grupos com maior ou menor granulometria, quanto às divergências dos valores obtidos para cada tempo. Porém, o Hidrossilicato em Pó usado no experimento apresentou valores mais contrastantes entre os resultados obtidos para os tempos de agitação. Isso, provavelmente, se deve ao fato deste material apresentar fibras em sua composição, que promovem uma maior retenção das partículas mais finas em um emaranhado formado durante o processo de

agitação. Com o aumento do tempo de agitação as partículas desprenderam-se destas estruturas (Figura 17).

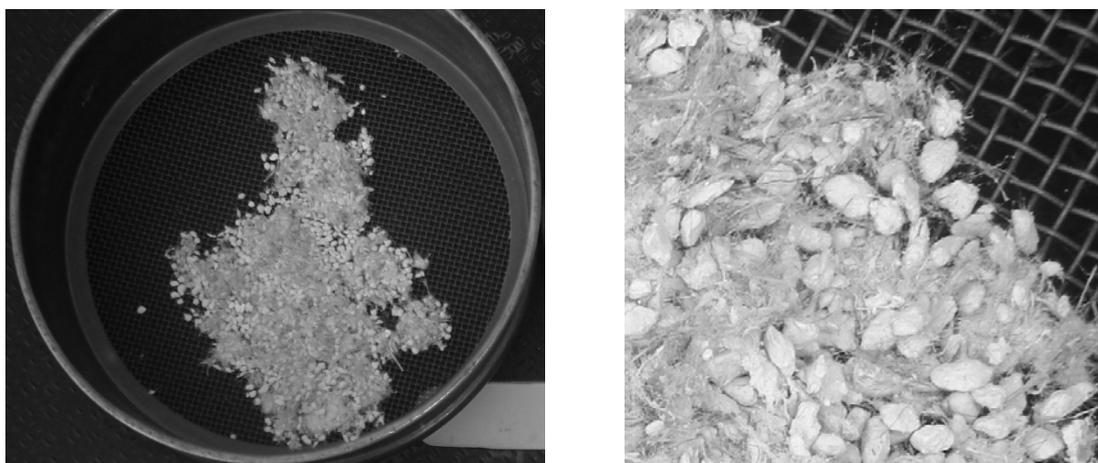


Figura 17: Emaranhado de fibras formado durante a agitação das peneiras pelo Hidrossilicato em Pó usado no experimento.

Pelos resultados obtidos, observa-se a importância da quantidade de amostra adicionada (massa) e do tempo de agitação das peneiras para a determinação da granulometria, RE e PRNT dos materiais corretivos.

BISSANI et al. (2003), encontraram dificuldades para estabelecer a RE de um resíduo da indústria de celulose e indicaram a utilização apenas do VN (valor neutralizante) para quantificar o material a ser adicionado, em detrimento ao uso do PRNT. Segundo os autores, este índice pode ser subestimado pela baixa eficiência relativa obtida quando da análise de resíduos com granulometria desuniforme, contendo partículas grossas (> 2 mm), podendo resultar em doses excessivas do resíduo. No presente estudo, o PRNT apresentou menores valores quando calculado pela maior quantidade da amostra 100g, em relação a menor quantidade 25g e quando as peneiras foram agitadas pelo tempo de 5min estabelecido pelos métodos tradicionais, em relação ao tempo de 30min. Isso indica que pode ter ocorrido uma subestimação deste parâmetro quando usado a maior quantidade e o menor tempo de agitação.

É importante destacar que alguns métodos recomendam quantidades de amostra bem maiores do que a estudada no presente trabalho, como descrito por DEFELIPO & RIBEIRO (1981), em que se recomenda o uso de 500g de amostra, podendo assim promover uma maior discordância entre os valores reais e os obtidos para os parâmetros de granulometria, RE e PRNT.

3.6.2 Determinação do Poder Neutralizante

Os dados obtidos para o PN a partir dos diferentes indicadores estão resumidos na Tabela 19, observando-se que os materiais corretivos apresentaram na média distintos PN. O maior PN, independente do indicador, foi obtido para o calcário calcítico (Ccal), seguido pela Escória (Esc1), calcário dolomítico (Cdol.) e o Hidrossilicato (HSPó).

Na comparação geral média entre todos os corretivos, a determinação do PN a pH 7,0 foi igual à determinação a pH 8,2 e pH 3,5 a 4,0. Este último apresentou valores superiores à pH 8,2. Já a determinação com fenolftaleína apresentou valor inferior aos demais.

Comparando individualmente cada corretivo, observa-se que nos calcários não houve diferença entre as determinações para a avaliação do PN, no entanto para a escória e para o hidrossilicato houve diferença significativa entre os métodos empregados.

Tabela 19: Poder Neutralizante dos diferentes materiais corretivos em função das diferentes determinações empregadas.

Método	Esc1		Ccal		Cdol		HSPó		Média	
	PN %									
Fenolftaleína	79	C b	93	A a	70	A c	33	B d	69	C
pH 7,0	90	B a	95	A a	73	A b	37	AB c	74	AB
pH 8,2	86	B b	95	A a	73	A c	36	AB d	73	B
pH 3,5 a 4,0	99	A a	95	A a	73	A b	41	A c	77	A
Média	89	b	94	a	72	c	37	d		

Médias seguidas de mesma letra maiúscula na coluna e minúscula na linha não diferem entre si pelo teste de Tukey a 1% probabilidade.

Para a escória a determinação a pH 7,0 e pH 8,2 não apresentaram diferença, já a determinação a pH 3,5 a 4,0 apresentou valores superiores aos demais e a determinação pela fenolftaleína inferior. Para o hidrossilicato não houve diferença entre a determinação a pH 7,0 e pH 8,2 com as demais, porém a determinação a pH 3,5 a 4,0 foi maior do que com fenolftaleína.

A diferença entre as determinações obtidas pode ser explicada, observando a Figura 18. Esta figura mostra uma elevação brusca no valor de pH próximo à neutralização total do HCl, quando foi feita a titulação das amostras em branco, o que se repete para os calcários. Já na escória e no hidrossilicato ocorre um tamponamento no pH da solução mesmo a valores acima do pH em que se tem pouco HCl em solução, de forma que com um pequeno volume de NaOH não mudaria bruscamente o pH. Esse efeito é mais pronunciado na Escória do que no hidrossilicato. O referido efeito é justificável pela complexa composição química destes materiais quando comparados aos calcários, que apresentam maior pureza, principalmente os calcários metamórficos, como é o caso dos utilizados neste trabalho.

Portanto, é possível que a presença de impurezas nestes materiais, como elementos metálicos, possam estar consumido um volume adicional de NaOH durante a titulação, e com isso não seja proveniente da neutralização do HCl, levando então a uma subestimação do PN destes materiais.

A subestimação do PN na escória e no hidrossilicato, pelo uso da fenolftaleína, é devido ao mascaramento do ponto de viragem pela formação de precipitados na solução do extrato (Figura 19 a e b; Figura 20), fazendo com que visualmente a mudança da coloração só venha a ser percebida a pH em torno de 9,5, podendo esta subestimação ser de até 20% e 8% respectivamente para a escória e para o hidrossilicato. Na escória há uma maior discrepância na diferença em relação às outras determinações, devido ao fato do tamponamento pela neutralização do NaOH com agentes metálicos persistir a valores acima de 8,2 (Figura 18), que é o ponto de viragem da fenolftaleína. No hidrossilicato este tamponamento só ocorre abaixo de pH 7,0, dada a distinta composição destes materiais.

Como não se observou diferença entre o PN determinado a pH 3,5 a 4,0 com as outras determinações, sugere-se que esta faixa de pH seja empregada para a determinação do PN em materiais corretivos que apresentem altos teores de metais em sua composição, como as escórias de siderurgia, visto que a partir desta faixa de pH a neutralização do HCl é praticamente completa. A partir deste ponto de pH, desde que mantidas estas concentrações do ácido HCl (0,5M e 0,25M após diluição do extrato) e da base NaOH (0,25M), gasta-se um volume de uma a duas gotas para atingir pH 7,0, que é o ponto final de neutralização do ácido em solução, como pode ser percebido na amostra em branco.

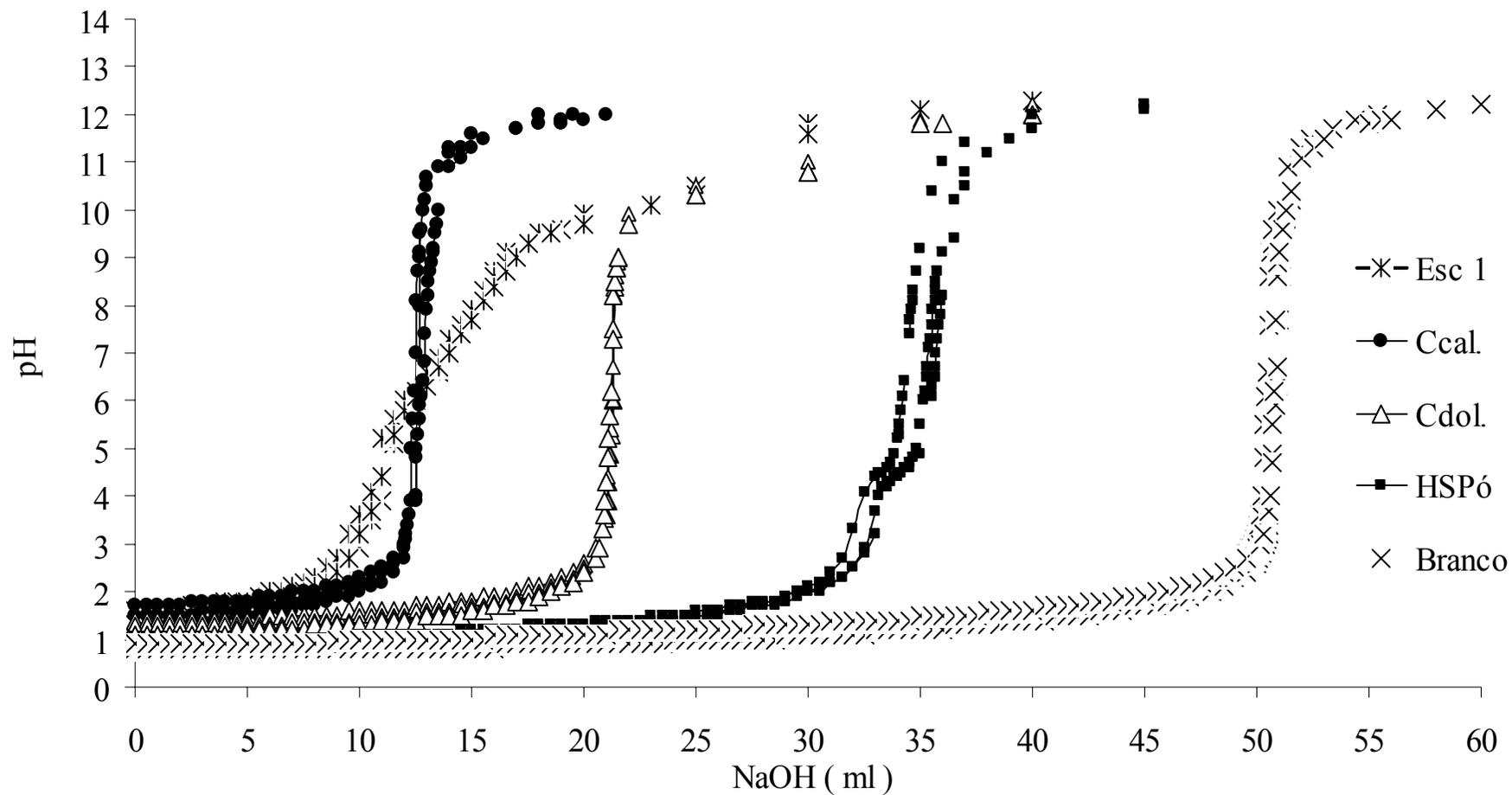


Figura 18: Curvas de titulação com NaOH 0,25 M do extrato da digestão com HCl 0,5 M para a determinação do PN. Representação das três repetições.

Para o hidrossilicato não se observou diferença entre o PN determinado a pH 7,0 com as outras determinações, podendo então ser usado este valor de pH como fim da titulação. No entanto, na determinação do PN usando-se fenolftaleína, subestima o valor real do PN. Cabe destacar que mesmo a pH 7,0 ocorre uma subestimação do PN deste material, ainda que não significativo estatisticamente, pois o tamponamento da titulação ocorre a valores de pH entre 4 e 5, sendo portanto, mais apropriado o uso do PN determinado com o final da titulação a pH 3,5 a 4,0.

Adotando esta faixa de pH (3,5 a 4,0) como ponto final de titulação, pode-se minimizar a quantificação da ação complexante dos metais. A não quantificação da ação complexante dos íons metálicos em solução é importante devido aos valores de pH muito baixos, como os observados neste experimento durante a digestão, os quais atingiram valores próximos a 1,0, permitir a intensa solubilização destes metais, o que não ocorre em condições naturais dos solos, onde os valores de pH dificilmente encontram-se menores que 4,0.

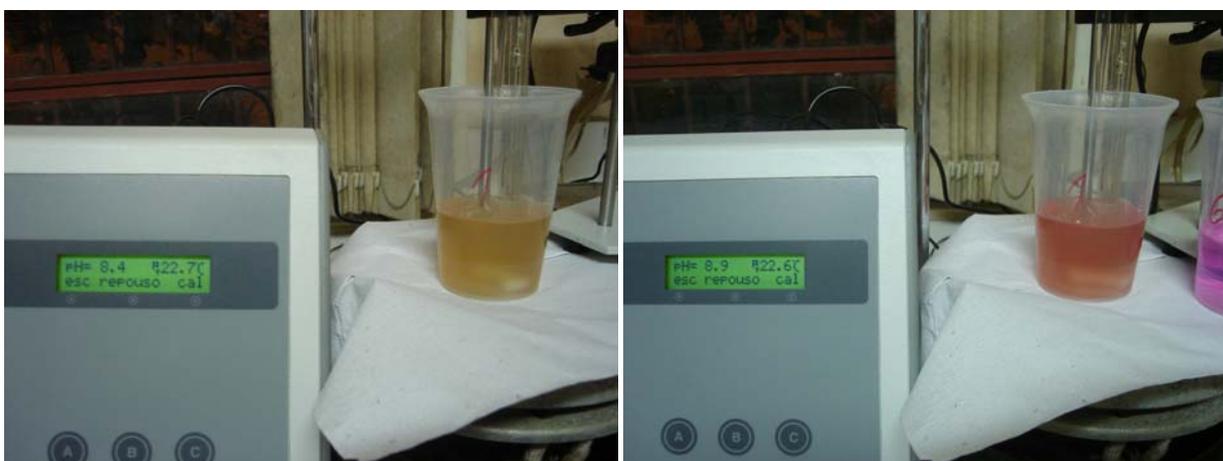


Figura 19: Formação de precipitados durante a titulação com NaOH do extrato de digestão, com HCl na determinação do PN (1= Esc.1; 6 = Ccal.).



Figura 20: Formação de precipitados durante a titulação com NaOH do extrato de digestão, com HCl na determinação do PN (1= HSPó; 2, 3 e 4 = Esc1; 5= Ccal.).

Torna-se muito difícil verificar o efeito das diferentes determinações do PN no solo, mesmo se utilizando materiais com granulometria bastante fina, pois os materiais apresentam taxas de solubilização diferentes, mesmo em granulometrias mais finas (ver item 3.6.3.1 deste capítulo). Um material atinge seu máximo de solubilização em tempos diferentes e conseqüentemente apresentam efeito residual diferente, assim se compará-los em um mesmo tempo, corre o risco de um material que apresente efeito residual maior proporcionar o mesmo

efeito corretivo que aquele de efeito residual menor, mesmo que adicionado em maior quantidade.

No item 3.6.3.1 (deste capítulo), verificou-se uma solubilização da escória mais lenta que a dos calcários nas partículas mais finas. Isso pode justificar a não diferenciação da escória para os calcários, aos 90 dias de incubação, em corrigir os parâmetros de acidez do solo, mesmo se tendo aplicado a escória em maior dose de neutralizantes. Essa aplicação em uma maior dose foi devida à subestimação do seu PN em 9%, por ter sido determinado a pH 7,0, em relação a determinação em pH 3,5 a 4,0.

Dependendo portanto, da amplitude da subestimação do PN real do material corretivo, e de sua solubilidade, pode-se ter maior efeito residual deste em função de sua aplicação em maiores doses que de outro material em que o PN foi determinado corretamente.

A escória de siderurgia apresentou efeito residual com liberação mais lenta de nutrientes, quando comparada ao calcário em solo cultivado com cana-de-açúcar em vasos, (PRADO & FERNANDES, 2000).

No entanto, o efeito residual da escória de siderurgia e calcário aos 36 e 48 meses após aplicação dos corretivos, em cultivo de cana-de-açúcar, foi avaliado por PRADO et al. (2003), que verificaram efeito residual benéfico nos atributos de acidez do solo (pH, Ca^{2+} , Mg^{2+} , H+Al), semelhantes entre os dois corretivos.

Quando no extrato de diferentes materiais corretivos foram promovidas alterações no pH da solução (Figura 21), observou-se de modo geral para os metais avaliados, diminuição do seu teor em solução com o aumento do pH, o que está de acordo com CASTELO BRANCO et al. (2004) e AMARAL SOBRINHO et.al. (1992).

Pela Figura 21 percebe-se que os teores de ferro em solução decrescem pronunciadamente, a partir de pH 3,0 para todos os materiais. Os teores de Mn só apresentaram decréscimo no extrato do HSPó, e, a partir de pH 4,0. Por sua vez, os teores de Zn tenderam a diminuir até pH 3,0 e posteriormente apresentaram ligeira elevação até pH 4,0, em que a partir de tal, decresceu acentuadamente. Já os teores de Pb apresentaram decréscimos moderados, sendo mais pronunciado no HSPó a partir de pH 4,0. Os teores de Ni não oscilaram muito para a Esc.1, e, para os demais materiais houve um decréscimo mais pronunciado até pH 3,0.

A solubilidade dos elementos em função do pH depende das formas como se encontram na forma sólida. Assim, as solubilizações dos óxidos verificam-se entre $2 < \text{pH} < 6$, a dos carbonatos entre $6 < \text{pH} < 9$ e a dos hidróxidos entre $10 < \text{pH} < 13$ (FLYVBJERG & HJELMAR, 1997;⁸ citados por CASTELO BRANCO et al., 2004).

Desta maneira, o pH do extrato para a determinação do PN que apresentou-se em torno de 1,0, é suficiente para solubilizar metais que estejam na forma de óxidos, carbonatos e hidróxidos. Após a solubilização dos metais no extrato de determinação do PN, com a adição de NaOH e conseqüente elevação no pH, os metais agora livres passam a consumir íons hidroxilas formando hidroxí-compostos à medida que a atividade das hidroxilas aumenta. Com a formação dos hidroxí-compostos, os metais passam a formar uma estrutura gelatinosa, sendo precipitada da solução (Figura 22). Quanto maior o teor total de metais solubilizados maior a formação de hidroxí-compostos e conseqüentemente maior a subestimação do PN.

Devido aos maiores teores de ferro solubilizado nos extratos (Tabela 20), e, a pronunciada redução de seus valores a partir de pH 3,0 para os extratos de todos os materiais (Figura 21), é de se esperar que a contribuição deste elemento seja maior que a dos demais na interferência da determinação do Poder Neutralizante dos corretivos.

⁸ Flyvbjerg, J. & Hjelmar, O. (1997): Restprodukter fra røggasrensning ved affaldsforbrænding 3. Udredning af mulighederne for oparbejdning, genanvendelse og deponering, *Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen*, Nr. 92, 1997, VKI og Miljø- og Energiministeriet 1997 (in Danish).

Portanto, a utilização de substâncias que tirem a interferência do Fe na solução, como a Trietanolamina, seria interessante para uma melhor adequação metodológica na determinação do PN, principalmente das escórias de siderurgia e outros materiais corretivos que o contenha em níveis demasiados.

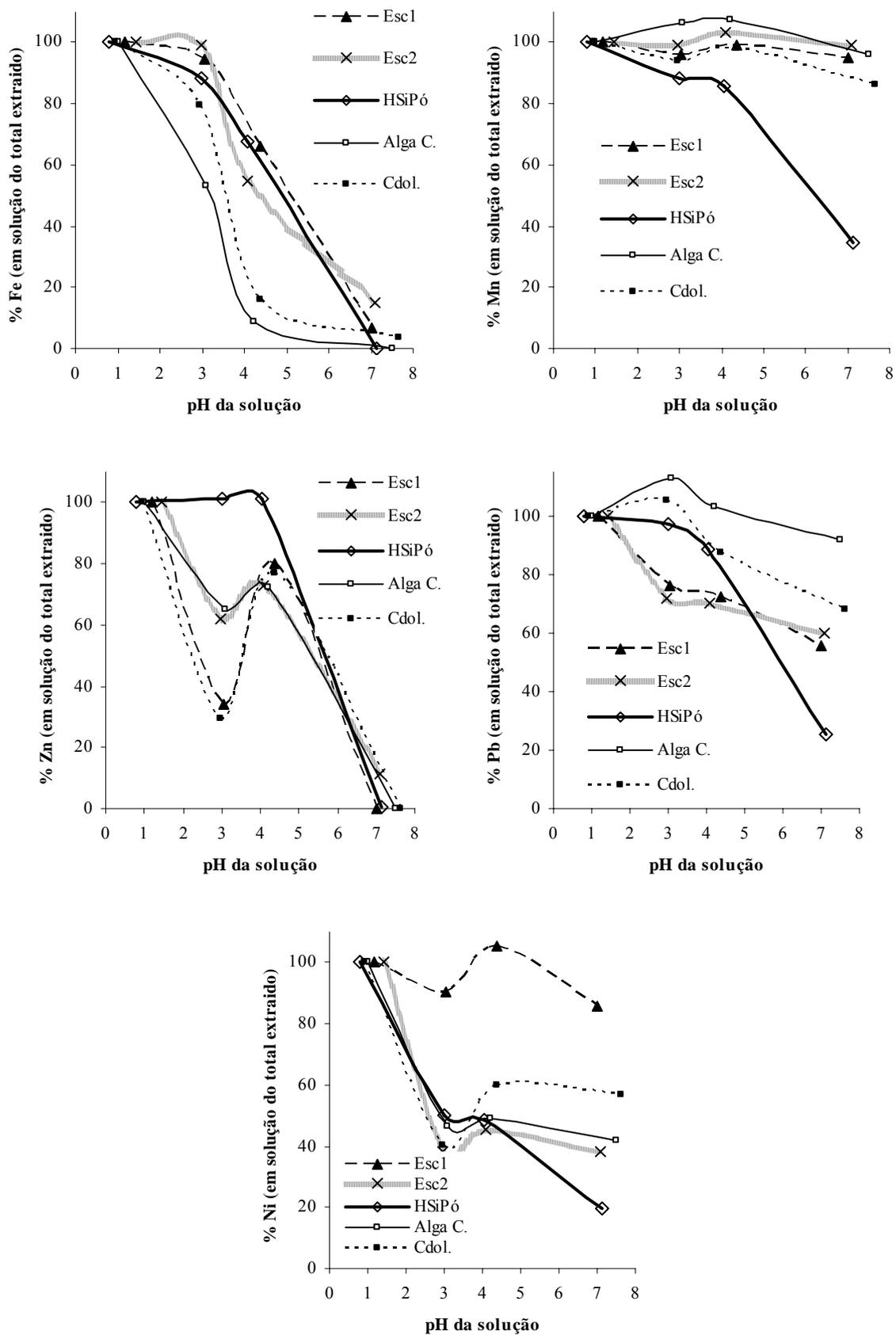


Figura 21: Percentual de metais em solução em relação ao total extraído no extrato de HCl 0,5M para determinação do PN em função do aumento do pH.

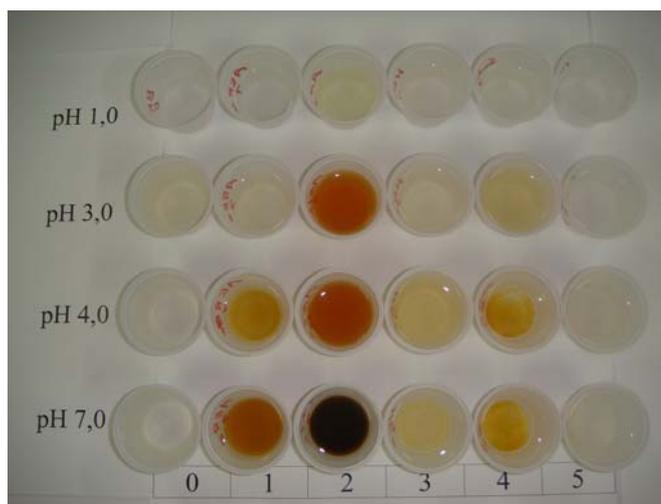


Figura 22 : Precipitação de compostos formados de acordo com o aumento no pH do extrato para determinação do PN. 0= Branco; 1= Escória 1; 2= Escória 2; 3= HSPó; 4= Alga Calcária; 5= Calcário Dolomítico.

Para o hidrossilicato, por ocorrer o tamponamento da solução mais pronunciado entre pH 4 e 5 (Figura 18), houve uma boa correlação com a redução pronunciada dos teores de Mn, Pb e Zn. O fato do teor de Fe no extrato deste material não apresentar-se muito alto e ser semelhante ao do Cdol, parece ter ocasionado um efeito destes metais maior na interferência da determinação do PN, principalmente do Mn e o Pb, devido à suas maiores concentrações. No entanto, o Al não foi analisado neste extrato, como este material pode apresentar alumina em sua composição como descrito na patente de KOSLOWSKI et al. (1994), e a faixa de pH de maior formação de hidróxido de Al está justamente entre esta faixa de tamponamento da titulação (MARION et al. 1976;⁹ citados por SOUSA et al. 2007), pode ser que o Al tenha uma importante contribuição na interferência do PN do HSPó.

⁹ MARION, G.M.; HENDRICKS, D.M.; DUTT, G.R. & FULLER, W.H. Aluminum and silica solubility in soils. Soil Science, 121:76-85, 1976.

Tabela 20: Concentração de metais no extrato de determinação do PN em função do pH. Média de três repetições.

pH ≈	Zn	Pb	Ni	Mn	Fe
----- mg · L ⁻¹ -----					
----- Esc. 1 -----					
1	0,01	0,84	2,65	57,66	297
2	0,00	0,64	2,40	55,32	280
4	0,01	0,61	2,80	57,29	197
7	0,00	0,47	2,28	54,65	19
----- Esc. 2 -----					
1	0,04	0,92	0,46	206,46	1037
2	0,02	0,66	0,18	204,44	1028
4	0,03	0,65	0,21	212,87	569
7	0,00	0,55	0,17	204,91	153
----- HSPó -----					
1	0,20	2,06	0,47	1,33	55
2	0,20	2,00	0,24	1,15	49
4	0,20	1,82	0,23	1,12	37
7	0,00	0,52	0,09	0,42	0
----- Alga C. -----					
1	0,01	0,77	0,44	2,75	72
2	0,01	0,87	0,20	2,93	38
4	0,01	0,79	0,22	2,96	6
7	0,00	0,70	0,18	2,65	0
----- Cdol. -----					
1	0,01	0,64	0,36	0,56	21
2	0,00	0,68	0,14	0,53	17
4	0,01	0,55	0,22	0,55	3
7	0,00	0,43	0,20	0,49	1

3.6.3 Efeito da Granulometria nos Atributos Químicos do Solo

Os atributos dos solos após sua coleta e preparo encontram-se na Tabela 21 e Tabela 22.

O efeito apenas entre as frações granulométricas ao longo do período de incubação no pH do solo será discutido no item 3.6.3.1.

Já para a amostragem aos 90 dias de incubação foi feita a avaliação das diferentes frações granulométricas, não só entre elas, mas também em relação à testemunha sem aplicação de corretivo e com a aplicação de CaCO₃ P.A., sendo estas comparações discutidas em relação aos diferentes parâmetros químicos do solo no item 3.6.3.2.

Tabela 21: Valores dos atributos do PVAd usado no experimento de incubação.

Na	Ca	Mg	K	H+Al	Al	Sb	T		
----- cmol _c . dm ⁻³ -----									
0,01	0,30	0,12	0,08	7,72	1,04	0,52	8,24		
V	m	n	Si	P	K	S	P-rem		
----- % -----		----- mg . dm ⁻³ -----							
6	67	0	13,0	3,27	33	33,2	25,8		
pH _{água}	MO	Fe	Cu	Zn	Mn	B	Areia	Silte	Argila
1:2,5 %		----- mg . dm ⁻³ -----				----- dag kg ⁻¹ -----			
4,80	3,7	199,1	nd	0,9	4,9	0,19	45	5	50

Tabela 22: Valores dos atributos do PV Ae usado no experimento de incubação.

Na	Ca	Mg	K	H+Al	Al	Sb	T		
----- cmol _c . dm ⁻³ -----									
0,023	2,03	1,64	0,13	2,85	0,02	3,80	6,65		
V	m	n	Si	P	K	S	P-rem		
----- % -----		----- mg . dm ⁻³ -----							
57	0	0	18,8	4,20	50	14,9	49,3		
pH _{água}	MO	Fe	Cu	Zn	Mn	B	Areia	Silte	Argila
1:2,5 %		----- mg . dm ⁻³ -----				----- dag kg ⁻¹ -----			
5,53	3,2	70,8	nd	5,8	42,7	0,19	55	6	39

Tabela 23: Valores de PN, CaO+MgO e doses (t . ha⁻¹) das diferentes frações granulométricas aplicadas no solo.

Material	Fração	PN %	CaO+MgO %	Dose PVAd	Dose PV Ae
Escória	10 a 20	86	42,1	8,96	3,30
Escória	20 a 50	88	47,1	8,77	3,23
Escória	50 a 70	91	46,2	8,50	3,13
Escória	<70	90	45,7	8,54	3,14
Calcário calcítico	10 a 20	99	55,2	7,77	2,86
Calcário calcítico	20 a 50	98	55,0	7,85	2,89
Calcário calcítico	50 a 70	96	52,4	8,06	2,97
Calcário calcítico	<70	95	53,6	8,15	3,00
Calcário dolomítico	10 a 20	76	37,5	10,17	3,74
Calcário dolomítico	20 a 50	68	33,8	11,37	4,19
Calcário dolomítico	50 a 70	65	33,3	11,78	4,34
Calcário dolomítico	<70	73	37,3	10,61	3,91
Hidrossilicato	10 a 20	33	19,1	23,31	8,58
Hidrossilicato	20 a 50	33	19,2	23,63	8,70
Hidrossilicato	50 a 70	32	19,5	23,80	8,76
Hidrossilicato	<70	37	20,5	20,94	7,71
CaCO ₃ PA	Pó	100	56,0	7,72	2,84

3.6.3.1 Efeito na variação do pH ao longo do tempo de incubação.

Os valores de pH determinados nas diferentes épocas de amostragem são apresentados na Tabela 25 e Tabela 26, e os dados são graficamente representados pela Figura 23 e Figura 24.

