

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO

FRANKLONE LIMA DA SILVA

**FORMA E GRANULOMETRIA DA SÍLICA AMORFA NO ACÚMULO
DE SI EM ARROZ, MILHO E SOJA E QUANTIFICAÇÃO DE SI NAS
PLANTAS VIA FRX PORTÁTIL**

RECIFE

2025

Franklone Lima da Silva
Engenheiro agrônomo

**Forma e granulometria da sílica amorfa no acúmulo de Si em arroz, milho e soja, e
quantificação de Si nas plantas via FRX portátil**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Ciência do Solo da Universidade Federal
Rural de Pernambuco, como parte dos requisitos
para obtenção do título de Doutor em ciência do
solo

Orientador:
Prof. Dr. Clístenes Williams Araújo do
Nascimento

Coorientador:
Dr. Fernando Bruno Vieira da Silva

Recife

2025

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Sistema Integrado de Bibliotecas da UFRPE
Bibliotecário(a): Auxiliadora Cunha – CRB-4 1134

S586f Silva, Franklone Lima da.
Forma e granulometria da sílica amorfa no acúmulo de Si em arroz, milho e soja, e quantificação de Si nas plantas via FRX portátil / Franklone Lima da Silva. – Recife, 2025.
86 f.; il.

Orientador(a): Clístenes Williams Araújo do Nascimento.

Co-orientador(a): Fernando Bruno Vieira da Silva.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Recife, BR-PE, 2025.

Inclui referências.

1. Fluorescência de raios X. 2. Fertilizantes silicatadas. 3. Glycine max. 4. Nutrição mineral 5. Solubilidade de Si. I. Nascimento, Clístenes Williams Araújo do, orient. II. Silva, Fernando Bruno Vieira da, coorient. III. Título

CDD 631.4

FRANKLONE LIMA DA SILVA

**Forma e granulometria da sílica amorfa no acúmulo de Si em arroz, milho e soja, e
quantificação de Si nas plantas via FRX portátil**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciência do Solo.

Aprovada em 16 de abril de 2025

Prof. Dr. Clístenes Williams Araújo do Nascimento
Orientador
Universidade Federal Rural de Pernambuco

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Cácio Boechat
Universidade Federal do Piauí

Prof. Dr. Edivan Rodrigues de Souza
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Prof. Dr. Leilson Costa Grangeiro
Universidade Federal Rural do Semi-Árido

Dr. Luiz Henrique Vieira de Lima
Universidade Federal Rural de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Francisco Benedito e Marlene Lisboa por terem aberto um caminho inóspito para que eu chegasse até aqui. Representam também a força do povo brasileiro que mesmo diante de tanto boicote, continua acreditando na educação como principal alternativa para a ascensão da nossa gente.

Aos meus irmãos Franklin Lima e Rafael Lima por estarem comigo em todos os momentos fora da academia. Vivemos muito mais!

A minha companheira Maria Daguia, exemplo de afeto, alegria e luta, que me trouxe de volta a sede pela busca de um mundo igualitário.

Ao meu orientador Prof. Clístenes. Obrigado pela paciência e pela confiança ao longo desses anos de cooperação. Obrigado por ser tão necessário para que continuemos competitivos cientificamente a nível mundial.

Ao Dr. Fernando Bruno pelas inúmeras conversas, provocações e reflexões ao longo desses anos de parceria. Muito do que eu aprendi no meio tem contribuição sua.

A Moab Silva e o projeto educação é vida. Foi o primeiro contato que tive de um “mundo” possível dentro da academia. Sempre serei grato.

A CAPES pela concessão da bolsa e CNPq pelos recursos imprescindíveis para que esta pesquisa ocorresse.

Aos professores, professoras e funcionárias do PPG Ciência do solo da UFRPE pelos ensinamentos e dedicação na nossa formação, aqui representados pela coordenadora, Profa Giselle Fracetto, por nossa querida Socorro e Isabella.