Observando a Figura 23, percebe-se no solo de Aventureiro, para todos os materiais corretivos, que os valores de pH obtidos com a aplicação da fração de partículas mais finas (70 a +) e também para o CaCO_3 P.A., atingem um máximo logo aos cinco dias de incubação, e, que ao longo do tempo os valores de pH tendem a diminuir, apresentando diferença significativa (Tabela 25), de 15 para 90 dias na escória. Este efeito também ocorreu, de cinco para 15 e de 15 para 90 dias no calcário calcítico, e de cinco para 60 no calcário dolomítico. No hidrossilicato o fenômeno aconteceu de 15 para 60 dias.

Trabalho realizado por CAMARGO (1972), conduzido de forma experimental semelhante a este, também aponta esta rápida reação dos materiais corretivos com o solo. Segundo este autor, os calcários dolomítico e calcítico, apresentaram maiores aumentos no pH em água, logo aos 4 dias de incubação, quando frações granulométricas menores que aquelas passantes em peneira 70 mesh foram usadas.

Apesar de todos os materiais corretivos apresentarem-se com mesma granulometria (70 a +), lhes possibilitando desta maneira uma alta superfície de reação, percebe-se uma diferenciação entre eles quanto a sua dissolução. Os materiais dolomíticos apresentaram uma solubilização mais lenta que os materiais calcíticos, e, dentre estes nos de natureza carbonática o processo foi mais rápido do que nos de natureza silicática.

Este fato pode ser melhor observado para esta granulometria (70 a +), se compararmos os valores máximos e mínimos atingidos e a diferença entre estes (Tabela 24). Os materiais calcíticos, em comparação aos dolomíticos, apresentaram maiores valores de máximos, e, maiores diferenças entre o máximo e o mínimo atingido. Os carbonáticos apresentaram maiores valores máximos e maior diferença entre máximo e mínimo do que os silicáticos.

Em trabalho realizado por ALCARDE et al. (1989), com condições experimentais também semelhantes ao presente estudo, em que foram feitas amostragens aos 3, 10, 17, 48 e 90 dias, não houve uma dissolução tão rápida quanto neste experimento, tendo o valor de pH em três solos distintos atingido seu máximo apenas a partir de 17 dias para granulometria bastante finas, como entre 50 a 60 mesh, e, mesmo mais fina, como entre 100 a 140 mesh. Cabe ressaltar, que os autores trabalharam com um calcário sedimentar e um calcário calcinado dolomíticos (com teor de MgO , aproximadamente 5% maior que os materiais deste experimento), podendo desta forma ter levado a uma dissolução mais lenta destes materiais, o que condiz com o presente estudo, já que pode-se verificar que os materiais com maiores teores de magnésio apresentaram reação mais lenta, mas ainda assim, bastante rápida.

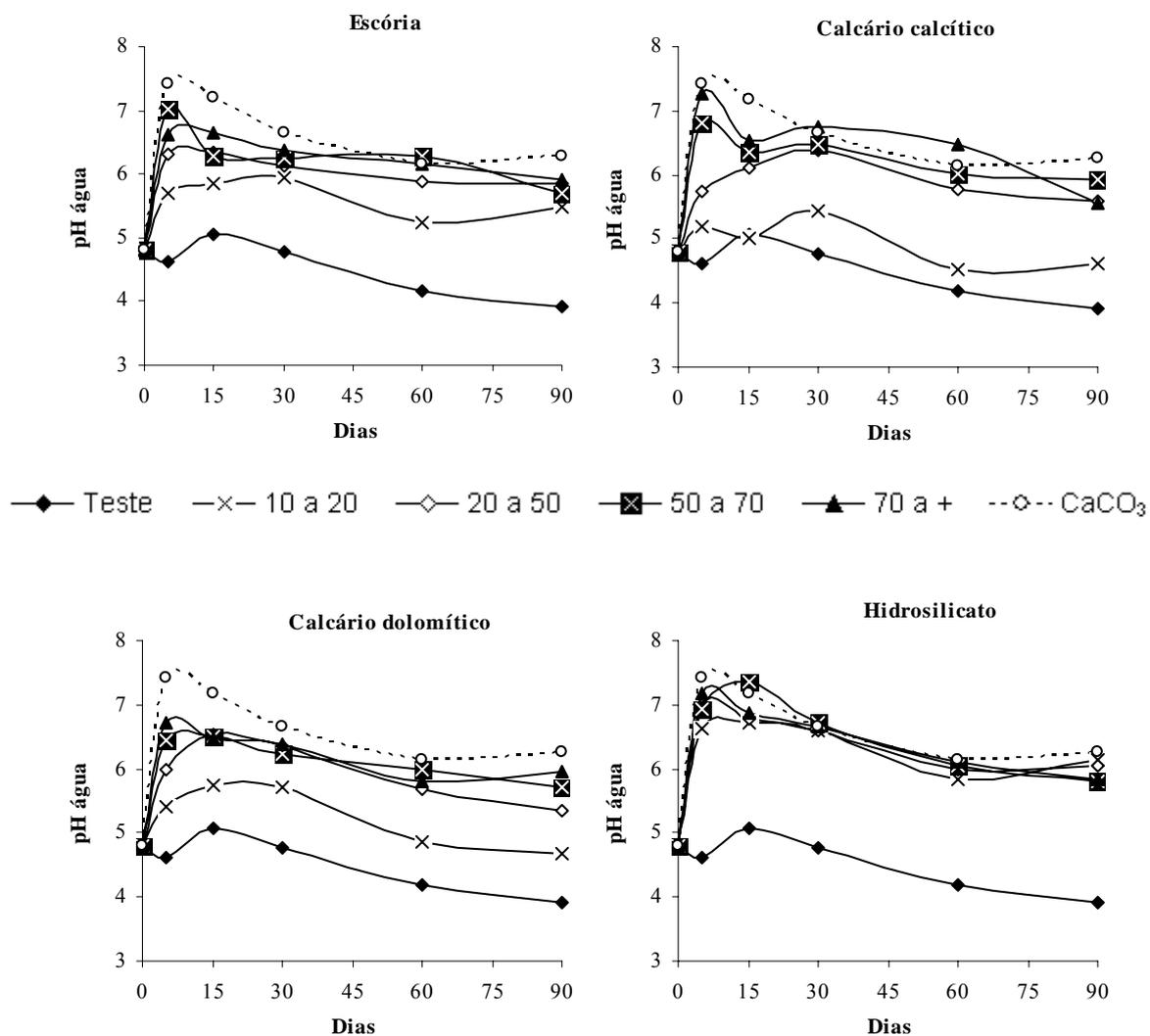


Figura 23: Variação do pH em água no PVAd ao longo do tempo em função dos diferentes corretivos e granulometrias.

Estudos conduzidos por KURIHARA et al. (1999), também em condições de incubação em potes, avaliando o comportamento de diferentes frações granulométricas de calcários, calcítico sedimentar e metamórfico, e, dolomítico metamórfico, os autores, em função do pH do solo, também verificaram para as partículas mais finas (50 a 70) uma rápida dissolução de todos os materiais empregados logo na primeira amostragem aos 17 dias. Porém, não houve diferença entre o calcítico e o dolomítico, quando estes apresentaram-se de mesma natureza geológica, no caso metamórfica. Mas, o material calcítico, de origem sedimentar apresentou dissolução maior que a dos outros materiais.

Outra validação em prol da diferença de velocidade de reação entre os corretivos verificada neste experimento, é que quando comparados, materiais dolomíticos com os calcíticos, de mesma natureza química, os valores de pH, aos 5 dias da escória (dolomítica), foi menor que o valor de pH do hidrossilicato (calcítico). Já o calcário dolomítico, apresentou o valor de pH menor que do calcário calcítico (Tabela 24).

Tabela 24: Valores de pH máximo, mínimo e ao longo do tempo obtidos com a adição dos diferentes materiais em função de cada granulometria.

Corretivo	5 dias		15 dias		30 dias		60 dias		90 dias		Máx.	Mín.	(Máx.-Mín)
10 a 20 (mesh)													
Escória¹	5,70	B	5,85	B	5,94	B	5,23	B	5,48	B	5,94	5,23	0,71
Ccal.²	5,20	B	5,01	C	5,45	B	4,52	C	4,61	C	5,45	4,52	0,93
Cdol.³	5,40	B	5,76	B	5,70	B	4,85	BC	4,69	C	5,76	4,69	1,07
HSPó⁴	6,63	A	6,73	A	6,60	A	5,82	A	6,14	A	6,73	5,82	0,91
20 a 50 (mesh)													
Escória¹	6,30	B	6,34	AB	6,14	A	5,89	A	5,84	AB	6,34	5,84	0,50
Ccal.²	5,73	B	6,12	B	6,40	A	5,76	A	5,58	AB	6,40	5,58	0,81
Cdol.³	6,00	B	6,55	AB	6,35	A	5,67	A	5,34	B	6,55	5,34	1,21
HSPó⁴	7,00	A	6,78	A	6,59	A	5,97	A	6,04	A	7,00	5,97	1,03
50 a 70 (mesh)													
Escória¹	7,03	A	6,29	B	6,24	A	6,29	A	5,70	A	7,03	5,70	1,34
Ccal.²	6,80	AB	6,34	B	6,47	A	6,01	A	5,92	A	6,80	5,92	0,88
Cdol.³	6,43	B	6,51	B	6,22	A	5,99	A	5,71	A	6,51	5,71	0,80
HSPó⁴	6,93	AB	7,37	A	6,72	A	6,05	A	5,79	A	7,37	5,79	1,58
70 a + (mesh)													
Escória¹	6,63	B	6,65	A	6,37	A	6,15	A B	5,91	A	6,65	5,91	0,74
Ccal.²	7,27	A	6,54	A	6,74	A	6,46	A	5,57	A	7,27	5,57	1,70
Cdol.³	6,73	A B	6,47	A	6,37	A	5,80	B	5,97	A	6,73	5,80	0,94
HSPó⁴	7,17	A B	6,86	A	6,65	A	6,10	A B	5,85	A	7,17	5,85	1,32

¹ Silicato de Cálcio e Magnésio, ² Carbonato de Cálcio, ³ Carbonato de Cálcio e Magnésio, ⁴ Silicato de Cálcio
Médias seguidas de mesma letra maiúscula na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% probabilidade

Os dados obtidos para as partículas mais finas apresentam-se coerentes com afirmações de outros autores como THOMAS & HARGROVE (1984), que afirmam que de modo geral, calcários calcíticos são mais solúveis do que calcários dolomíticos. GALLO & CATANI (1954) e GALLO (1954), observaram isto por meio da solubilização dos materiais com ácido acético diluído. MEIWES et al. (2002), observaram em experimento de percolação com solução de cloreto de céσιο (elemento que não forma carbonato), em colunas de quartzo misturado com diferentes materiais corretivos de mesma granulometria, que o material dolomítico apresentou menor dissolução do que o calcítico, e, que em material dolomítico com teores semelhantes de Ca e Mg, 11,0 e 10,6 mmol_c g⁻¹ respectivamente, houve dissolução bem maior de Ca do que Mg, evidenciado pelo aumento pronunciado de Ca na solução percolada. Esses mesmos autores citam ainda trabalho de BUSENBERG & PLUMMER (1982),¹⁰ os quais observaram que a dissolução do Mg foi o processo dominante na taxa de dissolução de material dolomítico, sendo a dissolução de cálcio mais rápida que a de magnésio proveniente de carbonatos.

A solubilização mais lenta dos silicatos, com a aplicação das frações mais finas, verificada neste trabalho, contrariam dados de RAMOS et al. (2006), que apontam maior e mais rápida solubilidade de silicatos em relação a um calcário calcítico. Isso pode ser explicado pela presença de impurezas, principalmente elementos metálicos, como observado no item anterior (3.6.2 - Determinação do Poder Neutralizante), que reduzem a solubilidade

¹⁰ BUSENBERG, E. & PLUMMER, L.N.. The kinetics of dissolution of dolomite in CO₂-H₂O systems at 1,5 to 65 °C and 0 to 1 atm P CO₂. Am. J. Sci. 282, 45-78, 1982.

dos materiais em que fazem parte da composição. Segundo ANDO et al. (1998);¹¹ citados por RAMOS et al. (2006), a reação do silicato no solo pode ser influenciada pela presença de impurezas, como o alumínio, que reduzem a sua solubilidade.

CAMARGO (1972), em experimento de incubação em potes, com amostragem do solo aos 2, 4, 7, 12, 16, 30, 45, 60 e 90 dias, também observaram reação mais lenta e gradual da escória de siderurgia quando comparada com calcários. Segundo o autor, isso ocorreu tanto para teor semelhante quanto superior de MgO à escória, e, quando se utilizaram partículas menores que as passantes em peneira de 70 mesh e até mesmo quando partículas tão finas quanto aquelas menores que 200 mesh foram usadas. Este estudo corrobora para com os dados obtidos neste ensaio, em que a escória na granulometria mais fina apresentou dissolução mais lenta que os outros materiais.

Na fração 50 a 70, também houve um máximo de aumento no pH logo aos 5 dias, com exceção do hidrossilicato, em que o máximo foi atingido aos 15 dias (Tabela 24). Isso indica também uma rápida dissolução de todos os materiais nesta fração, que a partir de 30 dias não apresentaram diferença entre eles.

Da mesma forma que verificado na fração mais fina de 70 a +, ao longo do tempo os valores de pH tendem a diminuir, apresentando diferença significativa (Tabela 25) de 5 para 15 dias na escória; de 5 para 60 dias no calcário calcítico; de 15 para 90 dias no calcário dolomítico; de 15 para 30 e 30 para 60 dias no hidrossilicato.

Na fração 20 a 50, aos 5 dias, o hidrossilicato promoveu aumento no pH superior aos demais materiais, atingindo valores máximos. Esse valor foi maior até mesmo que os valores máximos obtidos pelo calcário dolomítico na fração mais fina (70 a +) (Tabela 24). Com o tempo os valores tenderam a diminuir, apresentando diferença entre 15 e 60 dias.

Tabela 25: Variação do pH das diferentes partículas ao longo do tempo no PVAd.

Peneira	5 dias			15 dias			30 dias			60 dias			90 dias		
----- Escória -----															
10 a 20	5,70	C	ab	5,85	B	ab	5,94	A	a	5,23	B	b	5,48	A	ab
20 a 50	6,30	B	a	6,34	AB	a	6,14	A	a	5,89	A	a	5,84	A	a
50 a 70	7,03	A	a	6,29	AB	b	6,24	A	b	6,29	A	b	5,70	A	b
70 a +	6,63	AB	a	6,65	A	a	6,37	A	ab	6,15	A	ab	5,91	A	b
----- Calcário calcítico -----															
10 a 20	5,20	B	ab	5,01	B	abc	5,45	B	a	4,52	C	c	4,61	B	bc
20 a 50	5,73	B	b	6,12	A	ab	6,40	A	a	5,76	B	b	5,58	A	b
50 a 70	6,80	A	a	6,34	A	ab	6,47	A	ab	6,01	AB	b	5,92	A	b
70 a +	7,27	A	a	6,54	A	b	6,74	A	ab	6,46	A	b	5,57	A	c
----- Calcário dolomítico -----															
10 a 20	5,40	C	ab	5,76	B	a	5,70	B	a	4,85	B	bc	4,69	C	c
20 a 50	6,00	B	ab	6,55	A	a	6,35	A	a	5,67	A	bc	5,34	B	c
50 a 70	6,43	AB	a	6,51	A	a	6,22	AB	ab	5,99	A	ab	5,71	AB	b
70 a +	6,73	A	a	6,47	A	ab	6,37	A	abc	5,80	A	c	5,97	A	bc
----- Hidrossilicato -----															
10 a 20	6,63	A	a	6,73	B	a	6,60	A	a	5,82	A	b	6,14	A	ab
20 a 50	7,00	A	a	6,78	AB	a	6,59	A	ab	5,97	A	b	6,04	A	b
50 a 70	6,93	A	ab	7,37	A	a	6,72	A	b	6,05	A	c	5,79	A	c
70 a +	7,17	A	a	6,86	AB	a	6,65	A	ab	6,10	A	bc	5,85	A	c

Médias seguidas de mesma letra maiúscula na coluna e minúscula na linha não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% probabilidade

¹¹ ANDO, J.; OWA, N. & ASANO, M. Studies on structure, solubility and agronomic response of industrial slag. Effects of aluminium on solubility and agronomic response of slags. Jap. J. Soil Sci. Plant Nutr., 59:27-32, 1998.

A escória de siderurgia apresentou uma dissolução gradual de forma a manter os valores de pH durante todo o experimento (Tabela 25).

O calcário calcítico apresentou aumento no pH até atingir um máximo aos 30 dias a partir do qual apresentou decréscimo. O calcário dolomítico foi semelhante ao calcítico, mas atingiu valor máximo aos 15 dias, que foi mantido até os 30 dias e a partir daí também apresentou decréscimo no pH.

Aos 90 dias de experimento, o hidrossilicato continuou proporcionando os maiores valores de pH, na fração de 20 a 50, no entanto diferiu apenas do calcário dolomítico (Tabela 24).

Analisando a fração mais grosseira (10 a 20), o hidrossilicato continuou apresentando uma rápida dissolução, logo nos primeiros dias de incubação, aumentando o pH a valor superior aos demais materiais. A partir de 30 dias houve uma redução no pH, mas ainda assim, manteve-se superior aos demais até os 90 dias (Tabela 24 e Tabela 25).

A escória de siderurgia e o calcário calcítico, apresentaram seu máximo aos 30 dias e a partir daí um decréscimo no pH. Já o calcário dolomítico comportou-se semelhante a estes, mas atingiu valor máximo aos 15 dias, que foi mantido até os 30 dias e a partir daí também apresentou decréscimo no pH.

Nesta fração mais grosseira (10 a 20) a escória apresentou valor de pH maior que o Ccal aos 15, 60 e 90 dias, e, maior que o Cdol aos 60 e 90 dias, indicando que em granulometria mais grosseira é mais reativa que os calcários.

A inversão da ordem de reatividade entre os materiais, das frações mais finas para as mais grossas, apresentando na mais grossa o hidrossilicato e a escória superiores aos calcários, e estes não diferindo entre si, permite postular que para partículas grosseiras a natureza química dos materiais não governa da mesma maneira o comportamento de dissolução dos materiais como para frações mais finas. Nestes casos, ao invés da natureza química, é a natureza física dos materiais que passa a predominar sobre a sua dissolução dos materiais.

Tanto o hidrossilicato quanto a escória, apresentavam-se mais friáveis que os calcários na fração mais grosseira. Cabe ressaltar que os calcários estudados são de natureza metamórfica, com cristais bem desenvolvidos, formados em tempo geológico, enquanto o hidrossilicato e a escória são formados rapidamente em processos de natureza industrial.

No caso específico da escória de siderurgia, o resfriamento da escória no momento de saída do forno pode afetar sua qualidade. Se a escória não receber um resfriamento rápido (quenching) com jatos d'água ocorrerá maior recristalização dos seus constituintes, o que poderá reduzir sua solubilidade (PRADO et al., 2001).

Para o solo PV Ae, não houve aparentemente esse pico inicial no pH, mesmo para a fração mais fina de (70 a +). O máximo valor alcançado ocorreu aos 30 ou 60 dias para todos os materiais, indicando assim uma dissolução mais lenta neste solo. Isso pode ser explicado pelo fato deste solo apresentar valores de pH inicial mais elevado que o solo PV Ad. Segundo KATO & OWA (1996), ¹² citados por PRADO et al. (2003), o aumento do pH promove uma diminuição na solubilidade dos silicatos, o que também é verdade para os carbonatos, como aponta THOMAS E HARGROVE (1984). Estes autores explicam que a taxa de hidrólise dos carbonatos é diretamente proporcional a taxa em que íons OH⁻ são removidos da solução, de tal modo que quando a concentração de OH⁻ em solução é alta, a solubilidade dos materiais corretivos diminui.

¹² KATO, N. & OWA, N. Dissolution of slag in water and calcium chloride solution: effects of solution pH and calcium concentration on solubilities of slags. Japan J. Soil Sci. Plant Nutr., 67:626-32, 1996.

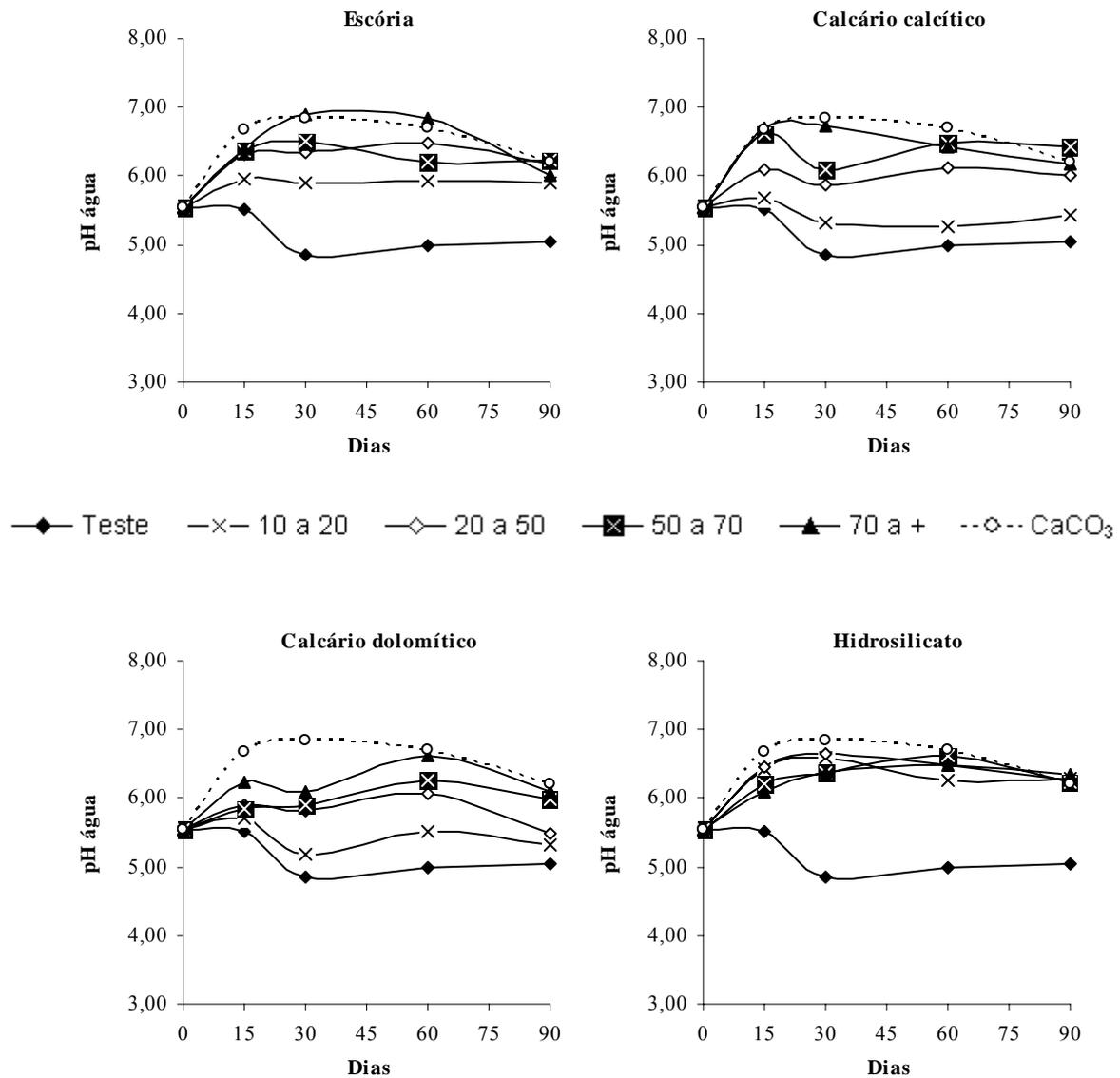


Figura 24: Variação do pH em água no solo PVAc ao longo do tempo em função dos diferentes corretivos e granulometrias.

Para o hidrossilicato, todas as partículas mantiveram o valor de pH alcançado aos 15 dias por todo o período de incubação. Para a escória e o calcário calcítico, apenas na fração mais fina (70 a +) é que houve diferença ao longo do tempo, tendo essas, aumentado até atingir valores máximos aos 30 dias, com posterior diminuição (Tabela 26).

Com a aplicação da fração mais grosseira (10 a 20) do calcário dolomítico, observou-se um decréscimo significativo no pH aos 30 dias. Isso pode ser explicado pelo fato de ter tido neste período uma maior acidificação natural do solo, como observado para o solo testemunha sem aplicação de corretivo (Figura 24), e como esta fração apresenta uma baixa dissolução neste material, não possibilitou desta maneira compensar o decréscimo promovido pela acidificação do solo.

Para o calcário calcítico era de se esperar que o mesmo ocorresse, pois como observado no solo PVAd, esta fração para esse material também apresenta baixa dissolução,

mas apesar de não ter tido diferença significativa houve uma tendência em redução no pH aos 30 dias, como pode ser observado na Figura 24.

Para a escória e o hidrossilicato, não evidenciou-se nenhuma alteração no pH neste período, devido provavelmente a alta dissolução destes materiais nesta fração mais grosseira (10 a 20), compensando a acidez gerada naturalmente no solo.

Esta acidez gerada naturalmente no solo pode estar relacionada à maior mineralização da matéria orgânica neste período, devido a uma melhoria das condições de aeração e umidade fornecida ao solo no início da incubação.

Tabela 26: Variação do pH das diferentes partículas ao longo do tempo no solo PVAe.

Peneira	15 dias			30 dias			60 dias			90 dias		
----- Escória -----												
10 a 20	5,96	A	a	5,90	C	a	5,92	C	a	5,90	A	a
20 a 50	6,32	A	a	6,35	BC	a	6,48	AB	a	6,16	A	a
50 a 70	6,38	A	a	6,50	AB	a	6,20	BC	a	6,22	A	a
70 a +	6,41	A	ab	6,89	A	a	6,84	A	a	6,02	A	b
----- Calcário calcítico -----												
10 a 20	5,69	C	a	5,31	C	a	5,25	B	a	5,43	B	a
20 a 50	6,08	BC	a	5,87	B	a	6,13	A	a	6,01	A	a
50 a 70	6,61	AB	a	6,09	B	a	6,47	A	a	6,42	A	a
70 a +	6,71	A	ab	6,72	A	a	6,42	A	ab	6,18	A	b
----- Calcário dolomítico -----												
10 a 20	5,72	A	a	5,18	B	b	5,52	C	ab	5,32	C	ab
20 a 50	5,91	A	ab	5,81	A	ab	6,07	B	a	5,50	BC	b
50 a 70	5,85	A	a	5,90	A	a	6,27	AB	a	5,99	AB	a
70 a +	6,23	A	a	6,09	A	a	6,61	A	a	6,08	A	a
----- Hidrossilicato -----												
10 a 20	6,43	A	a	6,60	A	a	6,26	A	a	6,30	A	a
20 a 50	6,45	A	a	6,64	A	a	6,47	A	a	6,27	A	a
50 a 70	6,20	A	a	6,38	A	a	6,61	A	a	6,24	A	a
70 a +	6,10	A	a	6,36	A	a	6,48	A	a	6,34	A	a

Médias seguidas de mesma letra maiúscula na coluna e minúscula na linha não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% probabilidade

3.6.3.2 Efeito nos atributos químicos do solo aos 90 dias de incubação.

A Figura 25, bem como a Figura 26 mostram que todos os materiais, em todas as granulometrias, mesmo aquelas mais grosseiras (10 a 20), apresentaram diferenças significativas em relação à testemunha, nos atributos químicos do solo (pH em água, V%, Ca+Mg e H+Al) no solo PVAd. No solo PVAe o mesmo não foi observado, uma vez que neste a fração de 10 a 20 dos dois calcários e a fração de 20 a 50 do calcário dolomítico não diferiram da testemunha em relação ao pH em água, V% e Ca+Mg, nem em relação à fração de 10 a 20 dos dois calcários e da escória, ou mesmo da fração de 20 a 50 dos dois calcários em relação ao H+Al.

Isso pode ser explicado pelo fato de que o solo PVAd apresenta-se mais ácido, permitindo assim maior dissolução dos corretivos, mesmo nas granulometrias mais grosseiras. Segundo THOMAS E HARGROVE (1984), a taxa de hidrólise dos carbonatos é diretamente proporcional à taxa em que íons OH⁻ são removidos da solução, assim quando a concentração de H⁺ em solução é menor, a solubilidade dos materiais corretivos também o é. Como o solo PVAe apresentou pH mais elevado, ou seja, menor atividade de H⁺, as granulometrias mais grosseiras que tendem a apresentar na sua superfície de exposição um aumento mais pronunciado de atividade de OH⁻, dada a menor superfície específica, apresentaram menor

dissolução, a ponto de estabilizar sua reação, não diferindo do solo sem a aplicação de corretivo.

Como a alteração destes atributos é diretamente influenciada pela dissolução dos corretivos, uma menor dissolução implica em menor diferença em relação ao solo testemunha sem aplicação de corretivo.

Em trabalho de PANDOLFO & TEDESCO (1996), os autores atribuíram em parte, a diferença de reatividade entre dois solos à maior acidez do solo pelo aumento do gradiente de difusão de íons alcalinos a partir do grânulo de calcário, favorecendo a dissolução deste, o que concorda com os dados obtidos.