Aos colegas de grupo (Silicon boys) pela força e pelo carinho ao longo das jornadas de condução de experimentos e análises. Admilson, Allan, Alysson, Jonathan e Everton.

Ao amigo Dr. Luiz Henrique. Sempre uma boa referência a ser seguida dentro da academia. Tem me ajudado desde quando entrei no grupo. E ao amigo Venâncio pela parceria e boa convivência ao longo desses anos!

A Profa Caroline Biondi e Profa Paula Araújo pelas boas referências dentro e fora da academia. Aprendi muito ao longo dos anos de colaboração.

As pessoas responsáveis pelo funcionamento do Grupo de Pesquisa em Química Ambiental de Solos (GQAS) pela parceria e respeito ao longo desses longos anos de trabalho. Dra Adriana Alves, Dra Simone Lins, Dra Josângela Trezena (Jô) e Profa Caroline Biondi .

Aos amigos e amigas construídos nesse grupo de pesquisa que ofereceu uma infraestrutura (física e emocional) para que eu continuasse sempre motivado ao longo de tanto

tempo. Admilson, Allan, André, Ana Luiza, Daniel, Esther, Everton, Gabriel, Kennoy, Lohana, Jakson, Jennifer, Jonathan, Poliana, Raul, Romane (a francesa mais recifense) e Venâncio

Também aos amigos e amigas que fizeram e fazem a caminhada ser mais suave durante o tempo de doutoramento. Aline, Amanda, Bruno, Carlos, Djennyfer, Fernanda, Marllon, Pablo, Shirley, Taciana.

Ao Instituto de Agronomia de Pernambuco (IPA) aqui representado pelo DR. José Nildo Tabosa por ceder sementes para serem utilizadas neste projeto.

A todos e todas que direta indiretamente torceram para que este momento se tornasse realidade. Obrigado por todo o carinho!

Forma e granulometria da sílica amorfa no acúmulo de Si em arroz, milho e soja, e quantificação de Si nas plantas via FRX portátil

RESUMO GERAL

O silício (Si) tem se consolidado como um elemento de elevada importância na agricultura moderna, especialmente por seu papel na mitigação de estresses abióticos e bióticos, na melhoria da arquitetura vegetal e na promoção do balanço nutricional em diferentes culturas. Considerando a baixa disponibilidade natural de Si em solos tropicais, a variabilidade na eficiência de fertilizantes silicatados e a ausência de métodos rápidos para monitoramento do elemento em tecidos vegetais, esta tese objetivou avaliar aspectos críticos do uso agrônomo do Si, abordando: a) a eficiência na disponibilização de Si de fertilizantes com distintas granulometrias e composições mineralógicas; b) a resposta varietal de culturas ao Si; e, c) a validação de método analítico portátil para sua quantificação. No primeiro estudo, avaliou-se o efeito da forma física e da granulometria de fertilizantes à base de sílica amorfa (FSA), bem como a influência de diferentes camadas sedimentares de uma mina sobre a solubilidade de Si e seu acúmulo em arroz (*Oryza sativa* L.). O segundo experimento avaliou a resposta de 10 cultivares de milho (*Zea mays* L.) e 7 de soja (*Glycine max* L.) à fertilização silicatada (600 kg ha⁻¹ de FSA), sob condições controladas. Por fim, no terceiro estudo, 374 amostras vegetais de diferentes espécies foram analisadas por FRXp, sendo os dados comparados com os obtidos pelo método padrão de digestão alcalina assistida por autoclave, para validação do equipamento portátil. A solubilidade do Si aumentou com a redução do tamanho de partícula (0,7 a 1,2 g kg⁻¹), mas o maior acúmulo na planta (12,7 g kg⁻¹) foi obtido com a formulação em grânulo. Já os fertilizantes compostos por diferentes misturas minerais apresentaram solubilidade superior (até 34,1 g kg⁻¹) e acúmulo de até 18,9 g kg⁻¹ de Si, com benefícios colaterais sobre a absorção de macro e micronutrientes. Os resultados evidenciaram que a composição geoquímica da matéria-prima influencia mais a eficiência agrônoma do que a granulometria isolada. As avaliações genotípicas revelaram ampla variação na absorção de Si: no milho, os teores variaram de 2,5 a 4,0 g kg⁻¹, e na soja de 3,3 a 6,4 g kg⁻¹. Cultivares mais responsivas apresentaram incrementos de até 51 % (milho) e 73% (soja) em relação à testemunha. O Si também incrementou o acúmulo de Ca, Mn, Fe, Zn e Cu, indicando efeitos nutricionais indiretos dependentes da cultivar. A técnica de FRXp apresentou elevada correlação com o método de referência ($R^2 = 0,94$), com erro médio absoluto de 0,43 g kg⁻¹ e erro percentual médio de 8%. A técnica permitiu análises rápidas, não destrutivas e sem uso de reagentes, com elevado grau de reprodutibilidade. A integração dos resultados desta tese reforça o potencial do Si como insumo estratégico para sistemas agrícolas mais produtivos, resilientes e sustentáveis, abordando desde a eficiência das fontes silicatadas até a resposta genética e o monitoramento analítico.

Palavras-chave: Fluorescência de raios X. Fertilizantes silicatados. *Glycine max*. Nutrição mineral. Solubilidade de Si. *Oryza sativa*. Validação analítica. *Zea mays*.

Amorphous silica shape and particle size on Si accumulation in rice, maize, and soybean, and Si quantification in plants using portable XRF

GENERAL ABSTRACT

Silicon (Si) has been increasingly recognized as an element of significant importance in modern agriculture, particularly due to its role in mitigating abiotic and biotic stresses, improving plant architecture, and promoting nutritional balance in various crops. Given the low natural availability of Si in tropical soils, the variability in the efficiency of silicate fertilizers, and the absence of rapid methods for monitoring Si in plant tissues, this thesis aimed to evaluate critical aspects of the agronomic use of Si by addressing: (a) the efficiency of Si release from fertilizers with different particle sizes and mineralogical compositions; (b) the varietal response of crops to Si; and (c) the validation of a portable analytical method for its quantification. In the first study, the effect of physical form and particle size of amorphous silica-based fertilizers (ASF), as well as the influence of different sedimentary layers from a mining site on Si solubility and its accumulation in rice (*Oryza sativa* L.), were evaluated. The second experiment assessed the response of 10 maize (*Zea mays* L.) and 7 soybean (*Glycine max* L.) cultivars to silicate fertilization (600 kg ha⁻¹ of ASF) under controlled conditions. Finally, in the third study, 374 plant samples from various species were analyzed using portable X-ray fluorescence (pXRF), and the results were compared with those obtained through the standard method of autoclave-assisted alkaline digestion to validate the portable device. Si solubility increased with decreasing particle size (0.7 to 1.2 g kg⁻¹), but the highest accumulation in plants (12.7 g kg⁻¹) was achieved with the granular formulation. Fertilizers composed of different mineral mixtures exhibited superior solubility (up to 34.1 g kg⁻¹) and accumulation (up to 18.9 g kg⁻¹ of Si), along with collateral benefits for the uptake of macro- and micronutrients. The results demonstrated that the geochemical composition of raw material has a greater influence on agronomic efficiency than particle size alone. Genotypic evaluations revealed wide variation in Si uptake: in maize, concentrations ranged from 2.5 to 4.0 g kg⁻¹, and in soybean from 3.3 to 6.4 g kg⁻¹. The most responsive cultivars showed increases of up to 51% (maize) and 73% (soybean) compared to the control. Si also enhanced the accumulation of Ca, Mn, Fe, Zn, and Cu, indicating indirect nutritional effects that are cultivar-dependent. The pXRF technique showed a high correlation with the reference method ($R^2 = 0.94$), with a mean absolute error of 0.43 g kg⁻¹ and a mean percentage error of 8%. This technique enabled rapid, non-destructive analyses without the use of reagents, and with a high degree of reproducibility. The integration of the results from this thesis reinforces the potential of Si as a strategic input for more productive, resilient, and sustainable agricultural systems, addressing the efficiency of silicate sources, genetic response, and analytical monitoring.