Quando comparado no solo PVAd, em todos os atributos estudados, o efeito das granulometrias mais finas (50 a 70 e 70 a +), em relação ao CaCO₃ P.A., os materiais apresentaram mesmo comportamento, com exceção na granulometria de 50 a 70 do calcário dolomítico, e na granulometria de 70 a + do calcário calcítico. De forma pontual diferiu-se também do CaCO₃ P.A. na fração de 50 a 70, a escória em relação ao pH e do calcário calcítico em relação ao Ca+Mg e na fração de 70 a +, o calcário dolomítico em relação ao Ca+Mg e V%. Isso pode ser explicado para estas frações como descrito no item 3.6.3.1, devido a dissolução mais lenta e gradual dos materiais com alto teor de magnésio (escória e calcário dolomítico), principalmente este segundo, que apresentou-se inferior ao CaCO₃ P.A. em todos os atributos na fração de 50 a 70, e, em dois dos quatro atributos analisados na fração de 70 a +; e, pela rápida dissolução inicial do calcário calcítico, promovendo uma menor capacidade de manutenção do seu efeito com o tempo.

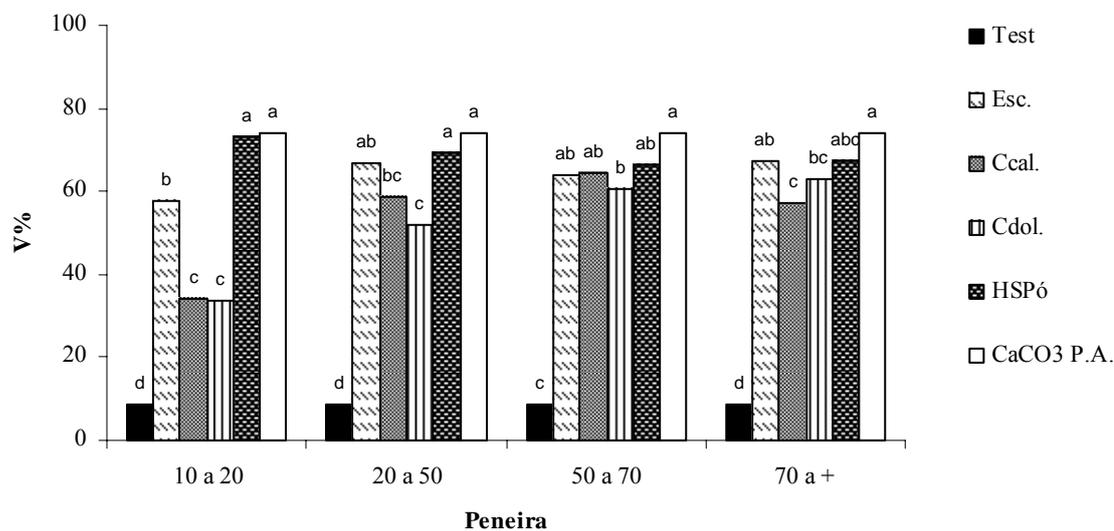
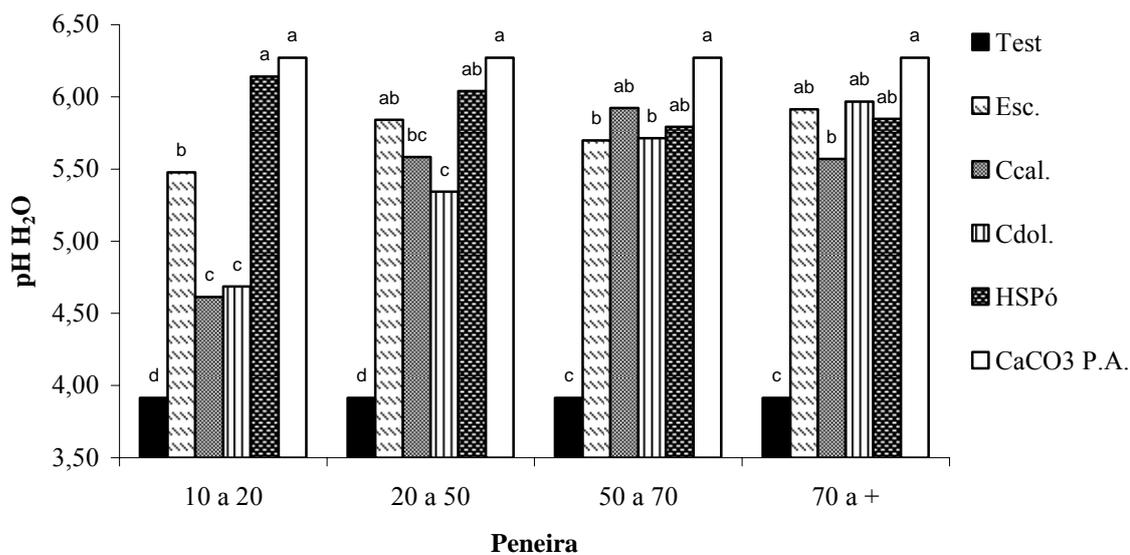


Figura 25: Valores dos atributos químicos no solo PVAd obtidos pela aplicação dos distintos materiais nas diferentes frações granulométricas aos 90 dias de incubação. Letras comparam materiais dentro de mesma peneira pelo teste de Tukey a 5%.

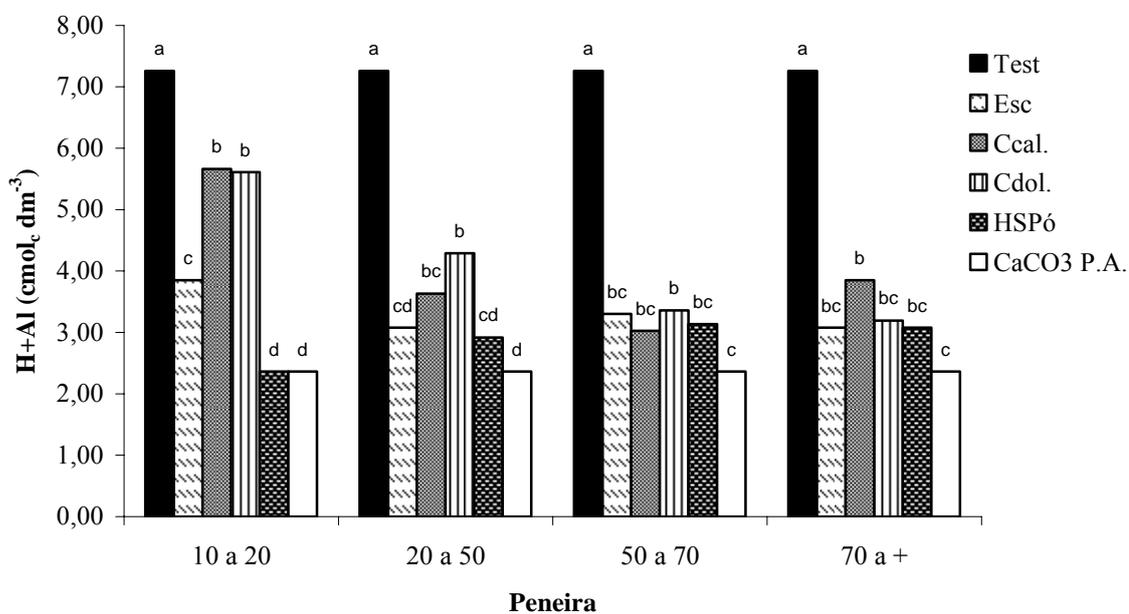
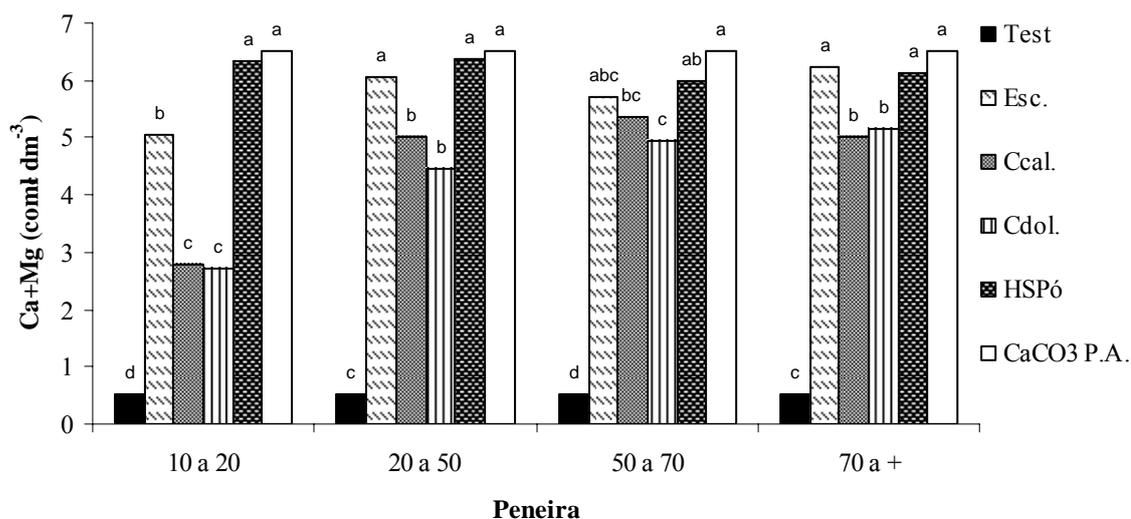


Figura 26: Valores dos atributos químicos no solo PVAd obtidos pela aplicação dos distintos materiais nas diferentes frações granulométricas aos 90 dias de incubação. Letras comparam materiais dentro de mesma peneira pelo teste de Tukey a 5%.

No solo PVAe, para as partículas mais finas, a não diferenciação dos materiais corretivos em relação ao CaCO₃ P.A. em todos os atributos analisados, contrastam com o solo PVAe, em que houve diferenciação, mostrando que não só para materiais mais grosseiros, mas também mesmo para materiais muito finos, a sua dissolução depende do tipo de solo. O tipo de solo pode governar a dissolução dos materiais a partir de certos limites, de forma a igualar a dissolução de materiais que apresentem diferença em sua solubilidade. Vários autores apontam essa diferença na reatividade em função do tipo de solo (GOMES et al. 1996; ALCARDE et al., 1989; BELLINGIERI, 1983; KURIHARA et al., 1999).

Levando em consideração as frações mais grosseiras (10 a 20 e 20 a 50), em relação ao CaCO₃ P.A, apenas o hidrossilicato apresentou mesmo comportamento que o CaCO₃ P.A. nos dois solos, para todos os atributos. Desempenho semelhante foi observado para a escória, mas esta apresentou para a fração de 10 a 20 mesh, no solo PVAd inferior, ao CaCO₃ P.A. em todos os atributos. Verifica-se, portanto, mais uma vez, a alta reatividade destes dois materiais (Esc e HSPó) nas frações mais grosseiras, principalmente o HSPó.

Para os calcários nas frações mais grosseiras (10 a 20 e 20 a 50), ambos apresentaram-se inferiores ao CaCO₃ P.A., nos dois solos em todos os atributos, com exceção do calcítico na granulometria de 20 a 50 no solo PVAe para o pH e V%. Indicando assim, uma menor reatividade destas frações para estes materiais.

Como comentado no item anterior 3.6.3.1 para granulometrias mais grosseiras parece haver predominância de natureza física em resposta a dissolução dos materiais.

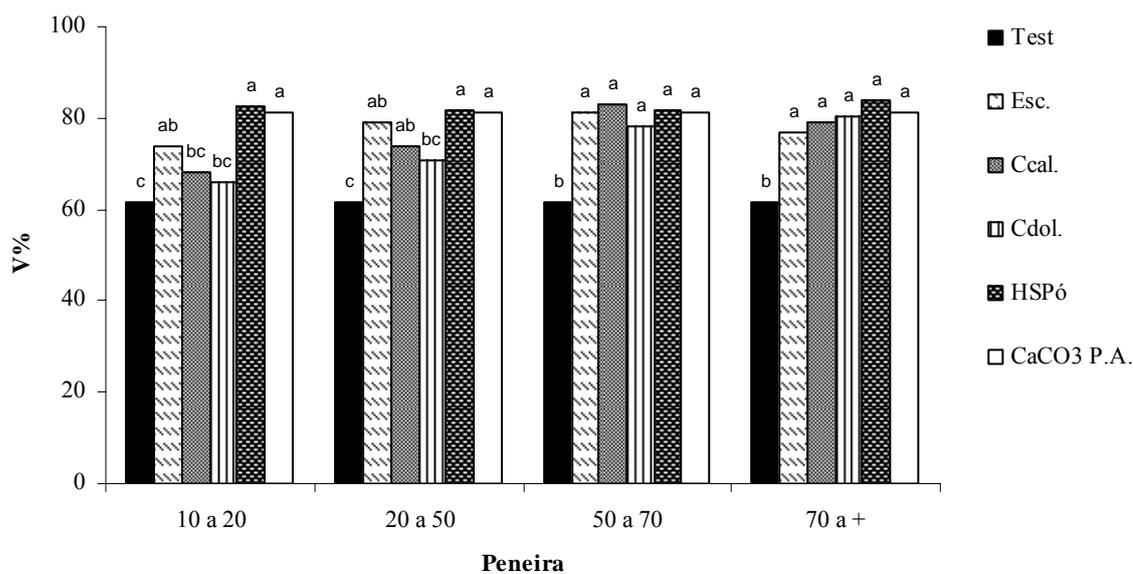
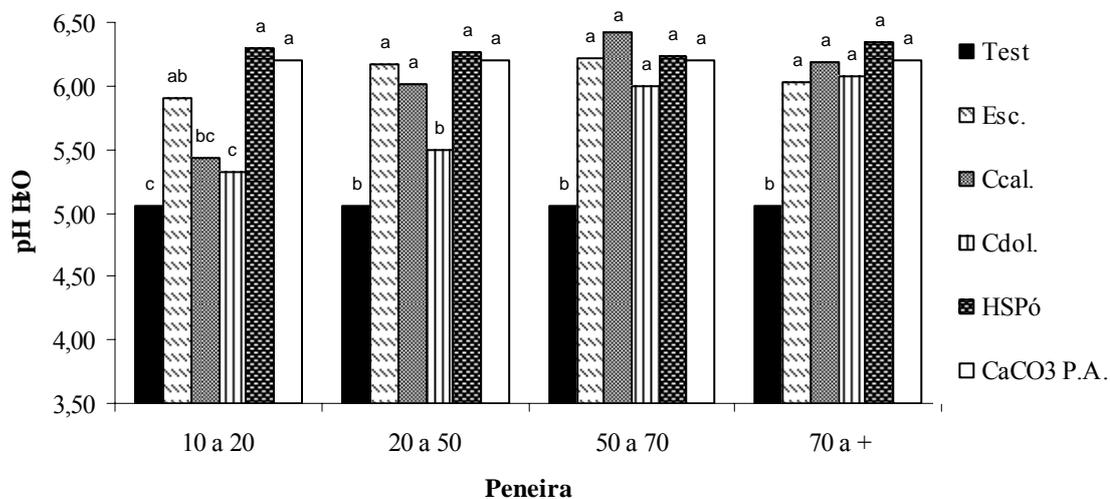


Figura 27: Valores dos atributos químicos no solo PVAe obtidos pela aplicação dos distintos materiais nas diferentes frações granulométricas aos 90 dias de incubação. Letras comparam materiais dentro de mesma peneira pelo teste de Tukey a 5%.

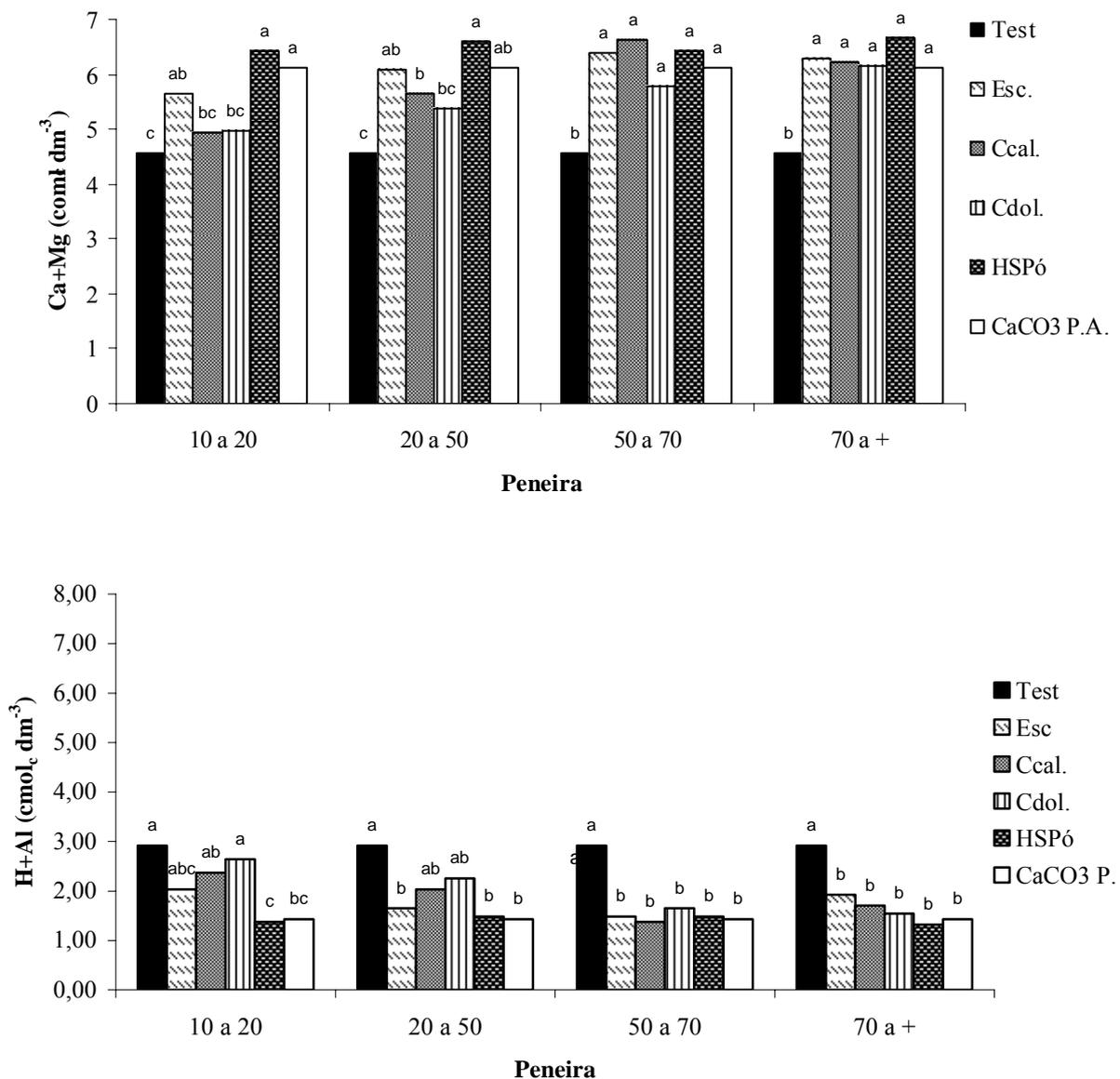


Figura 28: Valores dos atributos químicos no solo PVAc obtidos pela aplicação dos distintos materiais nas diferentes frações granulométricas aos 90 dias de incubação. Letras comparam materiais dentro de mesma peneira pelo teste de Tukey a 5%.

Avaliando o comportamento das diferentes frações granulométricas, dentro de cada material corretivo, pela Figura 29, Figura 30, Figura 31e Figura 32, percebe-se que para o hidrossilicato não houve diferença significativa entre as frações granulométricas, quando aplicados nos dois solos em todos os atributos estudados.

Para a escória de siderurgia não houve diferença entre as frações de 20 a 50, 50 a 70 e 70 a +, nos dois solos, em todos os atributos, enquanto a fração 10 a 20 apresentou-se inferior às demais frações para os atributos pH, Ca+Mg e V% no solo PVAd e Ca+Mg no solo PVAc.

Para os calcários, houve um comportamento bem similar entre eles, apresentando as partículas de granulometria na fração (50 a 70) e (70 a +), igual efeito entre elas, nos dois solos, em todos os atributos. Ressalva deve ser feita para os teores de H+Al do solo PVAd, em que a fração 50 a 70 do calcário calcítico foi superior a 70 a +.

Já a fração de 20 a 50 apresentou comportamento oscilatório, ora inferior ora igual, tanto às frações menores (50 a 70 e 70 a +), quanto à maior (10 a 20), com exceção no solo PVAd, que sempre se apresentou superior a fração mais grosseira (10 a 20).

A fração mais grosseira (10 a 20) no solo PVAd foi sempre inferior às demais frações em todos os atributos, no solo PVAc apresentou comportamento oscilatório, ora inferior ora igual a fração (20 a 50) mas sempre menor que as frações (50 a 70) e (70 a +).

Portanto, podem-se admitir três classes de partículas para os calcários (10 a 20), (20 a 50) e (< 50), estando então, a legislação brasileira adequada para calcários, ao estabelecer essas frações granulométricas como verificado aqui.

Em trabalho de ALCARDE et al. (1989), foram atribuídas três classes de frações granulométricas, como de acordo com a legislação atual, no entanto, os autores levantaram discussão apenas em termos percentuais das alterações que cada fração promoveu em relação à diferença entre a testemunha sem aplicação, e, o máximo valor obtido pela fração de 100 a 140 mesh, sem fixar um dado material de pureza reconhecida, não considerando uma análise estatística e ainda trabalhando apenas com calcário dolomítico.

Para a escória estudada, pode-se admitir duas classes de frações granulométricas (10 a 20) e (< 20). No entanto, devido a grande variação que este material apresenta em sua composição, principalmente quanto aos teores de metais como verificado aqui entre dois materiais (Esc e Esc1) no item 3.6.2 deste capítulo, o que pode resultar em alterações em sua solubilidade, como apontado por ANDO et al. (1998)¹³ citados por RAMOS et al. (2006). Também em diferenças na determinação do PN como verificado no presente estudo, faz-se a necessidade de maiores estudos para este material, a fim de estabelecer classes de frações granulométricas e suas taxas de reatividade. Talvez isso possa ser melhor estabelecido correlacionando os teores de metais em sua composição como um fator para limitação entre classes, ou até mesmo em conjunto com a relação de alcalinidade (Eq.CaO/SiO₂), discriminada por ANDO et al. (1983),¹⁴ citado por PRADO & FERNANDES. (2000), que observaram que as escórias de siderurgias, com menor relação de alcalinidade numa escala de 0,5 a 4,5 apresentavam menor solubilidade.

Neste contexto, PRADO et al. (2004), verificaram três classes de respostas bem distintas quanto a granulometria de uma escória de siderurgia em um LATOSSOLO VERMELHO Distrófico, estando estas classes definidas como as frações usadas pela legislação para corretivos em geral, sendo (10 a 20), (20 a 50) e (< 50).

Para o hidrossilicato verificou-se apenas uma classe de resposta entre as frações estudadas (< 10), validando os dados observados no item 2.6.3 do capítulo 1. Portanto, as considerações feitas pela legislação atual não são apropriadas para este material. Como mesmo a fração mais grosseira (10 a 20) apresentou alta reatividade, pode-se esperar que frações maiores que esta apresente pronunciado efeito corretivo no solo, devendo ser conduzidos maiores estudos neste sentido para que se possa ter uma economia de energia durante o processo de moagem deste material.

¹³ ANDO, J.; OWA, N. & ASANO, M. Studies on structure, solubility and agronomic response of industrial slag. Effects of aluminium on solubility and agronomic response of slags. Jap. J. Soil Sci. Plant Nutr., 59:27-32, 1998.

¹⁴ ANDO, J.; MATUSHIMA, F.; NAKAJIMA, J. The chemical composition and solubility of various amorphous slags. Japanese, Journal of Soil Science and Plant Nutrition, v.54, p.417-423, 1983.

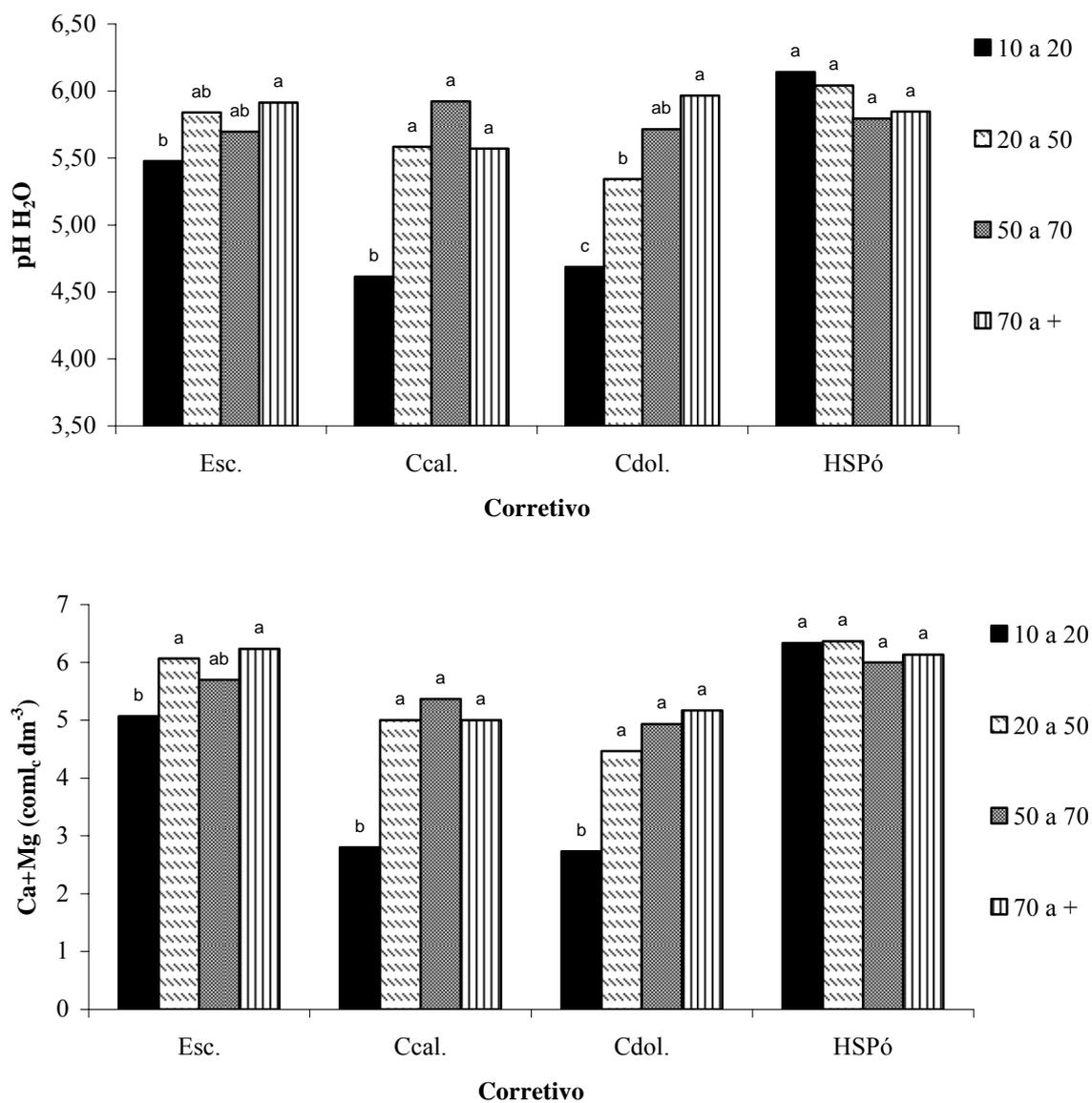


Figura 29: Valores dos atributos químicos no solo PVAd obtidos pela aplicação dos distintos materiais nas diferentes frações granulométricas, aos 90 dias de incubação. Letras comparam peneiras dentro do mesmo corretivo pelo teste de Tukey a 5%.

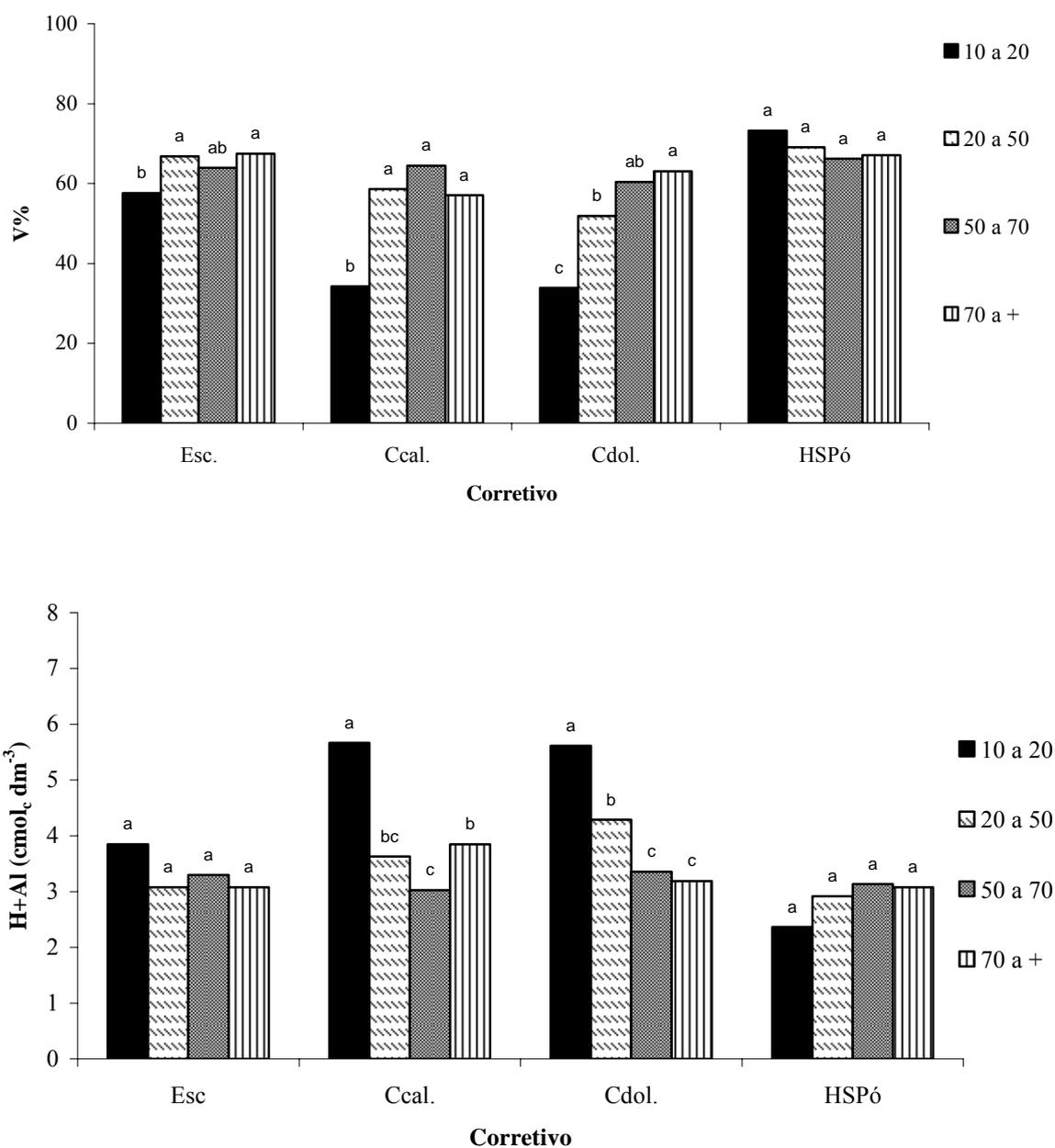


Figura 30: Valores dos atributos químicos no solo PVA obtidos pela aplicação dos distintos materiais nas diferentes frações granulométricas, aos 90 dias de incubação. Letras comparam peneiras dentro do mesmo corretivo pelo teste de Tukey a 5%.