Keywords: Analytical validation. *Glycine max*. Mineral nutrition. Silicate fertilizers. Si solubility. *Oryza sativa*. X-ray fluorescence. *Zea mays*

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Teores médios de Si solúvel pelo método dos 5 dias ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$) em fertilizantes silicatados amorfos com diferentes granulometria (a) e diferentes misturas relacionadas a mina de origem (b). * $p < 0,05$; ** $p < 0,001$; ns não significativo..... 40
- Figura 2** - Teores médios de Si na parte aérea de arroz submetido a fertilização silicatada amorfa com fertilizantes de diferentes granulometrias (a) e diferentes misturas relacionadas a mina de origem (b). * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$; ns não significativo. 42
- Figura 3** - Teores médios de macronutrientes na parte aérea de arroz submetido a fertilização silicatada amorfa com fertilizantes de diferentes granulometrias (a) e diferentes misturas relacionadas a mina de origem (b). * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$; ns não significativo. 44
- Figura 4** - Teores médios de micronutrientes na parte aérea de arroz submetido a fertilização silicatada amorfa com fertilizantes de diferentes granulometrias * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$; ns não significativo..... 45
- Figura 5** - Teores médios de micronutrientes na parte aérea de arroz submetido a fertilização silicatada amorfa com fertilizantes de diferentes misturas relacionadas a mina de origem (b). * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$; ns não significativo. 46
- Figura 6** - Teores de Si na parte aérea de cultivares de milho e soja sob doses de fertilizante silicatado amorfo. Valores médios seguidos pela mesma letra não diferem pelo teste de Scott–Knott ($p < 0,05$); letras maiúsculas comparam os valores médios dos tratamentos cultivares dentro do mesmo nível dose de fertilizante silicatado; enquanto que, letras minúsculas comparam os valores médios dos tratamentos doses de fertilizante silicato dentro do mesmo nível cultivares. C cultivares de milho e soja; 0 e 600 kg ha⁻¹ de FSA aplicado ao solo..... 58
- Figura 7** - Teores de Ca na parte aérea de cultivares de milho e soja sob doses de fertilizante silicatado amorfo. valores médios seguidos pela mesma letra não diferem pelo teste de Scott–Knott ($p < 0,05$); letras maiúsculas comparam os valores médios dos tratamentos cultivares dentro do mesmo nível dose de fertilizante silicatado; enquanto que, letras minúsculas comparam os valores médios dos tratamentos doses de fertilizante silicato dentro do mesmo nível cultivares. C cultivares de milho e soja; 0 e 600 kg ha⁻¹ de fertilizante silicatado aplicado ao solo..... 62
- Figura 8** - Teores de Mg e P na parte aérea de cultivares de milho e soja sob doses de fertilizante silicatado amorfo. Valores médios seguidos pela mesma letra não diferem pelo teste de Scott–Knott ($p < 0,05$). C cultivares de milho e soja; 0 e 600 kg ha⁻¹ de fertilizante silicatado aplicado ao solo..... 63
- Figura 9** - Teores de Fe e Zn na parte aérea de cultivares de milho sob doses de fertilizante silicatado amorfo. Valores médios seguidos pela mesma letra não diferem pelo teste de Scott–Knott ($p < 0,05$). C cultivares de milho e soja; 0 e 600 kg ha⁻¹ de fertilizante silicatado aplicado ao solo..... 64