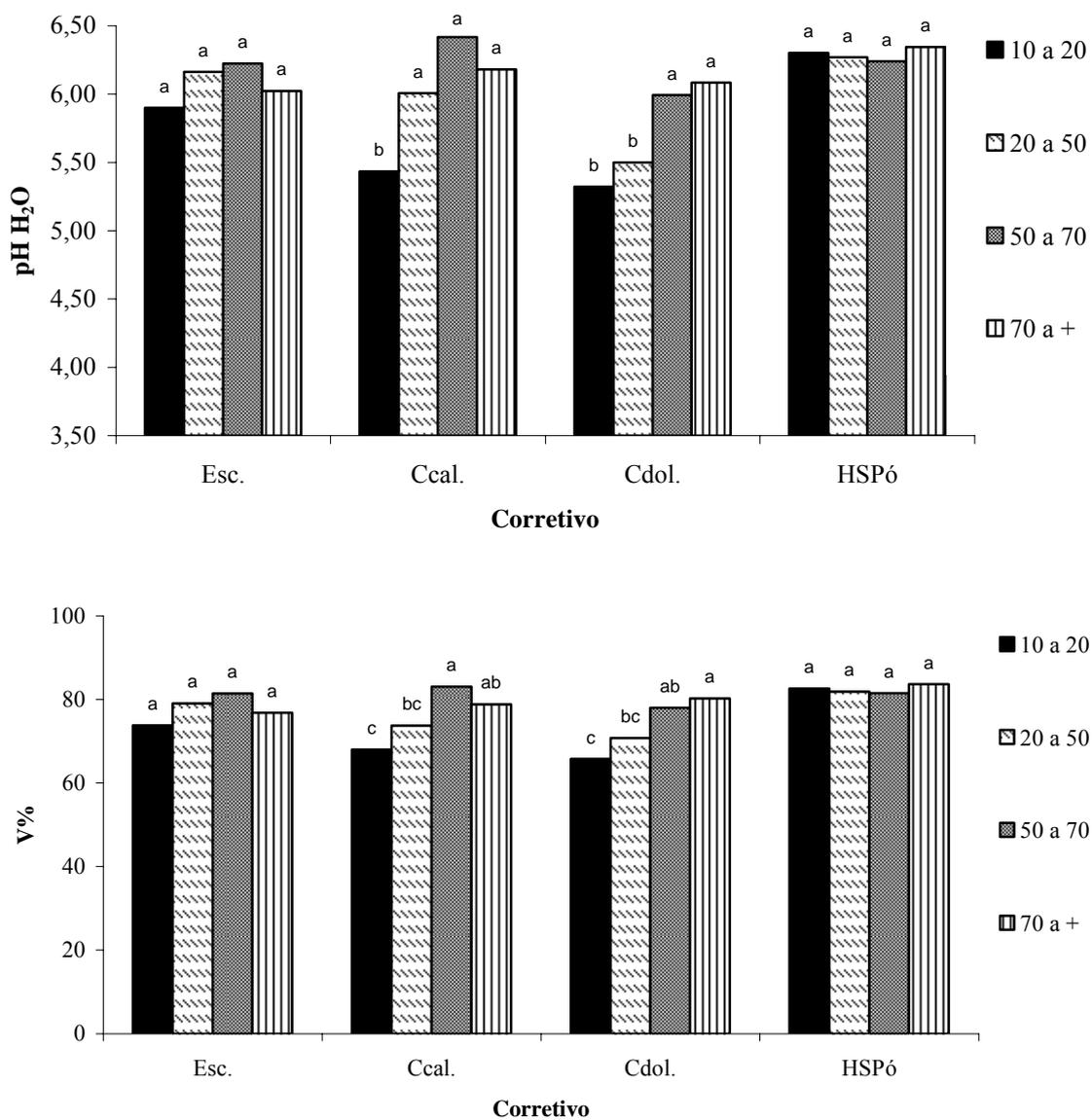


Figura 31: Valores dos atributos químicos no solo PVAe obtidos pela aplicação dos distintos materiais nas diferentes frações granulométricas, aos 90 dias de incubação. Letras comparam peneiras dentro do mesmo corretivo pelo teste de Tukey a 5%.

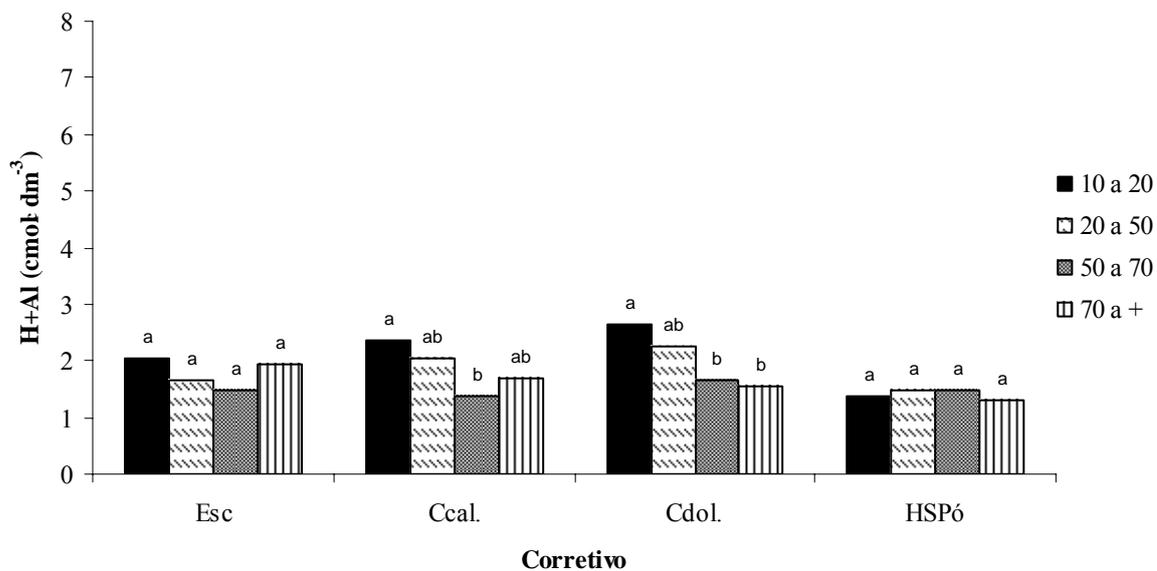
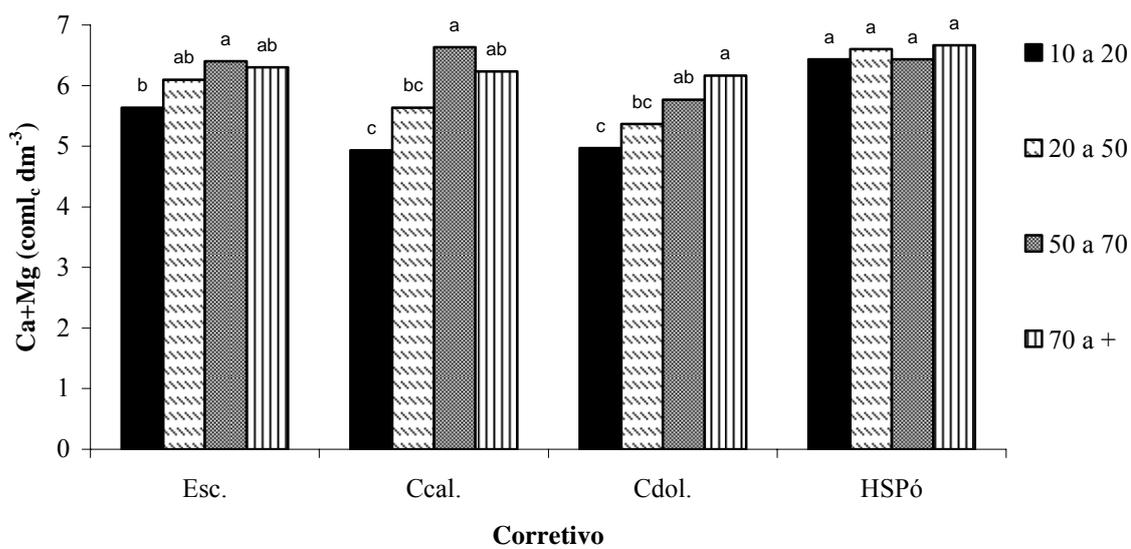


Figura 32: Valores dos atributos químicos no solo PVAe obtidos pela aplicação dos distintos materiais nas diferentes frações granulométricas, aos 90 dias de incubação. Letras comparam peneiras dentro do mesmo corretivo pelo teste de Tukey a 5%.

3.6.4 Taxas de Reatividade das Partículas

Como discutido no capítulo 1, o atributo do solo que apresentou-se mais adequado para a distinção da reatividade de materiais corretivos foi o teor de Ca+Mg. Assim, considerando este parâmetro e pela Equação 1 também definida naquele capítulo, estabeleceu-se a reatividade de cada fração granulométrica dos diferentes materiais empregados aos 90 dias de incubação (Figura 33 e Figura 34).

Adotando-se as classes de frações granulométricas para cada material, como considerada no item anterior 3.6.3.2, determinou-se a taxa de reatividade média para cada classe englobando suas respectivas frações, em cada solo e nos dois solos em conjunto (Tabela 27). Assim, pode-se observar que a reatividade das partículas dos diferentes materiais variou em função do tipo de solo, apresentando maior reatividade no PVAd devido à maior acidez inicial deste solo, possibilitando uma maior dissolução das partículas.

Outra observação importante a fazer é que os materiais não apresentaram dissolução completa neste período de tempo (90 dias), mesmo sob condições adequadas de umidade, onde nem mesmo o CaCO₃ P.A. reagiu por completo. Assim, a atribuição de uma taxa de reatividade de 100% para partículas passantes em peneira ABNT 50, num período de 90 dias, adotados pela legislação atual, demonstra-se equivocado, mesmo no solo de maior acidez inicial (PVAd), de forma que os valores adotados pela legislação superestimem os valores reais de reatividade.

Cabe ressaltar que mesmo tendo sido aplicado em uma dose para atingir 100% de saturação por bases, verificou-se que este índice não foi atingido e o pH do solo não ultrapassou o valor de 6,5 aos 90 dias, independente do material ou granulometria, valor este que pode ser tido como adequado para a maioria das culturas. Diante deste fato, não se pode dizer que a incompleta dissolução do material foi devido à elevada dose de aplicação, pois os valores dos parâmetros relacionados a correção do solo apresentaram-se adequados para um apropriado desenvolvimento das culturas, portanto a dose aplicada também foi adequada.

Na Tabela 28, está atribuído de forma apenas ilustrativa os valores de reatividade das partículas, em relação a um valor absoluto de 100% para o efeito da aplicação do CaCO₃ P.A.. Esta atribuição de valores fixos a uma dada fração ou a um material é comumente estabelecido na literatura (ALCARDE et al., 1989; KURIHARA et al., 1999), o que na verdade seria equivocado, pois o conceito de reatividade é quanto de um dado material reage no solo em certo período de tempo e não em comparação ao CaCO₃.

Tabela 27: Taxas de reatividade para as classes de frações granulométricas dos diferentes materiais, em função do % de Ca+Mg liberado em relação ao total aplicado aos 90 dias de incubação.

----- ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO Distrófico -----			
	ABNT 10 a 20	ABNT 20 a 50	ABNT < 50
Calcário	29	55	60
	ABNT 10 a 20	ABNT < 20	
Escória	61	69	
	ABNT < 10		
Hidrossilicato	71		
	Pó		
CaCO₃ P.A.	77		
----- ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO Eutrófico -----			
	ABNT 10 a 20	ABNT 20 a 50	ABNT < 50
Calcário	14	33	58
	ABNT 10 a 20	ABNT < 20	
Escória	39	59	
	ABNT < 10		
Hidrossilicato	67		
	Pó		
CaCO₃ P.A.	55		
----- Média dos dois solos -----			
	ABNT 10 a 20	ABNT 20 a 50	ABNT < 50
Calcário	21	44	59
	ABNT 10 a 20	ABNT < 20	
Escória	50	64	
	ABNT < 10		
Hidrossilicato	69		
	Pó		
CaCO₃ P.A.	66		

Tabela 28: Taxas de reatividade para as classes de frações granulométricas dos diferentes materiais, considerando um valor arbitrário de 100% para o CaCO₃ P.A. e os demais valores calculados em função deste.

----- ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO Distrófico -----			
	ABNT 10 a 20	ABNT 20 a 50	ABNT < 50
Calcário	38	71	77
	ABNT 10 a 20	ABNT < 20	
Escória	79	90	
	ABNT < 10		
Hidrossilicato	92		
	Pó		
CaCO₃ P.A.	100		
----- ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO Eutrófico -----			
	ABNT 10 a 20	ABNT 20 a 50	ABNT < 50
Calcário	25	60	105
	ABNT 10 a 20	ABNT < 20	
Escória	71	106	
	ABNT < 10		
Hidrossilicato	121		
	Pó		
CaCO₃ P.A.	100		
----- Média dos dois solos -----			
	ABNT 10 a 20	ABNT 20 a 50	ABNT < 50
Calcário	31	66	91
	ABNT 10 a 20	ABNT < 20	
Escória	75	98	
	ABNT < 10		
Hidrossilicato	107		
	Pó		
CaCO₃ P.A.	100		

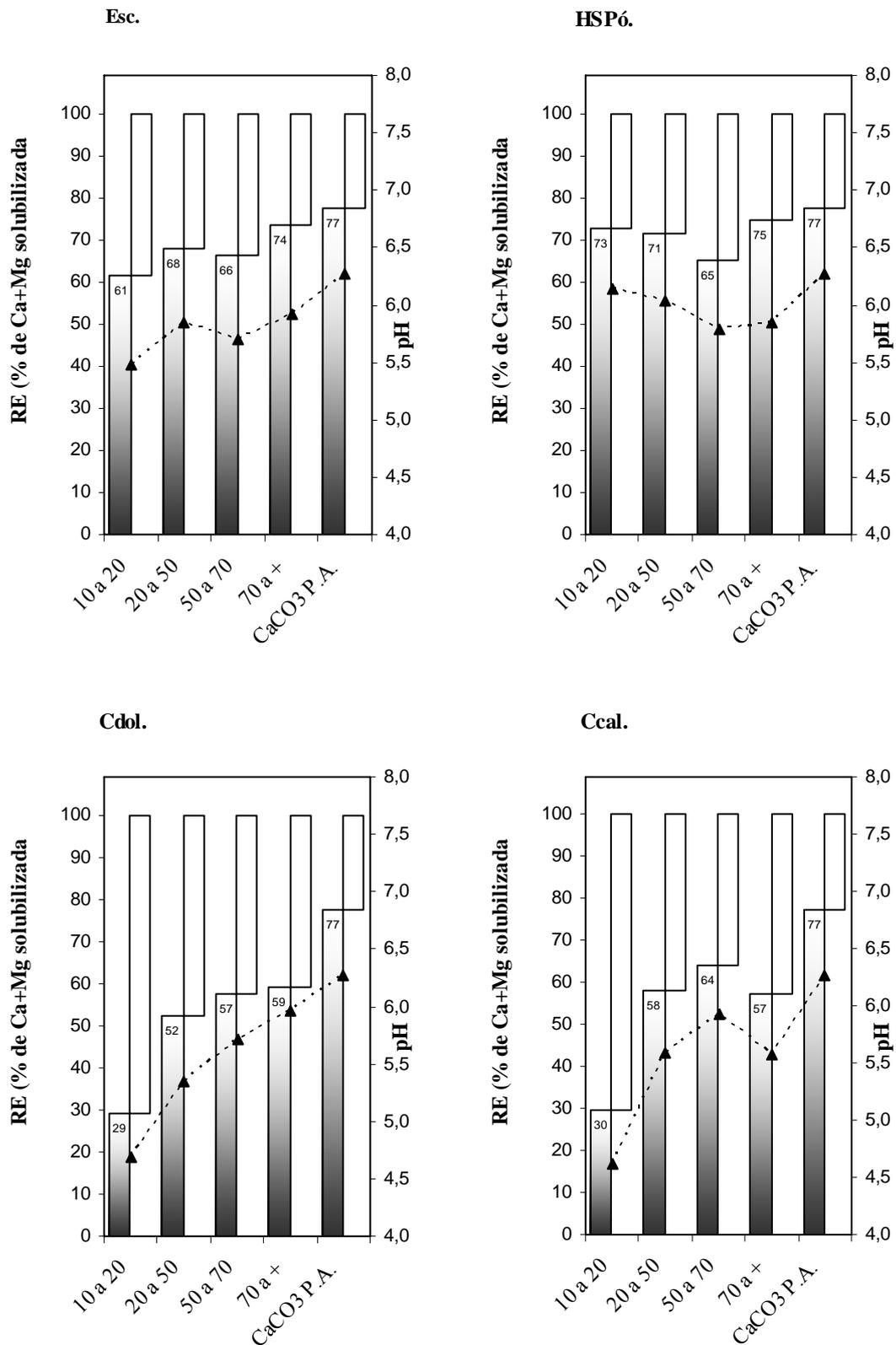


Figura 33: Reatividade das frações granulométricas em função do Ca+Mg solubilizados (barras) dos corretivos e pH (linhas tracejadas) alcançado após 90 dias de incubação no solo PVAd.

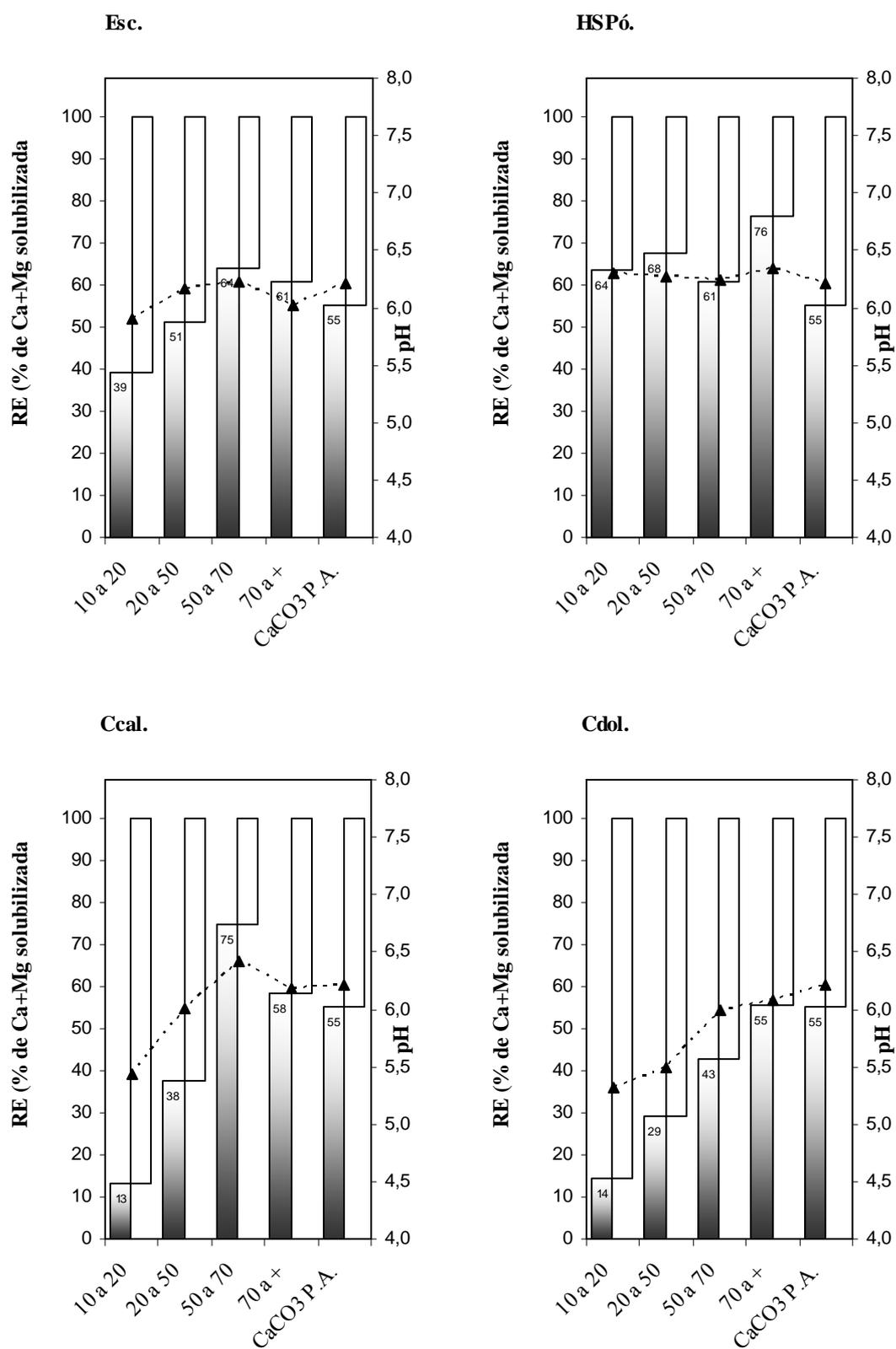


Figura 34: Reatividade das frações granulométricas em função do Ca+Mg solubilizados (barras) dos corretivos e pH (linhas tracejadas) alcançado após 90 dias de incubação no solo PVAe.

3.7 CONCLUSÕES

Os dados permitem concluir que:

- A metodologia empregada para a determinação da granulometria não foi apropriada para o hidrossilicato, devendo-se diminuir a massa de amostra e aumentar o tempo de agitação;
- A determinação do PN, pela metodologia adotada tradicionalmente por meio de titulação ácido-base, para materiais que apresentem elevados teores de metais de transição em sua composição, subestima o PN deste materiais, devendo ser considerado o ponto final de titulação potenciométricamente, dependendo da molaridade do ácido e da base empregados, a valores de pH entre 3 e 4;
- Em granulometria menor que ABNT 70, os materiais calcários apresentaram velocidade de reação aos cinco dias de incubação mais rápida que os materiais dolomíticos de mesma natureza química e os carbonatos apresentaram-se mais rápidos que os silicatos com teores de óxidos de Ca e Mg semelhantes;
- Nas frações mais grosseiras ABNT 10 a 20 e ABNT 20 a 50, a natureza física do material condiciona maior influência sobre sua reatividade;
- Pode-se admitir três classes de partículas para os calcários (10 a 20) (20 a 50) e (< 50), com reatividades distintas, estando então, a legislação brasileira adequada para calcários, ao estabelecer essas frações granulométricas;
- Para a escória estudada, pode-se admitir duas classes de frações granulométricas (10 a 20) e (< 20), com reatividades distintas, estando a legislação em não conformidade para este material;
- Para o hidrossilicato verificou-se apenas uma classe de resposta entre as frações estudadas (< 10) em relação à reatividade, demonstrando a alta reatividade deste material mesmo em frações mais grosseiras, estando os parâmetros adotados pela legislação em não conformidade para este material;
- A reatividade dos materiais não foi completa num período de 90 dias de incubação, mesmo em condições adequadas de umidade e para frações muito finas, o que também não apresenta conformidade quanto a legislação;
- A taxa de reatividade das partículas é melhor estabelecida considerando os teores de Ca+Mg solubilizados do total aplicado e não deve ser adotado um valor absoluto para qualquer fração ou material para cálculos dos demais;
- As taxas de reatividade das diferentes classes de partículas para cada material, média nos dois solos em 90 dias, foram de:
 - Calcários: ABNT 10 a 20 = 21%, ABNT 20 a 50 = 44%, ABNT <70 = 59%
 - Escória: ABNT 10 a 20 = 50%, ABNT < 20 = 64%
 - Hidrossilicato: ABNT < 10 = 69%
 - CaCO₃ P.A.: Pó = 66

**4 CAPÍTULO III – APLICAÇÃO LOCALIZADA DE
HIDROSSILICATO DE CÁLCIO COM A ADUBAÇÃO DE PLANTIO:
EFEITO NA ZONA DE ADUBAÇÃO DO SOLO E NO
DESENVOLVIMENTO DO ARROZ CULTIVADO EM VASO**

4.1 RESUMO

Foi realizado um experimento em vaso com o objetivo de avaliar o efeito da aplicação localizada de hidrossilicato de cálcio com a adubação de plantio na zona de adubação do solo e no desenvolvimento do arroz. Para isto confeccionou-se vasos específicos (Vaso ZZ) que possibilitam a amostragem radial em torno da faixa de aplicação do adubo com cilindros metálicos, amostrando-se a 1cm; 1 a 1,5cm; 1,5 a 2cm e 2 a 3cm de raio, a partir do centro da faixa de aplicação do adubo. Foi feita a adubação do arroz simulando um plantio em linha no campo, onde se variou- a adubação de plantio com NPK ou PK sem ou com duas doses de hidrossilicato revolvendo os grânulos de super triplo em forma de pélete. As plantas de arroz foram cultivadas por 45 dias, quando então foram avaliados parâmetros fenológicos e nutricionais. Com a aplicação localizada de hidrossilicato de cálcio na adubação de plantio ocorreu uma redução da acidez gerada pelo ST; redução da mobilidade do P proveniente do ST; diminuição da absorção de P pelo arroz e diminuição do número de folhas senescentes.

Palavras chave: Eficiência de fertilizantes. Senescência foliar. Interação silício e fósforo.

4.2 ABSTRACT

An experiment in pots was conducted to evaluate the effect of the localized application of calcium hydro silicate applied with the planting fertilization in the soil fertilization zone and in the development of rice. To accomplish that, special pots were manufactured (Pot ZZ), which enabled radial sampling around the fertilizer application track, with metal cylinders, sampled up to 1cm; 1 to 1.5 cm, 1.5 to 2 cm and 2 to 3 cm of radius from the center of the fertilizer application zone. The application fertilizer in the rice was carried to simulate the field planting in line, with various NPK or PK dosages, with and without two doses of hydro silicate covering the super triple granules in the form of pellets. The rice plants were grown for 45 days, and then, phenological and nutritional parameters were evaluated. The localized application of calcium hydro silicate in the planting resulted in a decrease in acidity generated by the ST; a reduction in the mobility of P from ST; lowering of P absorption by rice, and diminished the number of senescent leaves.

Key words: Fertilizer efficiency. Leaf senescence. Interaction silicon and phosphorus.

4.3 INTRODUÇÃO

A adubação das culturas durante o plantio é realizada principalmente de forma localizada abaixo e ao lado da semente, a fim de disponibilizar imediatamente os nutrientes às raízes recém desenvolvidas e evitar maior contato do adubo com o solo. Essa prática otimiza principalmente a disponibilidade do fósforo, já que de modo geral em nossos solos, este nutriente é fortemente adsorvido e apresenta baixa mobilidade.

A otimização da eficiência da adubação fosfatada, principalmente em solos de regiões tropicais altamente intemperizados requer peculiar atenção, dados aos baixos índices de aproveitamento pelas culturas do fósforo proveniente da aplicação dos fertilizantes. Estas práticas visam à racionalização da exploração de fontes naturais não renováveis, que é em quase sua totalidade, a procedência dos adubos fosfatados.

Apesar do aproveitamento da adubação nitrogenada de plantio pelas culturas ser bem maior que o aproveitamento da adubação fosfatada, este nutriente apresenta-se muito dinâmico quanto a pequenas alterações do meio em que se encontra, podendo ser facilmente lixiviado ou no sentido oposto, sendo altamente volatilizado. Isso varia em função de sua forma molecular e das diferenças quanto à absorção preferencial pelas plantas.

Logo, a melhoria das condições na zona de aplicação do fertilizante, a fim de otimizar a absorção destes pelas plantas, é portanto uma forma de minimizar os impactos ambientais, econômicos e energéticos gerados pelo uso dos fertilizantes químicos e proporcionar assim maior sustentabilidade dos sistemas agrícolas.

O uso conjunto de superfosfato triplo usado comumente na agricultura, e de um resíduo sólido, contendo silicato de cálcio na adubação localizada de plantio, pode promover a minimização do impacto ambiental pela destinação segura deste resíduo, como também aumentar a eficiência da adubação fosfatada dada a presença de bases efetivas na composição que poderá minimizar a acidez gerada pelo superfosfato triplo e/ou pelo fornecimento de silício, que poderá competir com os mesmos sítios de adsorção do fósforo no solo.

A eficiência da adubação nitrogenada pode também ser aumentada considerando a aplicação localizada de material corretivo junto à adubação com uréia incorporada no plantio, promovendo o aumento do pH somente na zona de aplicação. Isso proporcionaria maior absorção de nitrogênio pela planta de arroz, pelo favorecimento na absorção de $N-NH_4^+$. A absorção de NH_4^+ é mais rápida, e, ao mesmo tempo controlaria o seu excesso que pode ser tóxico, pelo favorecimento na transformação do NH_4^+ em detrimento ao NO_3^- . Esta hipótese seria plausível, se considerarmos que, estando a uréia incorporada e com o restante da região fora da zona de aplicação, em nível de pH mais ácido, prevenindo a volatilização da NH_3 , pela retransformação em NH_4^+ .

Além disto, a aplicação deste material poderia promover maior absorção de cálcio e silício, uma vez que estes nutrientes fazem parte de sua composição, possibilitando assim um melhor desenvolvimento das culturas.

Portanto, com base nas hipóteses acima levantadas, o presente estudo tem por objetivo avaliar o efeito da aplicação localizada de hidrossilicato de cálcio com a adubação de plantio sobre atributos químicos do solo em torno da zona de adubação e no desenvolvimento do arroz cultivado em vaso.

4.4 REVISÃO DE LITERATURA

4.4.1 Efeitos dos Silicatos em Plantas Cultivadas

Se tratando dos silicatos, uma característica peculiar destes materiais seria o fornecimento de silício as plantas, que apesar de não ser considerado como um nutriente essencial, fisiologicamente tem sido referido por alguns autores como “quase essencial” (EPSTEIN & BLOOM, 2006), devido aos benefícios e otimizações produtivas que o mesmo promove às culturas. Dessa forma é possível a sua caracterização, assim como outros elementos, com classes de respostas das culturas aos teores disponíveis no solo.

A capacidade de absorção de Si é diferente até mesmo em plantas da mesma espécie, e de acordo com a concentração de SiO₂ encontrado na matéria seca, as plantas são classificadas como: a) acumuladoras (10 a 15% de SiO₂), como o arroz; b) intermediárias (1 a 3% de SiO₂), como cana-de-açúcar, milho, sorgo, trigo, cucurbitáceas e algumas dicotiledôneas e c) não acumuladoras (<1,0% de SiO₂), como o tomateiro e a maioria das dicotiledôneas (MORAES, 2004).

Os efeitos benéficos do silício estão em geral relacionados com as funções estruturais e a defesa das plantas, podendo afetar a produção vegetal por meio de várias ações indiretas, como melhorando a arquitetura das plantas (folhas mais eretas), e conseqüentemente diminuindo o auto sombreamento, reduzindo o acamamento; aumentando a rigidez estrutural dos tecidos; amenizando a toxidez de Fe, Mn, Al e Na; diminuindo a abertura dos estômatos e portanto a perda de água; diminuindo a incidência de patógenos; e aumentando a proteção contra herbívoros, incluindo os insetos fitófagos (KORNDORFER, 2006).

Desta maneira, as plantas podem facilmente ser mais beneficiadas pela aplicação de silicato em detrimento ao calcário, se aquele for utilizado como corretivo de acidez, desde que se mantenham como referência os teores de Ca e Mg entre os corretivos.

Respostas lineares maiores pela aplicação da escória de siderurgia em relação ao calcário, no perfilhamento da cana-de-açúcar (1^o e 2^o corte), foram obtidas em experimentos sob condições de vaso num Neossolo Quartzarênico (PRADO & FERNANDES, (2000a)¹⁵ citado por PRADO et al. (2003)) e em um Latossolo Vermelho distrófico (PRADO & FERNANDES, (2001a)¹⁶ citado por PRADO et al. (2003)).

Em condições de campo, em um Latossolo Vermelho-Amarelo alumínico, no 1^o e 2^o cortes (PRADO & FERNANDES, 2001a), 3^o e 4^o cortes (PRADO et al. 2003), também obtiveram respostas lineares maiores para o perfilhamento por metro linear pela aplicação da escória em relação ao calcário. Adverte-se que a maior dose de calcário (equivalente a 3,8 t ha⁻¹ de CaCO₃) causou efeito depressivo no perfilhamento, no número de colmos industrializáveis e na produção da cana-de-açúcar, fato não observado com o uso da escória de siderurgia. Concluiu-se neste estudo, que o maior perfilhamento e o número de colmos industrializáveis com a aplicação da escória de siderurgia, foram devidos à presença do silício, visto que este incrementa o número de brotos em cana-de-açúcar, embora esse evento não esteja totalmente esclarecido (PLUCKNETT, (1971)¹⁷, citado por PRADO et al. (2003)).

¹⁵ PRADO, R.M. & FERNANDES, F.M. Eficiência da escória de siderurgia em Areia Quartzosa na nutrição e na produção de matéria seca de cana-de-açúcar cultivada em vaso. STAB Açúcar, Álcool Subp., 18:36-39, 2000a.

¹⁶ PRADO, R.M. & FERNANDES, F.M. Eficiência da escória de siderurgia em Latossolo Vermelho na nutrição e na produção de matéria seca de cana-de-açúcar cultivada em vaso. STAB Açúcar, Álcool Subp., 19:26-29, 2001a.

¹⁷ PLUCKNETT, D.L. The use of soluble silicates in Hawaii agriculture. Univ. Queenl. Pap., 1:203-223, 1971.

Entretanto, KORNDORFER et al. (2000), em cultivo de cana-de-açúcar em um solo Podzólico Vermelho Amarelo, verificaram um decréscimo no número de perfilhos por metro linear com o aumento das doses de silício aplicadas, apesar da fonte de silício usada (termofosfato yoorin) ter apresentado formas de silício altamente solúveis. O fato do solo usado neste experimento conter originalmente altos teores de silício solúvel ($>17 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ em Ácido Acético 0,5M), contribuiu, segundo os autores, para não se verificar diferença nos teores de silício nas folhas da cana-de-açúcar, não permitindo, portanto, avaliar a interferência específica do silício no perfilhamento e na produtividade. Neste caso, não houve diferença entre as doses aplicadas, como observado nos trabalhos citados anteriormente. Naqueles, os solos cultivados enquadravam-se na classe dos Latossolos que apresentam um maior grau de intemperismo e conseqüentemente maior remoção de sílica do perfil do solo, quando comparado aos Argissolos. RAIJ & CAMARGO (1973) verificaram teores de Si extraível com CaCl_2 0,0025 M que variaram de 2,2 a $92,2 \text{ mg dm}^{-3}$ de SiO_2 e que os valores maiores foram encontrados nos solos com horizonte B textural, havendo certa relação com o grau de intemperismo.

AMARAL et al. (1994), estudaram, em dose equivalente de CaCO_3 , uma escória de siderurgia (alto forno) e dois calcários, concluindo que estes produtos promoveram aumentos e foram semelhantes na produção de matéria seca da alface (cultivar Babá de verão). PRADO et al. (2002), observaram aumentos significativos na produção de massa seca da alface (cultivar Regina) com as doses de escória aplicada, no entanto, os altos teores de Mn na parte aérea da alface, quando aplicada a escória promoveu uma menor resposta em relação à aplicação de calcário.

O uso de silicatos na cultura da alface, além de promover ganhos na produção, estaria relacionado a ganhos na qualidade, devido ao fornecimento de silício, como observado por LUZ et al. (2006), onde as plantas tratadas com silício apresentaram menor incidência da anomalia fisiológica queima dos bordos, em comparação as não tratadas, em sistema hidropônico. A queima dos bordos é um distúrbio fisiológico que está relacionado não somente à deficiência de cálcio, mas também a condições diversas de estresse hídrico, climático e nutricional (FONTES, 2003). Dessa forma o uso de silicato pode ser uma alternativa viável para a produção de alface, principalmente em locais que apresente com frequência este distúrbio e quando se leva em consideração as tendências de mercado por produtos com boa aparência.

Vários são os relatos na literatura sobre a influência do silício sobre um melhor desenvolvimento do arroz, sendo esta planta considerada como altamente acumuladora de silício, com uma concentração média na parte aérea de aproximadamente 4% do peso seco (HODSON et al., 2005). O rendimento de grãos das cultivares de arroz de sequeiro aumentou de forma linear com a fertilização silicatada e foi correlacionado positivamente com os teores de Si e Ca no solo (BARBOSA FILHO et al., 2001). Segundo VIDAL et al. (2003), a cultura do arroz apresentou acréscimos em sua produtividade de acordo com o aumento da disponibilidade de silício, que variou entre as fontes utilizadas. MAUAD et al. (2003b) não identificaram resposta de produtividade do arroz de terras altas em função do teor de silício disponível no solo, atribuindo isto à variedade utilizada, que apresenta baixa eficiência de absorção de silício.

No entanto, as respostas das culturas a disponibilidade de nutrientes no solo, dependem principalmente da fonte empregada e da cultura. Diferentes taxas de liberação de silício para o solo, entre quatro fontes avaliadas foram observadas por PEREIRA et al. (2003b), tendo obtido aumento no teor de silício absorvido pelas plantas de tomate de acordo com as diferentes fontes, porém esta maior absorção não influenciou na produtividade.

A escória de alto-forno proporcionou maior crescimento radicular em profundidade e melhor distribuição no perfil do solo e conseqüentemente maior produção de massa de

matéria seca da parte aérea e produtividade de grãos de arroz (CARVALHO-PUPATTO et al., 2004).

BERNI & PRABHU (2003), em experimento conduzido em dois anos consecutivos com cultivo de arroz irrigado, aplicando apenas no primeiro ano wollastonita, escória de alto forno e MB-4, não obtiveram resposta significativa do acúmulo de matéria seca em relação às fontes e doses aplicadas, porém, a severidade de Brusone diminuiu significativamente no primeiro e segundo ano, com o aumento das doses aplicadas de wollastonita e escória de alto forno, independente do tratamento de sementes com fungicidas. No segundo ano, o tratamento das sementes surtiu efeito quando se aplicou MB-4.

Na cultura do tomateiro, em solo eutrófico e com elevados teores naturais de silício solúvel, não se observou efeito da aplicação de $6 \text{ t} \cdot \text{ha}^{-1}$ de escórias e de $2,5 \text{ t} \cdot \text{ha}^{-1}$ de termofosfato sobre a produção do tomateiro, mesmo promovendo uma melhoria na acidez do solo e elevando os teores de silício no solo e na planta do tomateiro (PEREIRA et al. 2003b).

4.4.2 Interação entre Silicatos, Adubação Fosfatada e Nitrogenada

A disponibilidade de nutrientes por materiais a base de silicato de cálcio para as plantas está principalmente relacionada ao cálcio e ao silício, seus componentes principais. Tratando-se de materiais passíveis de deposição nos solos, produtos a base de silicato de cálcio podem atuar como neutralizante da acidez do solo devido à presença da base silicato, a qual possui ação efetiva sobre a acidez do solo (ALCARDE, 1992).

Fertilizantes solúveis como o Superfosfato Triplo, que é formado principalmente por fosfato de monocálcio monoidratado $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ apresentam uma rápida liberação do fósforo para a solução do solo. A adição de superfosfato triplo ao solo promove uma redução do pH (MOREIRA et al., 2002). De acordo com LYNDSEY (1979), a solução que emerge do grânulo tem pH de 1,0 a 1,5 e concentração de 4,0 a 4,5 M de P e 1,4 M de Ca. Esta solução pode desestabilizar minerais de argila adjacentes, colocando íons Fe e Al disponíveis para reagirem com íons fosfatos, formando precipitados.

O raio de deslocamento do P proveniente do grânulo do adubo é muito curto. Segundo LOMBI et al. (2004), em estudo com três solos alcalinos com pH em água de 8,1; 8,6 e 8,7, esse deslocamento variou (para 77 a 98% do total de P adicionado pelo ST) apenas até 13,5 mm do ponto de aplicação do fertilizante. O pH foi reduzido de 0,49 a 0,88 unidades, apenas num raio até 7,5 mm. Esses autores citam o trabalho de SAMPLE et al. (1979),¹⁸ que em solos onde o pH inicial era 6,0 houve redução de cerca de 2,0 unidades de pH na proximidade de aplicação do fertilizante. Já ISENSEE & WALSH (1971) observaram que a uma distância de 9,5 a 25 mm do ponto de aplicação do fertilizante, em um solo com pH inicial em KCl de 6,1 houve uma redução de 0,5 a 0,9 unidades de pH, quando se aplicou respectivamente 22,4 e 67,2 $\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ de fosfato monocálcio. Estes autores atribuíram ao fato da redução no pH não ter sido muito pronunciada devido à distância amostrada e citam que de acordo com KUSSOW (1966),¹⁹ o maior impacto da aplicação de fosfato monocálcio ocorre até 10mm do fertilizante.

Cabe ressaltar que estes estudos anteriormente citados foram estabelecidos em solos com condições iniciais de pH elevado e com baixo grau de intemperismo, podendo em solos ácidos com valores de pH originais baixos, apresentarem impacto muito maior sobre o pH pela aplicação de ST.

Na solução do solo sob condições ácidas, predomina a espécie iônica H_2PO_4^- até pH 3,0 (MALAVOLTA, 1976), que nestas condições pode formar complexos estáveis

¹⁸ Sample E C, Khasawneh F E and Hashimoto I 1979 Reactions of ammonium ortho- and polyphosphate fertilizers in soil: III. Effect of associated cations. Soil. Sci. Soc. Am J. 43: 58–65.

¹⁹ KUSSOW, W. R., Thesis, University of Wisconsin. 1966.

principalmente com óxidos/hidróxidos de Fe e Al hidratados e/ou com Fe, Al e Mn em solução quanto mais baixo for o pH. Contudo, sob condições de elevado pH e alta concentração de Ca ocorre a formação de fosfato de cálcio de baixa solubilidade, tornando o P também indisponível para as plantas nestas condições (MENGEL, 1997).

A adsorção do fósforo por óxidos/hidróxidos de Fe e Al, nas condições tropicais, é tida como o principal fator para a baixa eficiência da adubação fosfatada. Assim, práticas que minimizem a adsorção do fosfato no solo podem contribuir para uma maior eficiência da adubação fosfatada, como a adição de silicato ao solo.

Isso se deve ao fato de materiais a base de silicato elevarem o pH do solo, neutralizando os sítios de adsorção de fosfato e ao mesmo tempo deslocando os íons fosfatos já adsorvidos pela ação de hidroxilas durante a dissociação dos silicatos.

A ação dos íons silicatos na competição com os íons fosfatos pelos mesmos sítios de adsorção, em condições de acidez, é baixa devido ao alto pKa1 do ácido silícico (MEURER, 2006), espécie esta, predominante na solução do solo a pH<9. No entanto, segundo LEITE (1997), a adsorção do Si em pH bem abaixo do pKa1 do ácido silícico, deve-se ao fato de a energia de adsorção dos óxidos ser suficientemente elevada a ponto de dissociar o ácido. Além disso, de acordo com BARROW (1985),²⁰ citado por LEITE (1997), a magnitude da adsorção é diretamente proporcional à adsorção máxima, à energia de ligação e à atividade do ânion em solução.

Desta maneira, tomando-se como base principalmente a atividade do ânion em solução e a dissociação do ácido silícico a valores de pH mais baixos, pode-se justificar a eficiência do Si em competir com P pelos mesmos sítios de adsorção, como os dados obtidos por OLIVEIRA (1984), em que a aplicação de Si foi capaz de deslocar o fósforo anteriormente adsorvido pelo solo, para a solução.

Outros trabalhos têm obtido em condições tropicais e de pH ácido, efeitos positivos da aplicação de silicato no melhor aproveitamento de fósforo pelas plantas. Maiores produções de colmos de cana-de-açúcar em solo corrigido com uma escória de siderurgia, quando comparado com solo corrigido com calcário, foram atribuídas por PRADO & FERNANDES (2001), ao fato de maior disponibilidade de fósforo para as plantas de cana, devido ao efeito linear da escória de siderurgia no fósforo disponível no solo, em contraste com a ausência de relação quando se aplicou calcário. Os autores sugerem que o efeito deve-se principalmente ao fato do silicato saturar os sítios de adsorção de fósforo, e não ao efeito de aumento do pH.

Segundo BALDEON (1995), em doses mais elevadas de aplicação de P (100 e 200 mg kg⁻¹), em uma Terra Roxa Estruturada, a adição do termofosfato que apresenta silicato em sua composição não apresentou diferença da aplicação conjunta de superfosfato triplo (ST) mais calcário a fim de corrigido o pH do solo, quanto a disponibilidade de fósforo. No entanto foi superior ao ST quando o calcário não foi aplicado de forma a corrigir o pH do solo. Os autores atribuíram ao efeito da elevação do pH, um fator importante para uma maior disponibilidade de P. Porém, quando os fertilizantes foram aplicados em doses menores de fósforo (50 mg kg⁻¹), a adição de termofosfato proporcionou uma maior produção de matéria seca da parte aérea do arroz, e, também da quantidade de fósforo acumulada, atribuindo a isto, o efeito do silicato no aumento da disponibilidade de fósforo, já que os valores de P-resina extraídos do solo também foram maiores quando se aplicou o termofosfato, mesmo quando o pH foi corrigido com calcário.

A Uréia quando aplicada no solo, passa por hidrólise enzimática (urease) liberando nitrogênio na forma amoniacal (NH₄⁺), que pode prontamente ser absorvido pelas plantas ou ser absorvido após ser convertido em nitrato (NO₃⁻). Segundo EPSTEIN & BLOOM (2006) a absorção de nitrogênio pelas plantas é maior na forma de nitrato em função de sua

²⁰ BARROW, N.J. Reaction of anions and cations with variable-charge soils. Adv. Agron., Orlando, v.38, p-183-230, 1985.

disponibilidade no solo ser bem maior que a de amônio. Estes autores também observam que sob mesmas condições de disponibilidade de amônio e nitrato, as espécies vegetais respondem diferentemente à absorção destas formas.

Segundo SOUZA & FERNANDES (2006), a absorção de NH_4^+ pelas plantas de arroz é favorecida por pH mais básico, enquanto a absorção de NO_3^- é favorecida por pH mais ácido, mas quando em concentrações equimolares na solução do solo, mesmo em pH 4,0 as plantas absorvem de 5 a 10 vezes mais N como NH_4^+ do que como NO_3^- .

A planta de arroz absorve NH_4^+ mais rapidamente à medida que o pH da solução nutritiva aumenta, situando-se o pH ótimo em torno de 8,5, já para NO_3^- foi observada absorção mais rápida à medida que o pH diminuía, situando-se o ótimo em torno de 4,0. Para qualquer dos níveis intermediários entre esses dois valores de pH, no entanto, a absorção de NH_4^+ pelas plantas foi sempre maior que a de NO_3^- (FRIED et al., 1965;²¹ citado por SOUZA & FERNANDES, 2006). No entanto, a nutrição exclusiva das plantas com NH_4^+ , via sistema radicular, pode afetar negativamente o metabolismo vegetal, quando comparada às plantas sob nutrição nítrica ou sob combinação de NH_4^+ e NO_3^- , devido à toxidez deste quando não assimilado ao esqueleto de carbono, enquanto o nitrato pode ser armazenado no vacúolo quando não for assimilado pela célula (SOUZA & FERNANDES, 2006).

Quando analisamos a dinâmica de amônio e nitrato no solo, tem-se uma relação inversa à eficiência de absorção de N na forma de amônio. Segundo CANTARELLA, (2007), vários autores encontraram relação favorável a nitrificação com o aumento do pH do solo. Portanto, quando se eleva o pH para favorecer a absorção de NH_4^+ sua disponibilidade é diminuída em função de favorecer também a transformação deste em NO_3^- . Além disto, aumentando o pH tem-se um favorecimento da evolução de NH_3 , a partir do NH_4^+ , podendo então o nitrogênio ser perdido por volatilização. De acordo com CANTARELLA (2007), a aplicação de uréia a uma profundidade de 5 a 10 cm de profundidade é suficiente para controlar as perdas de NH_3 .

²¹ FRIED, M.; ZSOLDOS, F.; VOSE, P.B.; SHATOKLIN, L.L. Characterising the NO_3^- and NH_4^+ uptake process of rice roots by use of ^{15}N labeled NH_4NO_3 . *Plant Physiology*, 18:313-320, 1965.

4.5 MATERIAL E MÉTODOS

Foi conduzido um experimento em casa de vegetação, em caixas de madeira, confeccionadas especialmente para esta finalidade, cultivando-se plantas de arroz adubadas localizadamente, simulando um plantio em linhas no campo, tendo sido aplicadas duas doses de hidrossilicato (0,5 e 2 vezes a dose de ST), combinadas com NPK ou PK e uma testemunha, o que resultou em 7 tratamentos (testemunha, NPK, NPKSi0,5, NPKSi2,0, PK, PKSi0,5 e PKSi2,0), com 3 repetições.

4.5.1 Curva de Neutralização da Acidez do ST pelo HSPó

Foi estudada, em laboratório, uma curva de neutralização da acidez gerada pelo superfosfato triplo (ST), com a adição do hidrossilicato de cálcio em pó (HSPó). O HSPó é um resíduo proveniente de blocos de isolamento térmico usados na Refinaria Duque de Caxias – REDUC. O objetivo deste ensaio foi de auxiliar na decisão das doses a serem testadas no solo, junto à adubação de plantio.

Para estabelecer a quantidade de ST para a construção da curva de neutralização, partiu-se do princípio de uma dose de aplicação de 84 kg de P_2O_5 por hectare, como indicado por ALMEIDA et al. (1988), para a cultura do arroz de sequeiro. Para a distribuição do ST tomou-se como princípio a aplicação em linha considerando um espaçamento de 0,5 m entre linhas, ou seja, uma distribuição em 20.000 m lineares por hectare, considerando o teor de P_2O_5 solúvel em água no ST, para a estimativa da quantidade a ser aplicada.

A determinação do P_2O_5 solúvel em água e total no ST foi feita como descrita por BRASIL (2007). Obteve-se um teor médio, em três repetições, de 36,8 % e 47,5% de P_2O_5 solúvel em água e total, respectivamente. Assim, a dose de aplicação de ST por hectare foi de 228 kg ou 11,41g por metro linear.

Para simular teoricamente o efeito do ST sobre o pH do solo na zona de aplicação, estimou-se a quantidade de ST contida em um volume de 10 cm³ de solo (que representa o volume usual de solo em uma análise de rotina para pH) se o solo fosse amostrado apenas em uma faixa de raio aproximadamente de 1 cm de solo ao redor dos grânulos de fertilizante aplicado, ou seja, uma circunferência de 2 cm de diâmetro. Logo, para atingir os 10 cm³ de solo, necessários para a análise de terra, deve-se formar um cilindro de 3,18 cm de comprimento por 2 cm de diâmetro. Portanto a quantidade de ST contida neste volume de solo foi estabelecida pela quantidade de ST distribuída em 3,18 cm, correspondendo a 0,363 g de ST.

Após estimada a quantidade de ST que estaria distribuída num cilindro de 10 cm³ com raio de 2 cm de solo ao redor dos grânulos de fertilizante, juntou-se a estas quantidades crescentes de HSPó (passado em peneira ABNT 70), nas proporções de 0; 0,125; 0,25; 0,375; 0,5; 0,75; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0 vezes em relação à massa de ST. Adicionou-se então 25ml de água destilada e o pH da solução devidamente homogeneizada foi determinado após 1, 16 e 24 horas. A cada leitura de pH, a solução era agitada.

Os 25 ml de água foram tidos como sendo o volume a ser adicionado na determinação do pH em água (proporção de 1:2,5 - solo:água; EMBRAPA, 1997).

A partir dos dados obtidos pela curva de neutralização de acidez gerada pelo ST com o HSPó, foram estabelecidas as doses de HSPó necessárias para atingir valores de pH próximo a 4,5 e 6,5. Estas doses corresponderam a 0,5 e 2,0 vezes a massa de ST (item 4.6.1). As referidas doses foram então adicionadas, junto aos fertilizantes, na linha de plantio.

Após esta primeira etapa, o HSPó foi aplicado nas doses anteriormente estabelecidas, revestindo os grânulos de ST em forma de pélete ao redor de grânulos do ST.

4.5.2 Coleta do Substrato, Preparo e Análise

Foram coletadas amostras de solo em profundidade de 0 a 20 cm num PLANOSSOLO localizado no município de Seropédica-RJ. As amostras foram passadas em peneira de 3mm e homogeneizadas, em seguida foram coletadas 10 sub-amostras, nas quais foi determinado o pH em água, bases trocáveis (Ca^{2+} , Mg^{2+}), acidez trocável (Al^{3+}) e potencial (H+Al), e a granulometria, como descrito por EMBRAPA (1997). O P assimilável (resina) foi determinado como descrito por RAIJ et al. (1987), e o Si solúvel em água de acordo com KORNDORFER et al. (1999). O método proposto para o Si solúvel foi adaptado, sendo na rotina acrescida uma centrifugação da solução após filtrada, a 5000 rpm por 5 min a fim de melhor promover a decantação da argila em suspensão. Após a centrifugação a solução foi mantida em repouso por 12 horas antes da retirada da alíquota para a análise, como preconiza o método. Os resultados da análise do solo são apresentados na Tabela 29, e de acordo com ALMEIDA et al. (1988), este solo pode ser classificado como de baixa fertilidade.

Tabela 29: Características químicas e físicas do PLANOSSOLO coletado para o experimento.

Ca	Mg	K	H+Al	Al	Sb	T	V	m	Si	P	K
----- cmol _c . dm ⁻³ -----							---- % ----	----- mg . dm ⁻³ -----			
0,78	0,53	0,08	1,12	0,15	1,32	2,48	56	7	7,0	2,5	30
pH _{água}		MO		Areia		Silte		Argila			
1:2,5		---- dag . kg ⁻¹ ----		----- g . kg ⁻¹ -----							
5,46		1,75		830		40		130			

4.5.3 Vaso Coletor da Zona de Aplicação de Fertilizante (Vaso ZZ)

O substrato foi acondicionado em Vaso Coletor da Zona de Aplicação de Fertilizante (Figura 35; Vaso ZZ²²), confeccionados especialmente para este experimento. O volume total é de 3,0 L (16 cm comprimento x 10 cm largura x 19 cm profundidade), onde foi acondicionado 2,7 L do solo por meio de pesagem da massa, considerando a densidade do solo como 1,0 kg dm⁻³.

Os vasos foram feitos de madeira e possuíam as extremidades no sentido do comprimento perfuradas, com circunferência de 6 cm de diâmetro de forma que o centro da circunferência coincidissem com a profundidade de aplicação da linha de adubação, o que correspondeu a 9cm do topo do vaso e a 7 cm da superfície do solo. Esses orifícios, na ocasião do plantio, eram fechados com as próprias rolhas de madeira que foram retiradas no momento em que as laterais foram perfuradas. Um sistema de travas nos dois lados das aberturas foram utilizadas para afixar as rolhas durante o período experimental. Isso permitiu, quando desejado, observar o desenvolvimento do sistema radicular ou da disposição do fertilizante com a retirada das rolhas, desde que o solo estivesse úmido.

Para a coleta da zona de aplicação do fertilizante, retiravam-se as rolhas de ambas as extremidades e acrescentavam-se outras (cilindros de coleta) de mesmo diâmetro, mas com orifícios centrais, que correspondiam ao diâmetro da zona de coleta em torno da linha de aplicação do fertilizante.

²² O vaso recebeu este nome pois foi desenvolvido por ZOFFOLI & ZOFFOLI (2008).

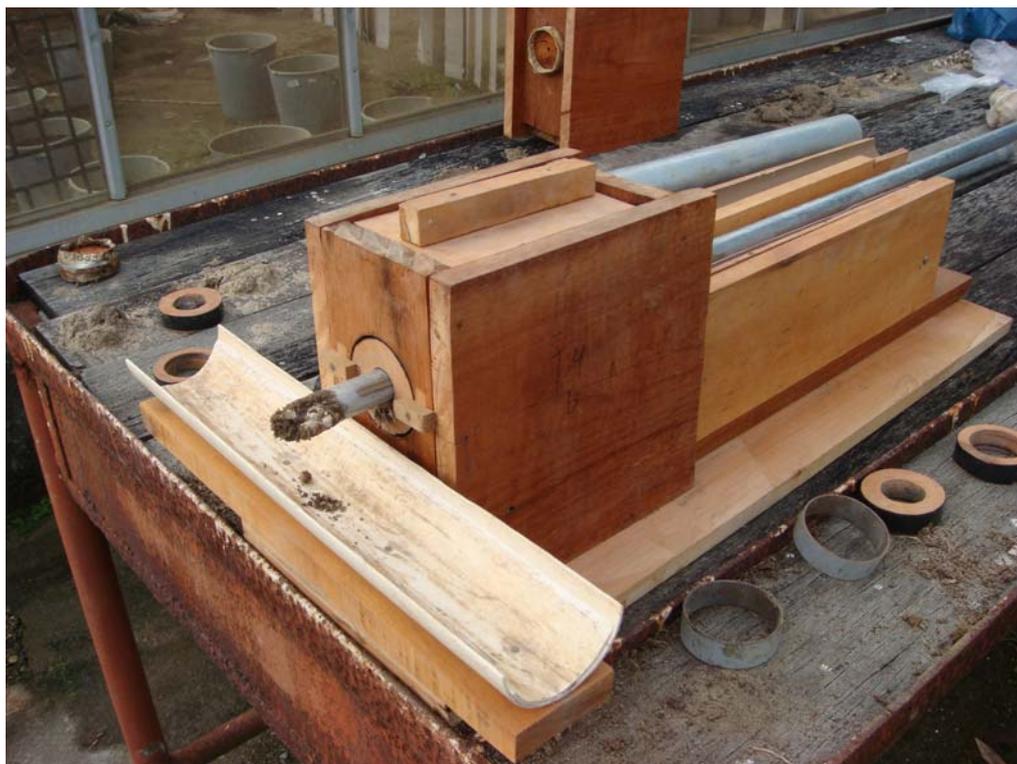


Figura 35: Vaso ZZ, desenvolvido para coleta localizada de solo na zona de aplicação do fertilizante.

Após a disposição dos cilindros de coleta, era inserida no solo uma tubulação metálica de parede fina com uma extremidade cortante, permanecendo esta tubulação apoiada em uma plataforma guia a fim de evitar deslocamento da tubulação durante o percurso até atingir a outra extremidade do vaso. Após a inserção da primeira tubulação (menor diâmetro) era inserida outra de diâmetro superior, sem ser retirada a anterior, de forma que a tubulação de maior diâmetro encobria a de menor diâmetro.

A plataforma guia era encaixada junto ao Vaso ZZ, por meio de apoio na base e nas laterais do vaso, que possui um prolongamento em um de seus lados, possibilitando assim promover um maior friccionamento dos tubos metálicos, sem comprometer os diâmetros de coleta ao redor da linha de aplicação do adubo.

O Vaso ZZ possui ainda uma tampa móvel, de 2 cm de espessura, que auxiliou no momento da coleta, evitando que com a inserção dos tubos ocorresse a suspensão do substrato do vaso.

As tubulações utilizadas neste experimento apresentavam diâmetro de 2, 3, 4 e 6 cm, correspondente então a 4 cilindros de coleta que receberam, de dentro para fora, a designação de C1, C2, C3 e C4.

4.5.4 Condições de Cultivo, Coleta e Determinações

Foram cultivadas plantas de arroz da cultivar IAC 202, por um período de 45 dias após o plantio, em casa de vegetação.

Os tratamentos corresponderam a diferentes adubações na ocasião do plantio além de uma testemunha sem aplicação de adubo. Foi feita uma adubação convertida para 16cm linear a partir da quantidade recomendada para 20000 m lineares / ha. Esta referência foi baseada em um espaçamento de 50cm entre linhas. Os nutrientes foram adicionados na forma de Uréia, ST revestido ou não com HSPó e Cloreto de Potássio, em quantidades fixas de P e K em todos os tratamentos (considerando uma dose de 84 kg de P_2O_5 e 48 kg de K_2O / ha). Nos

tratamentos que continham N, este foi aplicado com base na dose 24 kg de N / ha, também distribuído em 20000m lineares.

O revestimento do ST com HSPó foi feito como descrito no item 4.5.1, em doses definidas pelas curvas de neutralização (item 4.6.1), para atingir pH 4,5 e 6,5. Esta dose (HSPó) correspondeu a 0,5 e 2,0 vezes a quantidade de ST em massa.

Portanto, a combinação destas adubações corresponderam a sete tratamentos, sendo uma testemunha sem aplicação de adubo (Test); uma adubação NPK (NPK); uma adubação NPK com ST revestido na dose 0,5 vezes com HSPó (NPKSi 0,5); uma adubação NPK com ST revestido na dose 2,0 vezes com HSPó (NPKSi 2,0); uma adubação PK (PK); uma adubação PK com ST revestido na dose 0,5 vezes com HSPó (PKSi 0,5); uma adubação PK com ST revestido na dose 2,0 vezes com HSPó (PKSi 2,0).

Os adubos foram aplicados de forma localizada em linha, a uma profundidade de 5cm abaixo das sementes, ou seja, a 7cm da superfície. A distribuição do adubo foi feita em linha no centro do vaso ZZ, após completado o volume com solo até a marca central na rolha de madeira que tampa o orifício lateral dos vasos.

As sementes de arroz foram dispostas em linha na mesma posição, e acima da linha de adubo, em número de 16 sementes por vaso, e cobertas com uma camada de 2 cm de solo. Aos 10 dias após o plantio foi feito um desbaste deixando apenas quatro plantas por vaso.

No momento do plantio adicionou-se ao solo água suficiente para atingir 70% da capacidade de campo (determinada por diferença de peso do solo seco e solo úmido em equilíbrio após percolação de um excesso de água aplicado) e posteriormente as plantas foram irrigadas duas vezes ao dia, igualmente para todos os vasos, de modo a manter o solo em boas condições de umidade e evitando-se a percolação.

As condições ambientais foram controladas automaticamente, de forma que a temperatura média foi de $30\pm 5^{\circ}\text{C}$ e da umidade relativa do ar de $70\pm 20\%$.

Aos 45 dias após o plantio, em momento anterior à coleta, foi determinado o teor de clorofila com aparelho ClorofiLOG FALKER® modelo CFL 1030. A leitura foi feita no período da manhã, em todas as quatro plantas de cada vaso, tomando-se a última folha completamente aberta do perfilho mais desenvolvido de cada planta. A leitura foi repetida três vezes na mesma folha, em sua região central. Considerou-se para cada tratamento, para fins de análise estatística, o valor médio das quatro plantas de cada vaso e das três leituras em cada planta.

Em seguida foi então coletado e contado o número de folhas senescentes (NFSEN). Foi considerada folha senescente aquelas que apresentavam o limbo foliar completamente seco. Após a retirada das folhas senescentes foi coletada o restante da parte aérea, e feita a contagem do número de perfilhos (NPERF) e o número de folhas verdes (NFVER). Com a soma do NFSEN com o NFVER, obteve-se o número de folhas total (NFTOT).

As folhas senescentes e o restante da parte aérea foram acondicionadas e dispostas separadamente, em estufa de circulação forçada, até atingirem peso constante, compondo então a matéria seca senescente (MSSEN) e a matéria seca verde (MSVER) respectivamente. Após secas e pesadas, juntou-se a MSSEN com a MSVER compondo-se a matéria seca da parte aérea (MSPA).

Após a coleta da parte aérea, foram coletados os cilindros de solo com os diferentes diâmetros da zona de aplicação do fertilizante, como descrito no item 4.5.3. As raízes foram separadas do solo de cada cilindro por peneiramento e catação, sendo posteriormente lavadas em água corrente para retirar o excesso de solo. Em seguida as raízes foram lavadas em água destilada. Após a limpeza, as raízes foram dispostas em estufa de circulação forçada até atingirem peso constante, constituindo-se assim a matéria seca de raízes correspondente a cada cilindro (C1, C2, C3 e C4). O restante do solo, após a retirada dos cilindros coletores, foi peneirado e separado do restante das raízes, seguindo a limpeza e secagem destas. Após secas

e pesadas, a soma da massa de todas as divisões das raízes nos diferentes cilindros e fora deles constituiu a matéria seca de raízes (MSRA).

Na matéria seca da parte aérea foram determinados os teores de N, P e Ca, de acordo com TEDESCO et al. (1995). O teor de silício foi determinado pelo método desenvolvido por ELLIOTT & SNYDER (1991) com as adaptações propostas por PEREIRA et al. (2003a), aonde o material vegetal antes de ir para a autoclave, deve passar meia hora em banho maria.

As amostras de solo de cada cilindro, após separação das raízes, foram secas e peneiradas para a obtenção de TFSA. Nestas amostras de solo foram determinados o P assimilável por extração com resina como descrito por RAIJ et al. (1987). O pH em água foi determinado na proporção de 1:2,5 como descrito por EMBRAPA (1997). Em seguida à determinação do pH, completou-se o volume de água para 100 ml, e o Si solúvel em água foi então determinado de acordo com KORNDORFER et al. (1999), com as modificações sugeridas (ver item 4.5.2).

4.5.5 Análise Estatística dos Dados

As parcelas, num total de 21 unidades experimentais, foram constituídas de sete tratamentos com três repetições, sendo, uma testemunha sem adubação, com adubação NPK, NPKSi 0,5; NPKSi 2,0; PK; PKSi 0,5 e PKSi 2,0.

O experimento foi disposto de forma inteiramente casualizado e os dados obtidos foram analisados estatisticamente pelo programa SAEG 5.0, sendo aplicado o teste de Duncan a 5% para comparação das médias com diferenças significativas pelo teste F na análise de variância.

4.6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.6.1 Neutralização da Acidez Gerada pelo Super Fosfato Triplo com a Aplicação de Hidrossilicato

Pela Figura 36, observa-se que para a mistura de ST com água, ocorre uma redução do pH da solução, o que segundo FASSBENDER (1987), é devido à formação de ácido fosfórico pela dissolução do fosfato monocálcico contido no ST.

Quando adiciona-se o HSPó, o pH da solução aumenta, em função da dose aplicada. Após uma hora de equilíbrio da solução, ocorre pouca variação no pH em função da dose, quando este atinge valor próximo a 4,5. O pH aumenta pronunciadamente com o passar do tempo, a partir da dose correspondente à relação de massa HSPó:ST (1:1). O tratamento onde não se aplicou HSPó, ou nos casos de baixas quantidades, não houve alteração no pH em função do tempo de reação. Isso indica uma rápida velocidade de reação pelo ST. O HSPó tem uma rápida reação quando tem-se alta acidez no meio e uma reação mais lenta a medida em que o pH do meio aumenta, quando então a dissolução do HSPó passa a ser uma função apenas de sua solubilidade.

Considerado o exposto, a camada de HSPó ao redor do ST poderá atuar como uma barreira protetora de maneira física, evitando o contato direto do grânulo com os colóides do solo, e química, evitando a acidez excessiva gerada pelo ST, que de acordo LYNDSEY (1979), poderia ser tão forte a ponto de promover a solubilização de Fe e Al ao seu redor, os quais poderiam precipitar o fósforo em solução e também pelo fornecimento silício que competiria com o fósforo pelos mesmos sítios de adsorção no solo.

No entanto, altas doses de aplicação do HSPó poderiam levar a uma menor disponibilidade de fósforo para as plantas, devido à precipitação de formas de fosfato de cálcio, que segundo NOVAIS et al. (2007), apresentam baixa solubilidade em pH neutro a alcalino.

Assim, estabeleceram-se dois níveis de aplicação de HSPó. Um primeiro que neutralizaria a maior parte da ação ácida do ST, e que garantiria a não formação preferencial de fosfato de cálcio. O outro nível supostamente, foi o que neutralizaria quase que totalmente a acidez gerada pelo ST, e favoreceria a formação de fosfato de cálcio, mas a níveis de pH não muito elevado, de maneira que as formas geradas ainda apresentem considerável solubilidade.

Portanto, considerou-se a dose de 0,5 da relação de massa HSPó:ST para atender o primeiro nível, onde o pH da solução manteve-se próximo a 4,5, e a dose de 2,0 da relação de massa HSPó:ST, para atender o segundo nível, onde o pH manteve-se próximo a 6,5.

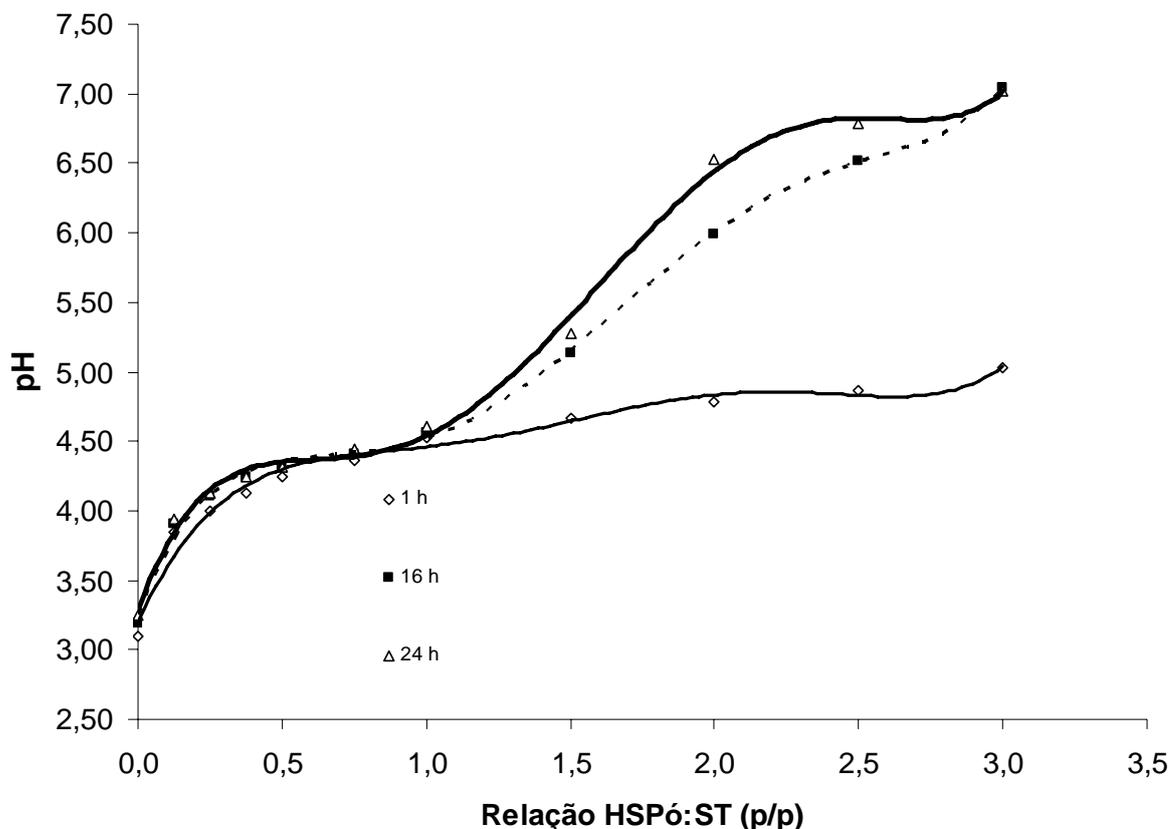


Figura 36: Curva de neutralização da acidez gerada pelo ST com a aplicação de HSPó, determinada em água.

4.6.2 Efeito no Solo na Zona de Aplicação do Adubo

Com a coleta do solo a diferentes distâncias radiais da linha de aplicação da adubação de plantio, pode-se verificar o efeito das diferentes adubações na variação espacial do pH, do fósforo assimilável, do silício solúvel em água e na produção de matéria seca das raízes (Tabela 30).

O pH das regiões amostradas apresentou um gradiente decrescente a partir do centro de aplicação dos fertilizantes somente nos seguintes tratamentos: a) quando foi aplicado o ST revestido com HSPó, tanto no tratamento com NPK quanto com PK, para a dose de HSPó de 2:1 (HSPó:ST); e, b) no tratamento com PK quando a dose de HSPó foi de 0,5:1 (HSPó:ST). Isso pode ser devido a ação alcalina que o HSPó apresenta, como verificado no item 4.6.1. Mesmo na menor dose de aplicação, o HSPó pode neutralizar a acidez gerada pelo ST aumentando o pH acima do nível da testemunha no cilindro central (junto a região de aplicação dos fertilizantes). No tratamento onde houve a aplicação da uréia, a menor dose de HSPó não foi suficiente para aumentar o pH, mesmo no cilindro central. Um aumento do pH no cilindro central ocorreu para a aplicação desta dose (0,5:1) quando a uréia não foi incluída, indicando um efeito acidificante, além do ST, também pela aplicação da uréia.

A uréia, no período inicial de sua hidrólise, tem ação alcalinizante, devido ao consumo de prótons H^+ da solução. Com o passar do tempo o NH_4^+ formado pela hidrólise da uréia, sofre nitrificação, liberando prótons para a solução (CANTARELLA 2007), o que justifica o efeito acidificante da uréia observado neste experimento, tendo em vista que o solo foi

amostrado 45 dias após a aplicação dos fertilizantes, tempo suficiente para que essas reações ocorram.

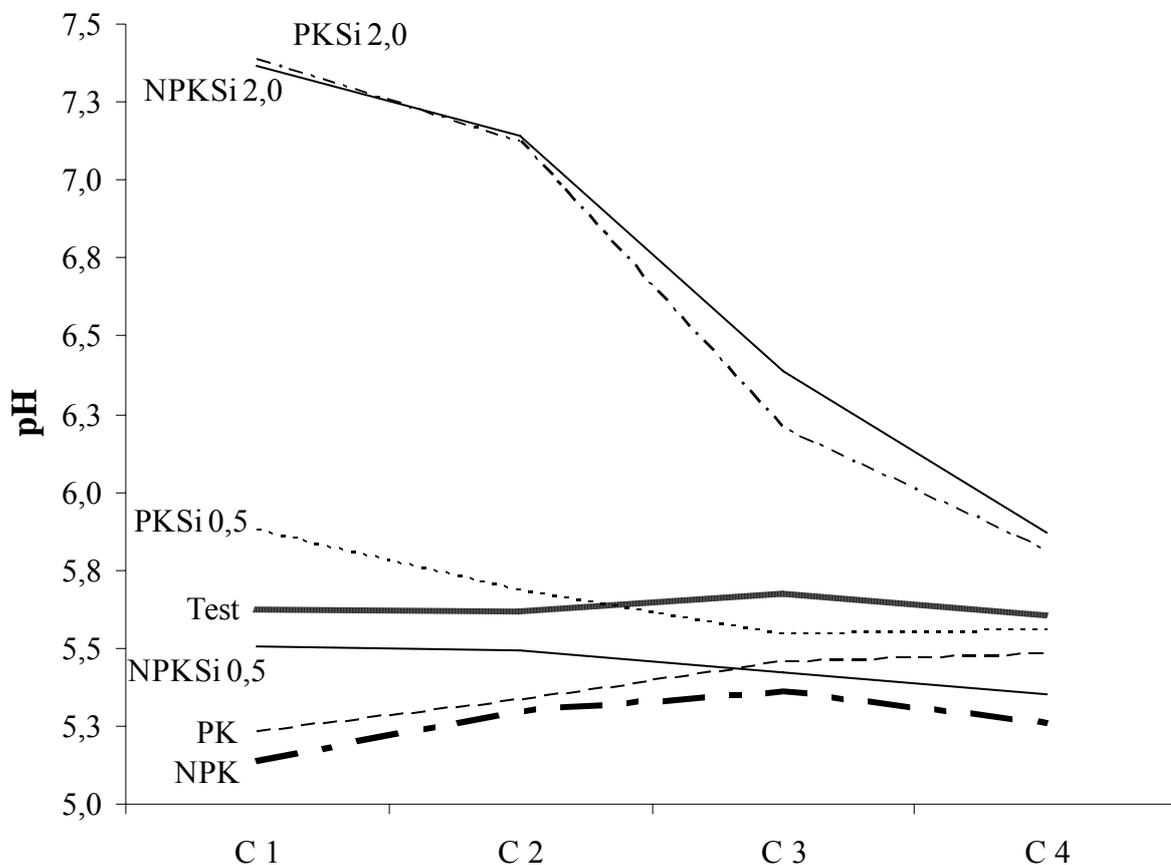


Figura 37: Efeito das diferentes adubações de plantio no pH do solo em função da distância da zona de aplicação do fertilizante. C 1= cilindro central com 1 cm de raio; C 2 = cilindro de coleta entre 1cm e 1,5 cm de raio; C 3 = cilindro de coleta entre 1,5 cm e 2 cm de raio; C 4 = cilindro de coleta entre 2 cm e 3 cm de raio.

Nos demais tratamentos não houve alteração do pH nos diferentes cilindros amostrados, a partir do centro de aplicação dos fertilizantes. Como nos tratamentos sem aplicação do HSPó, o pH do solo apresentou-se sempre abaixo do solo testemunha e não houve alteração em função da distância do centro de aplicação dos fertilizantes (Figura 37), pode-se inferir, que com a aplicação de PK e principalmente NPK, ocorre uma ação acidificante do solo por estes fertilizantes em no mínimo até 3 cm de raio a partir do centro de aplicação dos fertilizantes.

Quando avaliado o efeito das adubações em cada cilindro (Tabela 30), percebe-se que na região central, a 1 cm de raio a partir do centro de aplicação dos fertilizantes, um decréscimo de 0,5 e 0,4 unidades no pH em relação à testemunha, quando aplicados NPK e PK respectivamente, e um acréscimo de 1,76 e 1,74 unidades em relação à testemunha quando aplicados PKSi 2,0 e NPKSi 2,0 respectivamente. Os efeitos destes tratamentos chegam a elevar o pH a níveis acima da neutralidade até mesmo no segundo cilindro. Este acréscimo pronunciado no pH não era esperado, quando analisada a curva de neutralização estabelecida no item 4.6.1, indicando uma subestimação no efeito alcalinizante do HSPó no tempo de reação estabelecido pela curva.

Em estudo com solos alcalinos, LOMBI et al. (2004) verificaram em laboratório, em solo incubado com grânulos individuais de ST em placa de petri, redução de 0,49 a 0,88 unidades no pH apenas num raio até 7,5mm. Esses autores citam o trabalho de SAMPLE et al. (1979),²³ que em solos onde o pH inicial era 6,0 houve redução de cerca de 2,0 unidades de pH na proximidade de aplicação do fertilizante. Já segundo ISENSEE & WALSH (1971), a uma distância de 9,5 a 25 mm do ponto de aplicação do fertilizante em um solo com pH inicial em KCl de 6,1, houve uma redução de 0,5 a 0,9 unidades de pH quando se aplicou respectivamente 22,4 e 67,2 kg ha⁻¹ de fosfato monocalcico. Estes autores atribuem ao fato da redução no pH não ter sido muito pronunciada devido a distancia amostrada, e citam que de acordo com KUSSOW (1966),²⁴ o maior impacto da aplicação de fosfato monocalcico é até 10mm do fertilizante.

Segundo LINDSAY et al. (1962), o pH de uma solução saturada a partir de fosfato monocalcico é de 1,48. Tomando-se 150ml desta solução e agitando com 300g de solo seco ao ar e posteriormente separando a solução em suspensão e filtrando, observou-se que o pH da solução filtrada era de 1,76; 1,82 e 2,11 quando agitada com um solo de textura arenosa de pH inicial 4,9, por 15 min, 3 horas e 3 dias respectivamente, Para um solo calcário de textura média de pH inicial de 8,3, o pH da solução filtrada foi de 1,93; 2,02 e 2,39 para 15 min, 3 horas e 3 dias de agitação respectivamente. Foi verificado também que a concentração de Al nesta solução aumentou. O teor de Fe aumentou e posteriormente diminuiu e o teor de P diminuiu com o tempo de agitação da solução com o solo.

Pelos dados obtidos neste trabalho, e os abordados pela literatura (LOMBI et al., 2004; ISENSEE & WALSH, 1971), verifica-se que o efeito acidificante do ST, mesmo a pequenas distâncias, como a 1cm dos grânulos, é bastante reprimido quando os grânulos são dispostos diretamente no solo, quando transcorrido um maior intervalo de tempo.

O teor de silício solúvel em água a diferentes distâncias da linha de aplicação dos fertilizantes foi mais elevado apenas no cilindro central. Em relação às demais distâncias, aconteceram diferenças somente quando foi aplicado o HSPó na maior dose. Como não houve diferença entre os tratamentos e a testemunha, a partir de 1cm de distância do centro da linha de aplicação, pode-se inferir que o deslocamento do ácido silícico (H₄SiO₄) liberado da dissolução do HSPó para regiões mais distantes da zona de aplicação é muito baixo. Isso não ocorre para as hidroxilas formadas a partir da dissolução deste, que apresentam um deslocamento de no mínimo até 3 cm do centro da linha de aplicação do HSPó, visto que com a aplicação do HSPó na maior dose, observou-se aumento significativo do pH nesta distância (3 cm) em relação à testemunha.

A menor dose de aplicação do HSPó não proporcionou alteração significativa no teor de silício solúvel em água, mesmo no cilindro central. Isso indica que as quantidades de silício disponível para as raízes das plantas aportadas por esta dose, foi insignificante, mesmo estando as raízes na faixa central de aplicação dos fertilizantes.

²³ Sample E C, Khasawneh F E and Hashimoto I. Reactions of ammonium ortho- and polyphosphate fertilizers in soil: III. Effect of associated cations. Soil. Sci. Soc. Am J. 43: 58–65, 1979.

²⁴ KUSSOW, W. R., Thesis, University of Wisconsin. 1966.

Tabela 30: Valores de pH, Si, P e Matéria Seca do Sistema Radicular (MSRA), amostrados nos diferentes cilindros de coleta da zona de aplicação do fertilizante, em função das distintas adubações de plantio.

Tratamentos	pH													
	C 1			C 2			C 3			C 4			média	
Test	5,63	C	a	5,62	B	a	5,68	B	a	5,61	B C	a	5,63	B
NPK	5,13	D	a	5,30	C	a	5,36	C	a	5,26	D	a	5,26	D
NPkSi0,5	5,51	C	a	5,49	B C	a	5,42	B C	a	5,35	C D	a	5,44	C
NPkSi2,0	7,39	A	a	7,12	A	b	6,20	A	c	5,81	A B	d	6,63	A
PK	5,23	D	a	5,33	C	a	5,46	B C	a	5,48	C D	a	5,38	C D
PKSi0,5	5,87	B	a	5,69	B	a b	5,54	B C	b	5,55	B C	b	5,66	B
PKSi2,0	7,37	A	a	7,14	A	a	6,39	A	b	5,87	A	c	6,69	A
média	6,02		a	5,96		a	5,72		b	5,56		c		

Tratamentos	Si (mg . dm ⁻³)													
	C 1			C 2			C 3			C 4			média	
Test	6,83	C	a	7,27	A	a	7,30	A	a	7,12	A	a	7,13	B
NPK	7,52	C	a	6,84	A	a	6,37	A	a	7,38	A	a	7,03	B
NPkSi0,5	10,75	C	a	8,56	A	a	7,00	A	a	6,72	A	a	8,26	B
NPkSi2,0	82,91	A	a	19,78	A	b	8,20	A	b	7,90	A	b	29,70	A
PK	7,69	C	a	6,98	A	a	7,20	A	a	7,08	A	a	7,24	B
PKSi0,5	17,78	C	a	7,77	A	a	7,19	A	a	6,37	A	a	9,78	B
PKSi2,0	51,93	B	a	22,02	A	b	10,06	A	b	7,03	A	b	22,76	A
média	26,49		a	11,32		b	7,62		b	7,09		b		

Tratamentos	P disponível (mg . dm ⁻³)													
	C 1			C 2			C 3			C 4			média	
Test	5,4	D	a	2,1	C	a	3,9	A	a	2,5	A	a	3,5	D
NPK	1063,6	B	a	372,2	A B	b	157,5	A	bc	131,8	A	c	431,3	A B
NPkSi0,5	1341,7	A	a	394,1	A B	b	121,3	A	c	78,6	A	c	483,9	A B
NPkSi2,0	1096,7	B	a	505,6	A	b	33,5	A	c	15,4	A	c	412,8	B
PK	458,9	C	a	226,3	B C	b	138,3	A	b	92,2	A	b	228,9	C
PKSi0,5	1462,2	A	a	529,7	A	b	134,2	A	c	63,0	A	c	547,3	A
PKSi2,0	1090,8	B	a	472,5	A	b	112,4	A	c	13,2	A	c	422,2	B
média	931,3		a	357,5		b	100,1		c	56,7		c		

Tratamentos	MSRA (mg)													
	C 1			C 2			C 3			C 4			média	
Test	10,1	B	b	11,1	B	b	11,9	A	b	85,4	C	a	29,6	C
NPK	52,7	A B	b	80,0	A	b	49,8	A	b	371,0	A	a	138,4	A
NPkSi0,5	82,5	A	b	78,5	A	b	55,7	A	b	371,9	A	a	147,2	A
NPkSi2,0	45,1	A B	b	43,1	A B	b	20,7	A	b	151,3	B	a	65,0	B
PK	15,4	B	b	18,9	B	b	17,1	A	b	122,6	B C	a	43,5	B C
PKSi0,5	15,5	B	b	19,4	B	b	8,1	A	b	113,7	B C	a	39,2	B C
PKSi2,0	14,9	B	b	16,5	B	b	9,2	A	b	117,0	B C	a	39,4	B C
média	33,8		b	38,2		b	24,6		b	190,4		a		

Médias seguidas de mesma letra maiúscula na coluna e minúscula na linha não diferem entre si pelo teste de Duncan a 5% probabilidade. C 1= cilindro central com 1 cm de raio; C 2 = cilindro de coleta entre 1cm e 1,5 cm de raio; C 3 = cilindro de coleta entre 1,5 cm e 2 cm de raio; C 4 = cilindro de coleta entre 2 cm e 3 cm de raio.

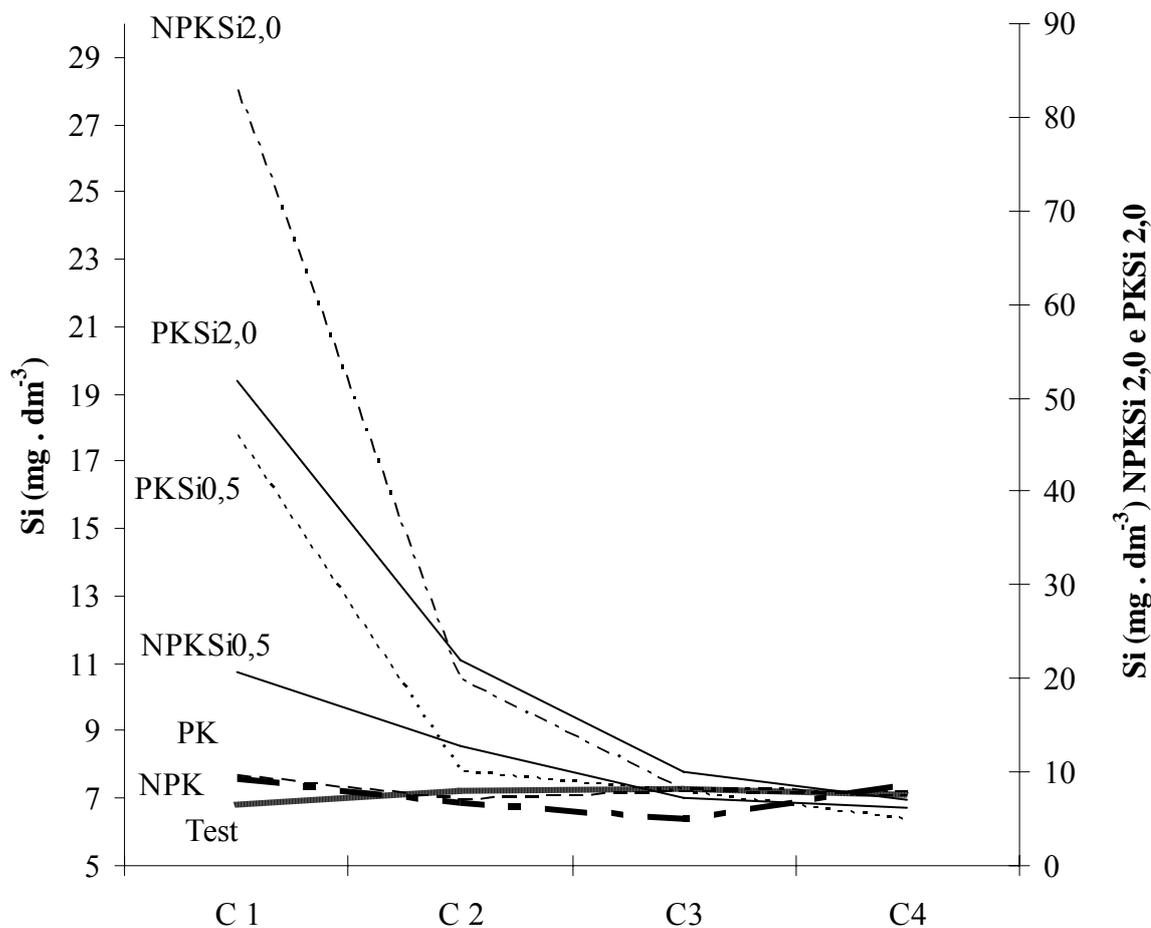


Figura 38: Efeito das diferentes adubações de plantio no Si solúvel em água do solo em função da distância da zona de aplicação do fertilizante. C 1= cilindro central com 1 cm de raio; C 2 = cilindro de coleta entre 1cm e 1,5 cm de raio; C 3 = cilindro de coleta entre 1,5 cm e 2 cm de raio; C 4 = cilindro de coleta entre 2 cm e 3cm de raio.

Como os teores de fósforo apresentaram grande amplitude e alto coeficiente de variação (38,2%), pelo modelo de análise estatística adotado não foram verificadas diferenças significativas, mesmo que na magnitude observadas, onde na testemunha, os valores de fósforo determinados foram de 3,5; 1,4 e 2,5 mg dm⁻³ (valores das repetições), não diferiram de nenhum tratamento, nem mesmo do tratamento NPK que apresentou valores de fósforo absolutos de 140,0; 108,5 e 147,0 mg dm⁻³ (valores das repetições). Assim, para se avaliar o efeito dos tratamentos em cada cilindro de coleta, foi realizada a análise de variância por cilindro (Tabela 31).

Tabela 31: Análise estatística isolada para cada cilindro da variável fósforo disponível.

Test	P disponível (mg . dm ⁻³)			
	C 1	C 2	C 3	C 4
Test	5,4 C	2,1 C	3,9 B	2,5 C
NPK	1064 A	372 A B	157 A	132 A
NPkSi0,5	1342 A	394 A B	121 A	79 B
NPkSi2,0	1097 A	506 A	33 B	15 C
PK	459 B	226 B	138 A	92 B
PKSi0,5	1462 A	530 A	134 A	63 B
PKSi2,0	1091 A	472 A	112 A	13 C

Médias seguidas de mesma letra maiúscula na coluna não diferem entre si pelo teste de Duncan a 5% probabilidade.

C 1= cilindro central com 1 cm de raio; C 2 = cilindro de coleta entre 1cm e 1,5 cm de raio; C 3 = cilindro de coleta entre 1,5 cm e 2 cm de raio; C 4 = cilindro de coleta entre 2 cm e 3 cm de raio.

A maior parte do fósforo assimilável aplicado via ST permaneceu no cilindro central, a uma distância menor que 1cm de raio a partir do centro da linha de aplicação, apresentando gradiente decrescente em função do aumento da distância. Isso mostra o baixo deslocamento do fósforo para áreas distantes da zona de aplicação do fertilizante, o que está de acordo com trabalhos de outros autores (LOMBI et. al., 2004; ISENSEE & WALSH, 1971; KUSSOW, 1966;²⁵ citado por ISENSEE & WALSH, 1971; SOUSA & VOLKWEISS, 1987).

No entanto, a magnitude deste deslocamento variou em função de cada tratamento, chegando a ter-se mesmo na coleta do último cilindro a 3 cm de raio, teores cinquenta vezes maiores que a testemunha quando aplicado NPK, e em torno de cinco vezes maiores quando aplicado o ST revestido com HSPó em duas vezes o seu peso (Figura 39).

Quando não foi aplicado o HSPó, houve uma maior migração do fósforo a partir da região central de aplicação dos fertilizantes. Essa maior migração foi seguida pela menor dose de aplicação de HSPó e por conseguinte pela maior dose. Por sua vez, a maior dose não diferiu da testemunha a uma distância de 3 cm de raio do centro da aplicação dos fertilizantes.

Com a aplicação do HSPó houve um aumento no pH do solo e da concentração de cálcio na solução. Isso pode favorecer a formação de formas de fosfato de cálcio (NOVAIS, 2007; LINDSAY, 1962), que em pH a valores elevados, como o atingido pela aplicação do HSPó na maior dose (em torno de 7,4 a 1cm de raio), apresentam baixa solubilidade e conseqüente baixa mobilidade no solo. Este evento justifica o menor deslocamento do fósforo, observado principalmente nos tratamentos com HSPó na maior dose, em relação aos outros tratamentos sem a aplicação de HSPó. Cabe ressaltar que o solo utilizado no experimento apresenta alto teor de areia (830 g kg⁻¹), portanto, é de se esperar que a adsorção do fosfato pela fase sólida seja pequena, o que pode ter permitido maior migração em condição de maior acidez.

A aplicação da uréia junto ao ST favoreceu uma maior migração do fósforo para maiores distâncias da região de aplicação do fertilizante. Isso pode estar relacionado com o aumento da solubilidade do ST devido à maior acidez gerada pela nitrificação do NH₄⁺, o que está de acordo com HANSON & WESTFALL (1985),²⁶ citados por DJINADOU et al (1995). Cabe ressaltar, mesmo que já informado anteriormente, que para este solo, devido ao seu alto teor de areia, é possível uma maior migração dos íons fosfatos em condição de maior acidez, devido ao aumento em sua solubilidade, sem que estes sejam fortemente adsorvidos pela fase sólida.

²⁵ KUSSOW, W. R., Thesis, University of Wisconsin. 1966.

²⁶ HANSON, R.L. Jr. & WESTFALL, D.G. Orthophosphate solubility transformations and availability from dual applied nitrogen and phosphorus. Soil Sci. Soc. Am. J. 49:1283-1289, 1985.

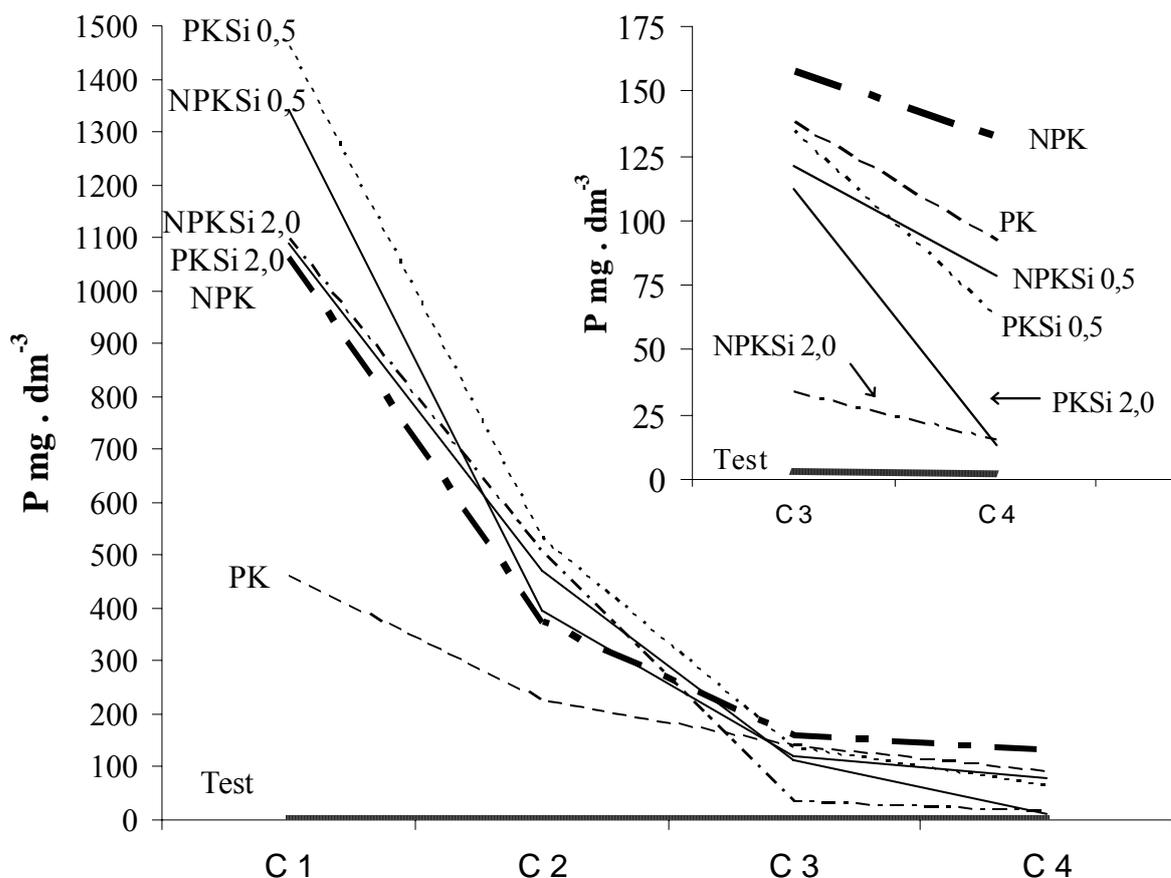


Figura 39: Efeito das diferentes adubações de plantio no fósforo assimilável do solo extraído com resina, em função da distância da zona de aplicação do fertilizante. C 1= cilindro central com 1 cm de raio; C 2 = cilindro de coleta entre 1cm e 1,5 cm de raio; C 3 = cilindro de coleta entre 1,5 cm e 2 cm de raio; C 4 = cilindro de coleta entre 2 cm e 3cm de raio.

4.6.3 Parâmetros Fenológicos e Nutricionais

Na Tabela 32, encontra-se os valores obtidos para alguns parâmetros fenológicos avaliados nas plantas de arroz em função dos diferentes tratamentos, aos 45 dias após o plantio.

Todos os tratamentos apresentaram maior produção de matéria seca da parte aérea (MSPA) e do sistema radicular (MSRA) quando comparados com a testemunha. Resultado esperado para um solo de baixa fertilidade. Os tratamentos com NPK e NPKSi 0,5 foram os que proporcionaram maiores produções de MSPA e MSRA, seguidos do tratamento NPKSi 2,0 e então dos tratamentos que não receberam adubação nitrogenada. Estes, por sua vez, não diferenciaram entre si. Estes dados concordam com os da literatura, indicando uma alta resposta da planta de arroz à adubação nitrogenada (ZONTA, 1996). Para esse período de desenvolvimento, a produção de MSPA e MSRA para os tratamentos que receberam N, quase dobrou. O número de perfilhos (NPERF) e o número de folhas total (NFTOT) apresentaram o mesmo comportamento que a MSPA e MSRA entre os tratamentos, concordando com os dados da literatura (ZONTA, 1996).

Tabela 32: Parâmetros fenológicos da planta de arroz cultivar IAC 202, avaliados aos 45 dias após o plantio em função das diferentes adubações de plantio.

	Test	NPK	NPKSi0,5	NPKSi2,0	PK	PKSi0,5	PKSi2,0							
MSPA	1,66	d	9,38	a	9,30	a	7,03	b	3,99	c	3,96	c	4,09	c
MSVER	1,63	d	8,95	a	8,91	a	7,01	b	3,72	c	3,77	c	3,97	c
MSEN	0,02	d	0,43	a	0,39	a	0,03	d	0,27	b	0,19	b c	0,12	c d
MSRA	1,14	d	4,76	a	5,15	a	3,80	b	2,12	c	2,40	c	2,79	c
RA:PA	0,68	a	0,51	c	0,56	b c	0,55	b c	0,53	b c	0,60	a b	0,68	a
NPERF	9	d	25	a	25	a	18	b	10	c d	10	c d	13	c
NFTOT	32	d	95	a	99	a	72	b	48	c	51	c	51	c
NFVER	28	c	72	a	76	a	68	a	32	b c	36	b c	41	b
NFSEN	4	d	23	a	23	a	4	d	16	b	15	b	10	c

MSPA= matéria seca da parte aérea (g); MSVER=matéria seca verde da parte aérea (g); MSEN= matéria seca senescente da parte aérea (g); MSRA=matéria seca do sistema radicular (g); RA:PA= razão massa da raiz/massa da parte aérea; NPERF= Número de perfilhos por vaso (4 plantas); NFTOT=número de folhas total por vaso (4 plantas); NFVER=número de folhas verdes por vaso (4 plantas); NFSEN=número de folhas senescentes por vaso (4 plantas).

Houve maior número de folhas verdes (NFVER) nos tratamentos que receberam adubação nitrogenada em relação aos demais tratamentos sem adubação nitrogenada, mas diferentemente dos outros parâmetros avaliados (MSPA, MSRA, NPERF e NFTOT), não houve diferença entre os tratamentos com adição de N. O número de folhas senescentes (NFSEN), apresentou ordem inversa em relação aos tratamentos, sendo que o tratamento NPKSi2,0 proporcionou um número menor de folhas senescentes que os tratamentos NPK e NPKSi0,5. A adubação com NPKSi2,0 apresentou um número de folhas senescentes de apenas 6% do total de folhas, e nos tratamentos com a adubação NPK e NPKSi0,5 as folhas senescentes representaram 24% e 23% do total de folhas respectivamente (Figura 40).

Esta menor senescência foliar também foi observada nos tratamentos que não receberam nitrogênio, porém em menor proporção, indicando haver um efeito conjunto do nitrogênio e do silício sobre a senescência foliar. Já o tratamento com adubação NPKSi2,0 proporcionou aumento dos teores de N, clorofila e Si na parte aérea (Figura 41). Porém, nos tratamentos que não receberam adubação nitrogenada houve superioridade do tratamento com PKSi2,0 apenas nos teores de clorofila. Outro aspecto que pode ter favorecido a menor senescência foliar neste tratamento, é a maior razão raiz/parte aérea (RA:PA) apresentada. Ainda que os teores de umidade no solo tenham sido mantidos adequados, a média elevada da temperatura a que as plantas ficaram sujeitas, exigiu uma grande eficiência do sistema radicular na absorção de água, visto a possível alta taxa de transpiração. Assim, uma maior RA:PA permite uma absorção de água mais eficiente e conseqüentemente pode assegurar uma menor senescência foliar.

A senescência é um processo de desenvolvimento ativo, geneticamente controlado, em que estruturas celulares e macromoléculas são decompostas e translocadas do órgão senescente para regiões de crescimento ativo, que servem como drenos de nutrientes. Ela é

iniciada por influências ambientais e reguladas por hormônios (TAIZ & ZEIGER, 2004). Ainda, a interrupção da expressão gênica de genes que codificam proteínas envolvidas na fotossíntese, está envolvida na ativação da senescência (TAIZ & ZEIGER, 2004). Assim, a redução da disponibilidade de nitrogênio para a formação de aminoácidos pode contribuir para a iniciação da senescência (ZONTA, 1996).

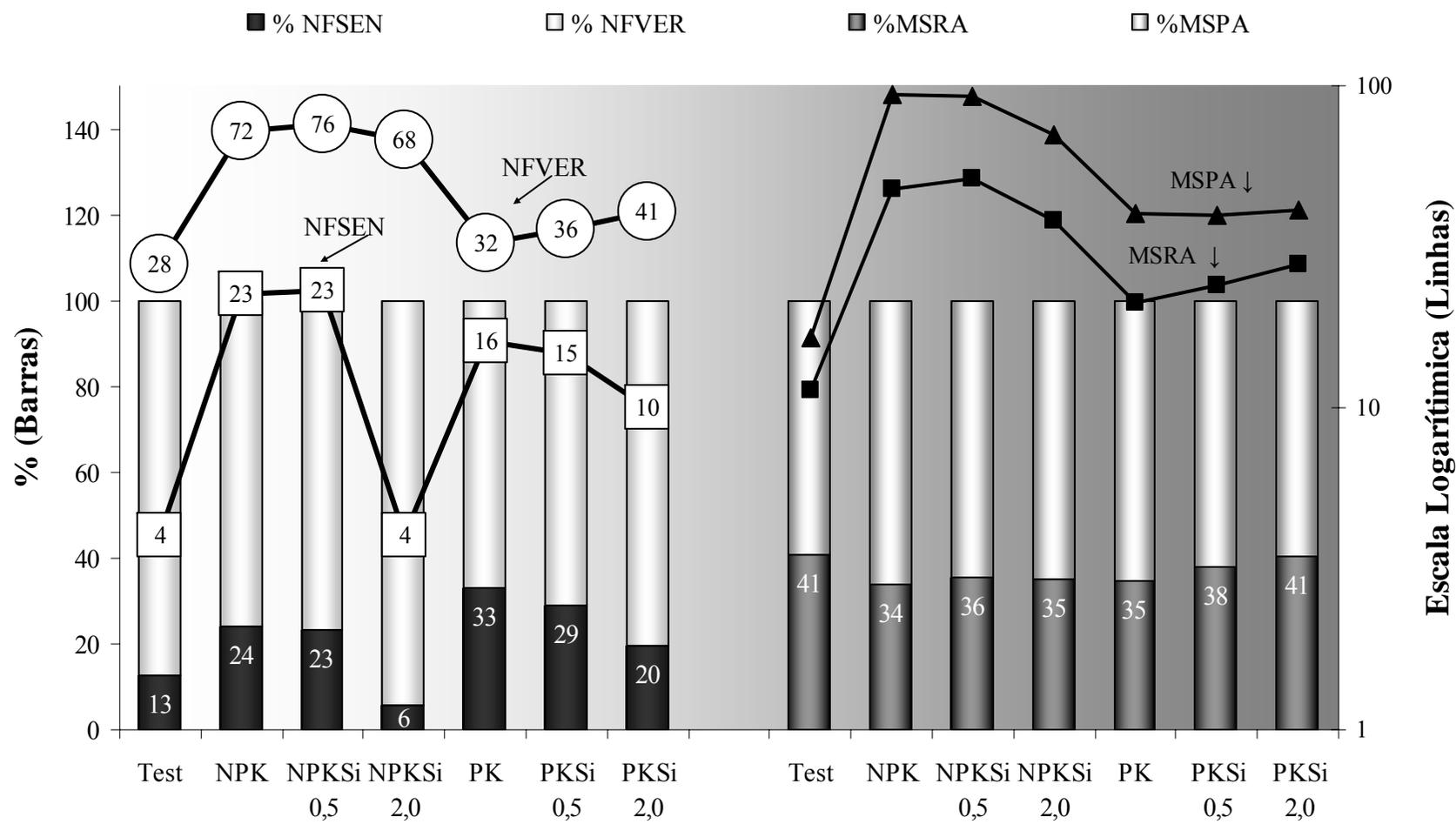


Figura 40: Parâmetros fenológicos avaliados aos 45 dias após o plantio em plantas de Arroz cultivar IAC 202. Barras representam a contribuição percentual de cada parâmetro e linhas representam em escala logarítmica os valores dos parâmetros. NFESEN= n° de folhas senescente NFVER= n° de folhas verdes; MSPA = matéria seca da parte aérea por vaso em decigramas e MSRA = matéria seca das raízes por vaso em decigramas.

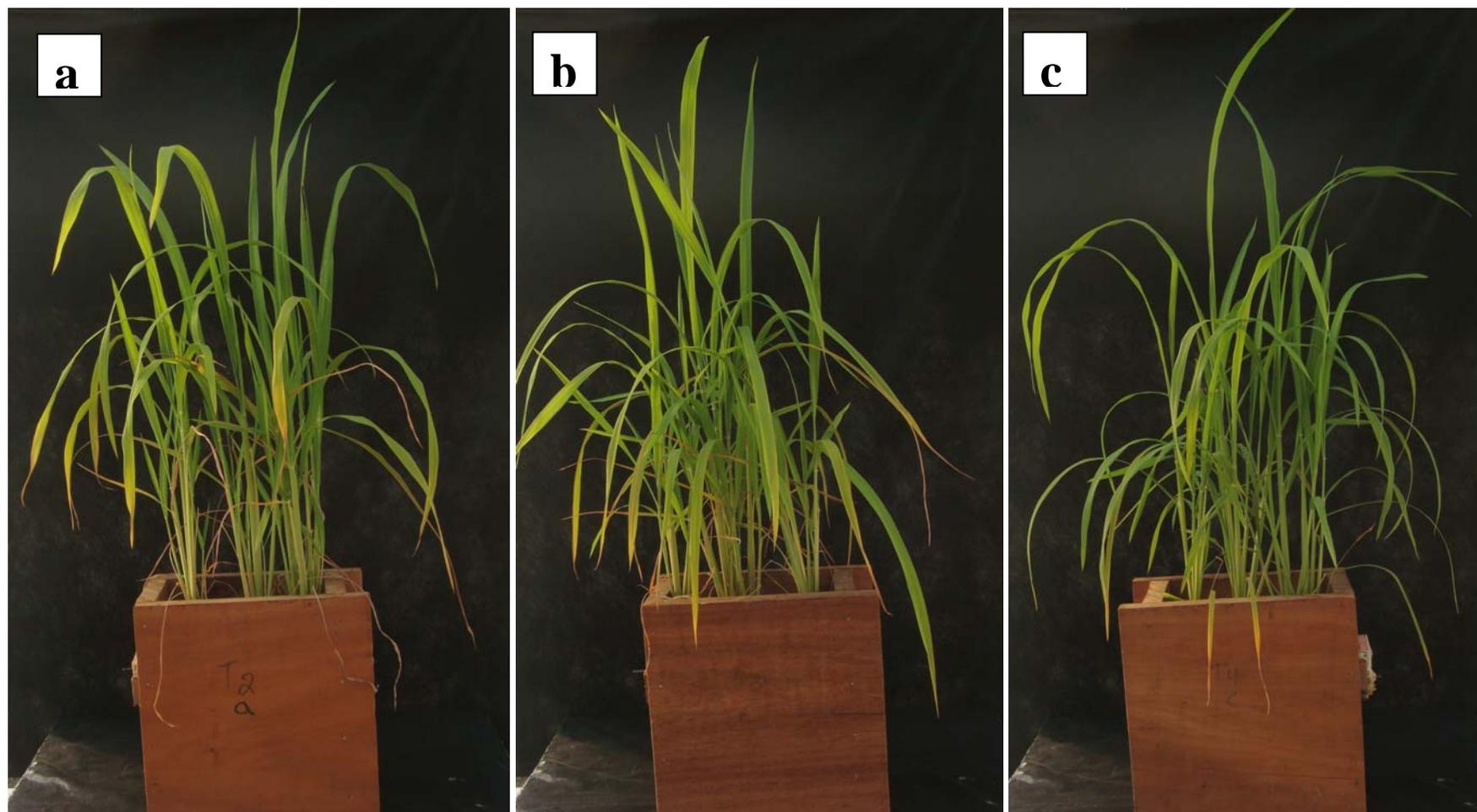


Figura 41: Plantas de arroz cultivadas em vaso ZZ por 45 dias. a) NPK b) NPKSi 0,5 e c) NPKSi 2,0

Tabela 33 : Parâmetros nutricionais na parte aérea da planta de arroz cultivar IAC 202, avaliados aos 45 dias após o plantio em função das diferentes adubações de plantio.

	Test	NPK	NPkSi0,5	NPkSi2,0	PK	PKSi0,5	PKSi2,0
Clor T	29,3 b	31,9 a b	29,2 b	35,1 a	20,3 d	21,3 c d	24,2 c
Clor A	23,9 c	25,5 b	23,7 c	27,1 a	17,1 d	17,9 d	20,2 d
Clor B	5,4 b	6,5 a b	5,5 b	7,9 a	3,2 d	3,4 c d	4,0 c
N Teor	1,40 b c	1,52 b	1,69 a	1,75 a	1,34 c	1,05 d	1,05 d
N Abs.	23 d	142 a b	158 a	123 b	54 c	42 c d	43 c d
P Teor	0,08 f	0,39 c	0,27 d	0,14 e	0,69 a	0,50 b	0,14 e
P Abs.	1,3 e	36,2 a	24,9 b c	9,7 d	27,6 b	19,9 c	6,0 d e
Ca Teor	0,16 a	0,15 a	0,16 a	0,14 a	0,18 a	0,14 a	0,13 a
Ca Abs	2,6 d	14,5 a	14,6 a	9,5 b	7,1 c	5,2 c	5,2 c
Si Teor	2,19 a	0,81 d	0,90 d	1,35 c	1,86 a b	1,76 b	1,85 a b
Si Abs	36,1 d	76,1 b c	83,7 a b	94,1 a	73,1 b c	67,9 c	74,8 b c

Clor T= leitura da clorofila total, Clor A = leitura de clorofila A, Clor B = leitura de clorofila B, N Teor, P Teor, Ca Teor e Si Teor = teor de nitrogênio, fósforo, cálcio e silício respectivamente na parte aérea em %, N Abs, P Abs, Ca Abs, Si Abs = nitrogênio, fósforo, cálcio e silício absorvido pela parte aérea em mg/vaso.

A menor produção de MSPA, MSRA, NPERF e NFTOT, no tratamento com NPkSi2,0, em relação ao tratamento NPK e NPkSi0,5, parece estar relacionada à menor absorção de fósforo, que foi o único nutriente avaliado em que este tratamento apresentou teores menores que aqueles. Esta menor absorção do fósforo está diretamente ligada ao menor volume de solo enriquecido com fósforo pela aplicação do NPkSi2,0 e NPkSi0,5 (como foi verificado no item anterior 4.6.2), o que levou a diminuição do teor de fósforo também com a adubação NPkSi0,5 em relação NPK, porém, maior que os teores encontrados pela adubação com NPkSi2,0.

O enriquecimento de um maior volume de solo, observado pela adubação NPK, possibilita uma maior superfície de sistema radicular em contato com o fósforo, e como o deslocamento do fósforo até as raízes é feito por difusão, e, este mecanismo caracteriza-se por uma pequena movimentação no solo (NOVAIS, 1999), a maior proximidade na disposição do fósforo junto ao sistema radicular favorece sua absorção. Como o fósforo disponível no solo sem adubação, extraído pela resina foi muito baixo ($2,5 \text{ mg dm}^{-3}$), e o total de fósforo na parte aérea da testemunha tenha sido de aproximadamente entre 5 a 30 vezes menor que nos tratamentos que receberam adubação fosfatada, podemos considerar que a maior parte do fósforo adquirido pelas plantas que receberam adubação com ST tenha sido absorvido da zona de ação do fertilizante.

Tomando-se então o teor de P disponível no solo em cada cilindro e multiplicando-o pelo respectivo volume, tem-se o total teórico de fósforo disponível para as raízes em cada cilindro. Multiplicando-se este valor de fósforo total disponível em cada cilindro pelo percentual em massa das raízes, em relação ao total encontrado apenas no volume contido nos cilindros (6 cm de diâmetro), tem-se a capacidade teórica de absorção de P (em mg) para cada cilindro (Figura 42a). Relacionando-se esta capacidade teórica de absorção de P com o total de P absorvido pela parte aérea (Figura 42b), verifica-se um incremento linear altamente significativa do total de P na parte aérea em função da capacidade teórica de absorção pelas raízes na região amostrada pelos cilindros.

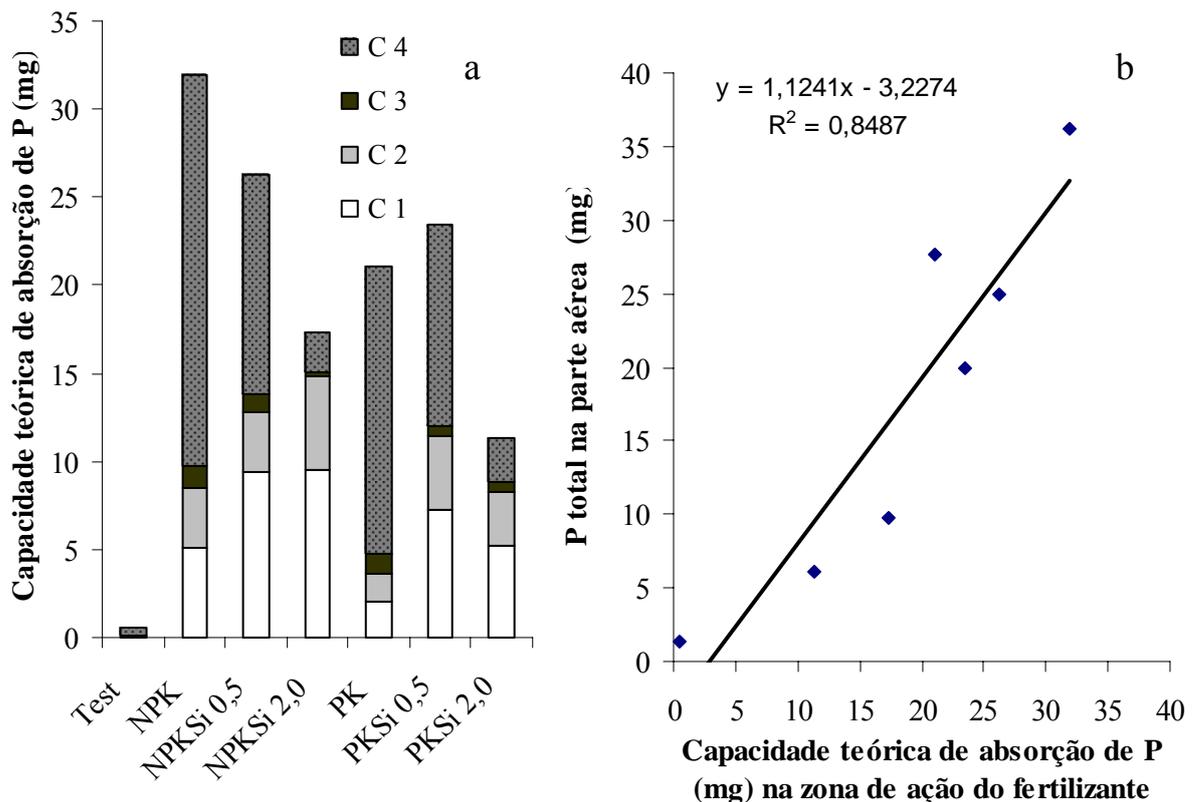


Figura 42: Capacidade teórica de absorção de fósforo pelas plantas nos diferentes cilindros amostrados (a). Relação entre a capacidade teórica total de absorção de fósforo (C1+C2+C3+C4) e o total de fósforo na parte aérea (b) em função das diferentes adubações.

A alta correlação obtida na Figura 42b demonstra que a consideração para determinar a capacidade teórica de absorção de P e o teor de fósforo extraído pela resina na zona de ação do ST foram válidos, podendo ser usados em outros estudos que venham verificar o efeito localizado da aplicação de fertilizantes fosfatado ao solo e a relação com a absorção de fósforo pelas plantas.

Ainda pela Figura 42a, verifica-se a importância relativa de cada cilindro em disponibilizar fósforo para o sistema radicular. Particularmente, a importância relativa do cilindro central a 1cm de raio da linha de aplicação do ST, aumenta em função da adição do HSPó. Isto é devido à maior retenção do fósforo proveniente do ST nesta região, como discutido no item anterior 4.6.2, mesmo que esta região apresente um menor percentual do sistema radicular (Figura 43). Já a importância relativa da região mais distante da linha de aplicação C4 (2 a 3cm de raio) aumenta em função da diminuição da dose de HSPó e aumenta

ainda mais nos tratamentos que não o receberam (NPK e PK). Isto é devido a maior movimentação do fósforo proveniente do ST para esta região (como discutido no item anterior 4.6.2), promovendo um maior volume de solo enriquecido com fósforo, além de que o percentual do sistema radicular aumentar nesta região (Figura 43).

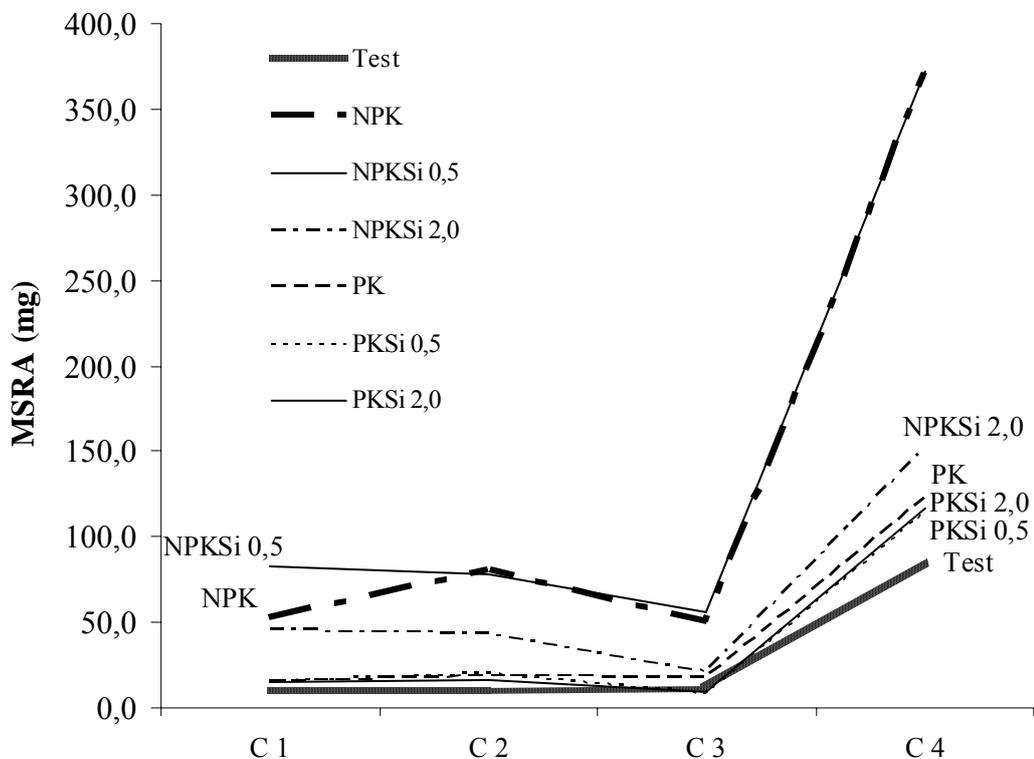


Figura 43: Massa seca do sistema radicular (MSRA) em função da distância da zona de aplicação do fertilizante para as diferentes adubações de plantio. C 1= cilindro central com 1 cm de raio; C 2 = cilindro de coleta entre 1cm e 1,5 cm de raio; C 3 = cilindro de coleta entre 1,5 cm e 2 cm de raio; C 4 = cilindro de coleta entre 2 cm e 3cm de raio.

Quanto aos teores de Ca da parte aérea, não houve diferença entre os tratamentos, nem mesmo em relação à testemunha, não apresentando este nutriente nenhuma contribuição para as diferenças fenológicas observadas.

Considerando os resultados obtidos neste experimento e a discussão abordada até então, permite-se estabelecer algumas considerações de ordem prática no manejo racional da aplicação de fertilizantes.

Práticas de manejo da adubação fosfatada com ST, que visem aumentar a difusão do fosfato proveniente do fertilizante no solo, juntamente com práticas que minimizem a adsorção do fosfato pela fase sólida do solo, sem que seja com o aumento do pH próximo ao fertilizante, pois isso diminui a difusão de íons fosfato proveniente deste para uma maior área de contato com o sistema radicular, permitiria maior eficiência na utilização do adubo fosfatado pela maior absorção de fósforo pelas plantas pelo fato de permitir maior contato com o sistema radicular, já que a forma de aquisição deste nutriente pelas raízes é por difusão exigindo grande proximidade entre o fosfato e a raiz.

4.7 CONCLUSÕES

Os dados obtidos neste experimento permitem concluir que, a aplicação localizada de hidrossilicato de cálcio na adubação de plantio promoveu:

- Redução da acidez gerada pelo ST ;
- Redução da mobilidade do P proveniente do ST;
- Diminuição da absorção de P pelo arroz;
- Diminuição do número de folhas senescentes.

5 CONCLUSÕES GERAIS

- ✓ O hidrossilicato tem potencial como corretivo da acidez dos solos; permite adicionar quantidades significativas de Si, sem grandes alterações do pH do solo; apresenta baixos teores de metais pesados tóxicos como Cd e Pb; a granulometria mostra-se indiferente na sua reatividade para partículas menores que 2mm;
- ✓ A metodologia empregada para a determinação da granulometria não foi apropriada para o hidrossilicato, devendo-se diminuir a massa de amostra e aumentar o tempo de agitação;
- ✓ A determinação do PN, pela metodologia adotada tradicionalmente por meio de titulação ácido-base, para materiais que apresentem elevados teores de metais de transição em sua composição, como o hidrossilicato, subestima o PN destes materiais, devendo ser considerado o ponto final de titulação potenciométricamente, dependendo da molaridade do ácido e da base empregados, a valores de pH entre 3 e 4;
- ✓ Pode-se admitir três classe de partículas para os calcários (10 a 20) (20 a 50) e (< 50), com taxas de reatividade distinta, sendo, respectivamente na média dos dois solos, 21%, 44% e 59%; para a escória estudada, duas classes de frações granulométricas (10 a 20) e (< 20), respectivamente na média dos dois solos, 50% e 64%;
- ✓ O hidrossilicato apresenta alta reatividade em todas as frações estudadas, e verificou-se apenas uma classe de resposta (< 10), com reatividade média nos dois solos de 69%;
- ✓ A reatividade dos materiais não foi completa num período de 90 dias de incubação e a taxa de reatividade das partículas é maior quanto maior for a acidez do solo, desde que estes apresentem textura semelhante;
- ✓ Com a aplicação localizada de hidrossilicato de cálcio na adubação de plantio ocorreu uma redução da acidez gerada pelo ST; redução da mobilidade do P proveniente do ST; diminuição da absorção de P pelo arroz e diminuição do número de folhas senescentes.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALCARDE, J. C. Corretivos da acidez dos solos: características e interpretações técnicas. São Paulo: ANDA, 1992. 62p. (Boletim técnico 6).
- ALCARDE, J. C.; PAULINO, V. T.; DERNARDIN, J. S. Avaliação da reatividade de corretivos da acidez do solo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, 13:387-392. 1989.
- ALCARDE, J.C.; RODELLA, A.A. Avaliação química de corretivos de acidez para fins agrícolas: uma nova proposição. *Scientia Agricola*, v.53, n.2/3, p.211-216, maio/dez. 1996.
- ALCARDE, J.C.; RODELLA, A.A. O equivalente em carbonato de cálcio dos corretivos da acidez dos solos. *Scientia Agricola*, v.53, n.2/3, p.204-210, maio/dez. 1996a.
- ALMEIDA, D. L.; SANTOS, G. A.; DE-POLLI, H.; CUNHA, L. H.; FREIRE, L. R.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; PEREIRA, N. N. C.; EIRA, P. A.; BLOISE, R. M.; SALEK, R. C. Manual de adubação para o Estado do Rio de Janeiro. Itaguaí: Editora Universidade Rural, 1988. 179p. (Série Ciências Agrárias, 2).
- AMARAL A. S. do.; DEFELIPO, B. V.; COSTA, L. M. da.; FONTE, M. P. F. Liberação de Zn, Fe, Mn e Cd de quatro corretivos de acidez e absorção por alface em dois solos. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília-DF, v. 29, n. 9, p. 1351-1358, set1994.
- AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; COSTA, L.M.; OLIVEIRA, C. & VELLOSO, A.C.X. Metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 16:271-276, 1992
- BALDEÓN, J.R.M. Efeito da ação alcalinizante e do silício na eficiência do termofosfato magnesiano em solos ácidos. Piracicaba, 1995. 92p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, 1995.
- BARBER, S.A.. Liming materials and practices. p. 171-209. In F. ADAMS (ed.) *Soil Acidity and Liming*. 2nd ed. Agronomy Monogr. 12. ASA and SSSA, Madison, WI. 1984
- BARBOSA FILHO, M.P.; SNYDER, G.H.; FAGERIA, N.K.; DATNOFF, L.E. & SILVA, O.F. Silicato de cálcio como fonte de silício para o arroz de sequeiro. *R. Bras. Ci. Solo*, 25:325-30, 2001.
- BARBOSA FILHO, M.P.; SNYDER, G.H.; PRABHU, A.S.; DATNOFF, L.E.; KORNDÖRFER, G.H. Importância do silício para a cultura do arroz (uma revisão de literatura) *Informações Agronômicas*, n.89, p.1- 8, 2000.
- BELLINGIERI, P.A. Avaliação em laboratório da eficiência relativa de diferentes frações granulométricas de calcários, na neutralização da acidez do solo. Piracicaba, SP, ESALQ/USP. 1983. 99p. Tese de Doutorado.

BERNI, R. F. & PRABHU, A. S. Eficiência relativa de fontes de silício no controle de brusone nas folhas em arroz. Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília-DF, v. 38, n. 2, p. 195-201, fev.2003.

BISSANI, C. A.; TEIXEIRA, J. R.; GIANELLO C.; PAJARA F. F. D.. Utilização de resíduos sólidos alcalinos de indústrias de celulose na correção da acidez do solo. e. aspectos agrônômicos. In: XXIX Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, Ribeirão Preto – SP, 2003, CD-Rom.

BONADIO, R. F.; NOLLA, A.; KORNDÖRFER, G. H.; BRAGA A. M. C. Efeito da calcinação e adição de KCl ao serpentinito quanto a disponibilidade do silício no solo cultivado com arroz irrigado. In: III Simpósio Sobre Silício na Agricultura. Uberlândia – MG, 2004 CD-ROM.

BRASIL, 2006. Ministério da Agricultura - Instrução Normativa nº 35, de 4 de julho de 2006. Normas sobre especificações e garantias, tolerâncias, registro, embalagem e rotulagem dos corretivos de acidez, de alcalinidade, de sodicidade e dos condicionadores de solo, destinados à agricultura.

BRASIL, 2007. Ministério da Agricultura - Instrução Normativa Nº 28, DE 27 DE JULHO DE 2007. Métodos físico-químicos e físicos oficiais de fertilizantes minerais, orgânicos e organo-minerais e corretivos..

CAMARGO M.S.de; BARBOSA D.S; RESENDE R.H.; RAMOS, L.A.; VIDAL, A.A.; KORNDÖRFER, G.H. Disponibilidade de silício em solos: efeito do pH silício e extratores. In: XXIX Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, Ribeirão Preto – SP, 2003, CD-Rom.

CAMARGO, A.P. de. Influência da granulometria de três materiais corretivos na neutralização da acidez do solo. Piracicaba: ESALQ, 1972. 59p. Tese de Mestrado.

CANTARELLA, H. VII-Nitrogênio. p. 375-470 In: NOVAIS, R.F; ALVARES, V. H.; BARROS, N, F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTI R. B.; NEVES, J. C .L . Fertilidade do solo. SBCS (Viçosa, MG) 2007.

CARVALHO, R.; NETO, A. E. F.; SANTOS, C. D. dos.; FERNANDES, L. A.; CURI, N.; RODRIGUES, D. C. Interações silício-fósforo em solos cultivados com eucalipto em casa de vegetação. Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília-DF, v. 36, n. 3, p. 557-565, mar. 2001.

CARVALHO-PUPATTO, J. G.; BULL, L. T.; CRUSCIOL, C. A. C. Atributos químicos do solo, crescimento radicular e produtividade do arroz de acordo com a aplicação de escórias Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília-DF, v. 39, n. 12, p. 1213-1218, dez. 2004.

CASELATO, L. Ações institucionais da siderurgia brasileira para disseminação do uso das escórias de aciaria. In: Workshop: Gerenciamento de Resíduos Sólidos no Setor Mineral-Metarlógico. Rio Janeiro – RJ, 2004 – Disponível na Internet via URL: <http://www.abmbrasil.com.br/cim/download.asp>. Arquivo capturado em 31 de Janeiro de 2007.

CASTELO BRANCO, M. A. , LIMA, A. T. , MONTEIRO, O., DOMINGUES, H., RIBEIRO, A., CASTRO, A. & GONÇALVES, M. C. 2004. Efeito da variação do pH na solubilidade de uma cinza volante de uma estação de incineração de resíduos sólidos urbanos. 8ª Conf. Nac. Engenharia do Ambiente, 27-28 de Out., Lisboa: 556-557.

DEFELIPO, B.V. & RIBEIRO, A.C. Análise Química do Solo. Viçosa, MG, UFV, 1981, 17p. (Boletim de Extensão 29).

- DENNY, D. Producing high temperature calcium silicates. United States Patent Office. 3,317,643. Patented May 2, 1967.
- DUARTE, A.P.; BOGNOLA, I.A.L ALVAREZ, V.H.; DIAS, L.E. Avaliação de métodos de determinação do poder de neutralização e teores de cálcio e magnésio de calcários. Revista Brasileira Ciencia do Solo, v.17, p.305-310, 1993.
- ELLIOTT, C. L.; SNYDER, G. H. Autoclave-induced digestion for the colorimetric determination of silicon in rice straw. Journal of Agricultural and Food Chemistry, Washington, v. 34, p. 1118-1119, 1991.
- EMBRAPA/Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de Métodos de Análise de Solo. Rio de Janeiro. 1997.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. Brasília, Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia, 1999. 370p.
- EPSTEIN, E. & BLOOM, A. Nutrição Mineral de Plantas: Princípios e Perspectivas. 3ed. Londrina - Planta, 2006. 403p.
- FASSBENDER, H. W. Química de suelos con énfasis en suelos de América Latina. 2. ed. San José: Instituto Interamericano de Cooperación para Agricultura, 1987. 420 p.
- FERTIMITSUI. Fertilizantes Mitsui Yoorin. Disponível na Internet via URL: <http://www.fertimitsui.com.br/template.php?page=main>. Arquivo capturado em 31 de Janeiro de 2007.
- FONTES, P.C.R. Podridão apical do tomate, queima dos bordos das folhas de alface e depressão amarga dos frutos em maçã: deficiência de Ca? Horticultura Brasileira 21: 144. 2003.
- GALLO, J.R.. Estudo da solubilidade, em solução de ácido acético a 1%, de alguns materiais calcários de grau de finura comercial. Bragantia, Campinas, v.13,n 10 p.133-139, 1954.
- GALLO, J.R.; CATANI, R.A. Solubilidade de alguns tipos de calcários. Bragantia, Campinas, v.13, p.63-74, 1954.
- GOMES, M.F.A. Influência de ferro e alumínio amorfos do solo na reatividade de quatro corretivos de acidez. Revista Ceres, 43:444-453, 1996.
- HODSON MJ, WHITE PJ, MEAD A, BROADLEY MR. Phylogenetic variation in the silicon composition of plants. Annals of Botany 96: 1027–1046. 2005.
- ISENSEE, A R, WALSH, L M (1971) Influence of banded fertiliser on the chemical environment surrounding the band I. – Effect on pH and solution nitrogen J. Sci. Fd Agric. 22: 106-109
- KALOUSEK, G. L. Method of curing calcium silicate insulating materials. United States Patent Office. 3,231,657. Patented Jan 25, 1966.
- KORNDÖRFER, G. H.; COELHO, N. M.; SNYDER, G.H. & MIZUTANI, C.T. Avaliação de métodos de extração de silício para solos cultivados com arroz de sequeiro. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v.23, n.1, p.101-106. 1999.
- KORNDORFER, G. H.; PEREIRA, H. S.; NOLLA, A. Análise de silício: solo, planta e fertilizante. Boletim Técnico Nº 02. GPSi-ICIAG-UFU. Uberlândia, 2004. 50p.
- KORNDÖRFER, G.H. Elementos Benéficos. In: Nutrição Mineral de Plantas. FERNANDES, M. S. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2006, 432p.

- KORNDÖRFER, G.H.; COLOMBO, C.A.; LEONE, P.L.C. Termofosfato como fonte de silício para a cana-de-açúcar. *Revista STAB, Piracicaba/SP*. v.19, n.1, p.34-36, 2000.
- KOSLOWSKI, T. A.; KLAUS-MICHAEL HESSLER, H.; OLAF MUSEBRINK, U.. Process for the productions of calcium hydrosilicate bonded shaper articles. United States Patent Office. 5,340,513. Patented Aug 23, 1994.
- KOUBOURA, A.D.,G.M. PIERZYNSKI, AND J. HAVLIN. Phosphorus and micronutrients availability from dual application of nitrogen and phosphorus using liquid fertilizers. *Soil Sci.* 159:49–58. 1995.
- KURIHARA, C. H.; MAEDA, S.; HERNANI, L. C.; SILVA, W. M. Eficiência relativa de frações granulométricas de calcários sul-mato-grossenses. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*. Brasília, v.34, n.8, p.1443-1449. 1999.
- LEITE, P. C. Interação silício-fósforo em latossolo roxo cultivado com sorgo em casa de vegetação. Viçosa: UFV, 1997. 87 p. Tese de Doutorado.
- LINDSAY W L, FRAZIER A W, STEPHENSON H F Identificantion of reaction products from phosphate fertilizers in soils. *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.* 26, 446–452. 1962.
- LINDSAY, W. L. Chemical equilibria in soils. New York: Wiley-Interscience, 1979. 449 p.
- LOMBI, E.M.J. MCLAUGHLIN, C. JOHNSTON, R.D. ARMSTRONG & R.E. HOLLOWAY MOBILITY, solubility and lability of fluid and granular forms of P fertilizer in calcareous and non-calcareous soils under laboratory conditions *Plant and Soil* 269: 25–34. 2004.
- LUZ, J.M.Q.; GUIMARÃES, S.T.M.R.; KORNDÖRFER, G.H. Produção hidropônica de alface em solução nutritiva com e sem silício. *Horticultura Brasileira* 24: 295-300. 2006.
- MALAVOLTA, E. Manual de Química Agrícola: Adubos e Adubação. 3.ed. São Paulo : Editora Agronômica Ceres, 1981. 596p.
- MALAVOLTA, E. Manual de química agrícola: nutrição de plantas e fertilidade do solo. São Paulo: Agronômica Ceres, 1976. 528p.
- MAUAD Nitrogen and silicon fertilization of upland rice *Scientia Agrícola, Piracicaba-SP*, v. 60, n. 4, p. 761-765, out./dez. 2003a.
- MAUAD, M.; GRASSI FILHO, H.; CRUSCIOL, C. A. C.; CORREA, J. C.. Teores de silício no solo e na planta de arroz de terras altas com diferentes doses de adubação silicatada e nitrogenada. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 27:867-873, 2003b.
- MEIWES, K. J.; MINDRUP, M.; KHANNA, P. K. Retention of Ca and Mg in the forest floor of an spruce stand after application of various liming materials. *Forest Ecology and Management.* 159. 27-36. 2002.
- MENGEL, K. Agronomic measures for better utilization of soil and fertilizer phosphates. *European Journal of Agronomy* 7:221-233. 1997
- MEURER, E. J. Fundamentos de química do solo. 3ed. Porto Alegre: Evangraf, 2006 285p.
- MEURER, E.J. Fundamentos da Química do Solo. 3ª . Ed. Porto Alegre: Evangraf, 2006. 285p.:il.
- MIBASA Disponível na Internet via URL: http://www.mibasa.com.br/camp_continua.htm
Arquivo capturado em 31 de Janeiro de 2007.

- MORAES J. C. Uso de silício na proteção de plantas a insetos-praga. In: III Simpósio Sobre Silício na Agricultura. Uberlândia – MG, 2004 CD-ROM.
- MORAES, S. R. G.; POZZA, E. A.; ALVES, E.; POZZA, A. A. A.; CARVALHO, J. G.; LIMA, P. H.; BOTELHO, A. O.. Efeito de fontes de silício na incidência e na severidade da antracnose do feijoeiro. *Fitopatologia Brasileira*. 31(1): 69-75 jan.-fev. 2006.
- MOREIRA, A. ; MALAVOLTA, E. ; MORAES; L. A. C. Eficiência de fontes e doses de fósforo na alfafa e centrosema cultivadas em Latossolo Amarelo. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v. 37, n. 10, p. 1459-1466, out. 2002.
- NATALE, W.; COUTINHO, E.L.M. Avaliação da eficiência agrônômica de frações granulométricas de um calcário dolomítico. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v. 18, n. 1, p. 55-62, 1994.
- NOLLA, A. & ANGHINONI, I. Atividade e especiação química na solução afetadas pela adição de fósforo em latossolo sob plantio direto em diferentes condições de acidez. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. 30 (6): 955-963, 2006.
- NOVAIS, R.F. & SMYTH, T.J. Fósforo em solo e planta em condições tropicais. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 1999. 399p.
- NOVAIS, R.F., SMYTH, T.J. & NUNES, F. N. VIII-Fósforo. p. 471-550 In: NOVAIS, R.F; ALVARES, V. H.; BARROS, N, F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTI R. B.; NEVES, J. C .L . Fertilidade do solo. SBCS (Viçosa, MG) 2007.
- OLIVEIRA, M. G. A. Determinação, adsorção e deslocamento recíproco de silício e fósforo em Latossolos do Triângulo Mineiro. Viçosa : UFV, 1984. 68 p. Dissertação de Mestrado.
- PAIM, L. A.; CARVALHO, R.; ABREU, C. M. P.; GUERREIRO, M. C.. Estudo dos efeitos do silício e do fósforo na redução da disponibilidade de metais pesados em área de mineração. *QUÍMICA NOVA*. v. 29, n. 1, p. 28-33, 2006.
- PANDOLFO, C.M.; TEDESCO, M.J. Eficiência relativa de frações granulométricas de calcário na correção da acidez do solo. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília. v. 31, n. 10, p. 753-758, 1996.
- PEREIRA, A. C.; PEREIRA, H. S.; BONADIO, R. F.; KORNDORFER, G. H.; CAMARGO M. S. DE. Método da autoclave para determinação de silício em plantas: uso do banho-maria em pré-digestão. In: XXIX Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, Ribeirão Preto – SP, 2003 a, CD-Rom.
- PEREIRA, H. S. Características agrônômicas e eficiência de fontes de silício. In: III Simpósio Sobre Silício na Agricultura. Uberlândia – MG, 2004 CD-ROM.
- PEREIRA, H. S.; KORNDÖRFER, G. H.; MOURA, W. F.; CORRÊA, G. F. Extratores de silício disponível em escórias e fertilizantes. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 27:265-274, 2003.
- PEREIRA, H. S.; VITTI, G.C.; KORNDORFER, G. H. Comportamento de diferentes fontes de silício no solo e na cultura do tomateiro. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 27:265-274, 2003 b.
- POZZA, A. A. A.; ALVES, E.; POZZA, E. A.; CARVALHO, J. G.; MONTANARI, M.; GUIMARÃES, P.T.G.; SANTOS, D. M.. Efeito do silício no controle da Cercosporiose em três variedades de cafeeiro. *Fitopatologia Brasileira*. 29(2): 185-188, mar-abr. 2004.

- PRADO R. M.; CORRÊA, M. C. M.; CINTRA, A. C. O.; NATALE, W.; Resposta de mudas de goiabeira à aplicação de escória de siderurgia como corretivo de acidez do solo. *Revista Brasileira de Fruticultura*. v. 25, n. 1, p. 160-163, Abril, 2003 a.
- PRADO R. M.; FERNANDES, F. M. & NATALE, W. Efeito residual da escória de siderurgia como corretivo de acidez do solo na soqueira de cana-de-açúcar. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 27:287-296, 2003.
- PRADO R. M.; FERNANDES, F. M. & NATALE, W. Uso agrícola da escória de siderurgia no Brasil: Estudos na cultura da cana-de-açúcar. Jaboticabal – Funep,. 67p 2001.
- PRADO R. M.; NATALE, W.; FERNANDES, F. M.; CORRÊA, M. C. M. Reatividade de uma escória de siderurgia em um latossolo vermelho distrófico. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 28:197-205, 2004.
- PRADO, R. M. & FERNANDES, F. M.. Escoria de siderurgia e calcário na correção da acidez do solo cultivado com cana-de-açúcar em vaso. *Scientia Agrícola*, Piracicaba-SP, v. 57, n. 4, p. 739-744, out./dez. 2000.
- PRADO, R. M. & FERNANDES, F. M. Efeito da escoria de siderurgia e calcário na disponibilidade de fósforo de um Latossolo Vermelho-Amarelo cultivado com cana-de-açúcar. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília-DF, v. 36, n. 9, p. 1199-1204, set 2001.
- PRADO, R. M. & FERNANDES, F.M. Resposta da cana-de-açúcar à aplicação da escória de siderurgia como corretivo de acidez do solo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 25:201-209, 2001a.
- PRADO, R. M.; COUTINHO, E. L. M.; ROQUE, C. G.; VILLAR, M. L. P. Avaliação da escoria de siderurgia e de calcário como corretivos da acidez do solo no cultivo da alface. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília-DF, v. 37, n. 4, p. 539-546, abr. 2002.
- QUAGGIO, J A. Reação do solo e seu controle. In: *Simpósio Avançado de Química e Fertilidade do Solo*. Fundação Cargill, Piracicaba 1986.
- RAIJ, B. VAN & CAMARGO, A. O. Sílica disponível em solos. *Bragantia*, 32:223- 236, 1973.
- RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A.; CANTARELLA, H.; FERREIRA, M.E.; LOPES, A.S. & BATAGLIA, O.C. Análise química do solo para fins de fertilidade. Campinas, Fundação Cargill, 1987. 170p.
- RAMOS, L. A. ; NOLLA, A. ; KORNDÖRFER , G. H. ; PEREIRA, H. S. ; CAMARGO, M. S. DE. Reatividade de corretivos da acidez e condicionadores de solo em colunas de lixiviação. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 30:849-857, 2006.
- REIS, M. *Química Integral*, 2º grau: volume único. São Paulo – SP: FTD, 1993. 624p.
- ROSADO V. B; FONTES R. L. F.. Avaliação da eficiência de resíduo industrial como corretivo da acidez do solo para a agricultura. In: *XXIX Congresso Brasileiro de Ciência do Solo*, Ribeirão Preto – SP, 2003, CD-Rom.
- SGM, SECRETARIA DE GEOLOGIA, MINERAÇÃO E TRANSFORMAÇÃO MINERAL. Anuário estatístico: Setor Metalúrgico. Brasília – DF, 2006, 120p.
- SILVA J.; MELLO J.W.V. & CORRÊA M.L.T.. Uso de uma escória de aciaria como fonte de fertilizante fosfatado e zinco para uso agrícola. In: *XXIX Congresso Brasileiro de Ciência do Solo*, Ribeirão Preto – SP, 2003, CD-Rom.

- SILVA, V.; MOTTA, A. C. V.; MELO, V. F.; LIMA, V. C.. Variáveis de acidez em função da mineralogia da fração argila do solo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 32:551-559, 2008.
- SOUSA, D.M.G.; Miranda, L.N. ; OLIVEIRA, S.A . Acidez do solo e sua correção .p. 205-274 In: NOVAIS, R.F; ALVARES, V. H.; BARROS, N, F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTI R. B.; NEVES, J. C .L .. Fertilidade do solo. SBCS (Viçosa, MG) 2007.
- SOUSA, D.M.G. de; VOLKWEISS, S.J. Reação do superfosfato triplo em granulos com o solos. *Revista Brasileira de Ciencia do Solo*, Campinas, v. 11, n. 2, p. 133-140, 1987.
- SOUZA, S. R.; FERNANDES, M. S. . Nitrogênio. In: *Nutrição Mineral de Plantas*. FERNANDES M. S.. (Org.). 1 ed. Voçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2006, v. 1, p. 215-252.
- SPOSITO, G. *The chemistry of soils*. New York, Oxford University Press, 1989. 277p.
- TAIZ, L. & ZEIGER, E. *Fisiologia vegetal*. 3.ed. Porto Alegre, Artmed, 2004.719p.
- TEDESCO, M.J. & MEURER, E.J.. Determinação do valor neutralizante de corretivos de acidez do solo:1–Avaliação do método de neutralização por HCl. *Agronomia Sulriograndense*, Porto Alegre, 16(2):331-339, 1980.
- TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A.; BOHNEN, H. & VOLKWEISS, S.J. *Análise de solo, plantas e outros materiais*. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 174p.
- THOMAS GW, HARGROVE WL. *The chemistry of soil acidity*. In: Adams F, editor. *Soil acidity and liming*. 2nd ed. Madison (WI): American Society of Agronomy. p 3-56. (Agronomy monograph; 12). 1984.
- VALADARES, J. M. S.; BATAGLIA, O. C. & FURLANI, P. S.. Estudo de materiais calcários usados como corretivo do solo no Estado de São Paulo. III. Determinação de Mn, Co, Cu, Zn e Fe. *Bragantia* 33(15):147 – 151, 1974.
- VELOSO, C. A. C.; BORGES, A. L.; MUNIZ, A. S.; VEIGAS, I. A. de J. M. Efeito de diferentes materiais no pH do solo. *Scientia Agrícola*, Piracicaba-SP, 49(1):123-128, 1992.
- VERLENGIA, F. & GARGANTINE, H. Estudo sobre a eficiência de diferentes frações granulométricas de calcário no solo. *Bragantia*, Campinas, v31, n10:119-128. 1972.
- VIDAL A. A.; PEREIRA H. S.; KORNDÖRFER G. H.; CAMARGO M. S. de; RAMOS L. A.. Eficiência de fontes de silício para a cultura do arroz. In: XXIX Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, Ribeirão Preto – SP, 2003, CD-Rom.
- VOGEL, A. *Química analítica qualitativa*. 5.ed. São Paulo, Mestre Jou, 1981. 665p.
- YANG Y.H. ;CHEN S.M. ;CHEN Z. ;ZHANG H.Y. ;SHEN H.G. ;HUA Z.C. LI-NING., Silicon effects on aluminum toxicity to mungbean seedling growth. *Journal-of-Plant-Nutrition*. v.22(4-5):693-700. 1999.
- ZONTA, E. Caracterização fisiológica da resposta à adubação nitrogenada em duas cultivares de arroz. Seropédica: UFRRJ, 164p. Tese de Mestrado. 1996.
- ZONTA, E. Estudos da Tolerância ao Alumínio em Arroz de Sequeiro e Seus Efeitos Sobre a Interface Solo-Planta. Seropédica: UFRRJ, 164p. Tese de Doutorado. 2003.