Figura 10 - Teores de Mn e Cu na parte aérea de cultivares de milho sob doses de fertilizante silicatado amorfo. Valores médios seguidos pela mesma letra não diferem pelo teste de Scott–Knott ($p < 0,05$); letras maiúsculas comparam os valores médios dos tratamentos cultivares dentro do mesmo nível dose de fertilizante silicatado; enquanto que, letras minúsculas comparam os valores médios dos tratamentos doses de fertilizante silicato dentro do mesmo nível cultivares. C cultivares de milho; 0 e 600 kg ha⁻¹ de fertilizante silicatado aplicado ao solo. 65

Figura 11 - Teores de Fe, Cu, Mn e Zn na parte aérea de cultivares de soja sob doses de fertilizante silicatado amorfo. Valores médios seguidos pela mesma letra não diferem pelo teste de Scott–Knott ($p < 0,05$); letras maiúsculas compar comparam os valores médios dos tratamentos cultivares dentro do mesmo nível dose de fertilizante silicatado; enquanto que, letras minúsculas comparam os valores médios dos tratamentos doses de fertilizante silicato dentro do mesmo nível cultivares. C cultivares de soja; 0 e 600 kg ha⁻¹ de fertilizante silicatado aplicado ao solo. 66

Figura 12 - Correlação entre os teores de Si determinados pelo método de fluorescência de raios X portátil (pXRF) e digestão ácida induzida (AID) em amostras vegetais. 80

Figura 13- Validação cruzada do modelo preditivo utilizando 25% das amostras ($n = 94$). Comparação entre os teores de Si obtidos pelo método de referência (AID) e os estimados por FRXp. 81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Acúmulo de Si em cultivares de diferentes espécies	22
Tabela 2 - Caracterização do solo utilizado no experimento.....	37
Tabela 3 -Valores médios $\pm$ desvio padrão de teores totais de silício, macronutrientes e micronutrientes nos fertilizantes silicatados utilizados nos experimentos	40
Tabela 4 - Estatística descritiva e faixa de concentração nos tecidos foliares determinados pelo método AID	77

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO GERAL	15
1.1 Hipóteses	17
1.2 Objetivos	17
1.2.1 <i>Objetivo geral</i>	17
1.2.2 <i>Objetivos específicos</i>	17
2 REVISÃO DE LITERATURA	18
2.1 <i>Si no solo e em fertilizantes</i>	18
2.2 <i>Si e seu papel em plantas</i>	20
2.3. Variação no acúmulo de Si em plantas e cultivares	21
2.4 Métodos de determinação de Si em plantas	24
2.4.1 <i>Digestão Alcalina</i>	24
2.4.2 <i>Fusão Alcalina</i>	24
2.4.3 <i>Digestão Ácida</i>	25
2.4.4 <i>Determinação gravimétrica de Si</i>	25
2.4.5 <i>Spectrometria de fluorescência de raios X (FRX)</i>	26
Referências	27
3 INFLUÊNCIA DA FORMA E GRANULOMETRIA DO FERTILIZANTE NA SOLUBILIDADE E ACÚMULO DE SILÍCIO EM ARROZ (<i>Oryza sativa</i> L.)	33
3.1 Introdução	35
3.2 Material e métodos	36
3.2.1 <i>Caracterização e preparação do solo</i>	36
3.2.2 <i>Ensaio em casa de vegetação</i>	37
3.2.3 <i>Análises fertilizantes e plantas</i>	38
3.2.4 <i>Análises estatísticas</i>	39
3.3 Resultados e discussão	39
3.3.1 <i>Teores de Si nos fertilizantes</i>	39
3.3.2 <i>Teores de Si nas plantas</i>	42
3.4 Conclusões	46
Referências	47
4 TEOR DE SILÍCIO EM CULTIVARES DE MILHO E SOJA FERTILIZADAS COM SÍLICA AMORFA	51
Resumo	51
4.1 Introdução	53

4.2 Material e métodos	54
4.2.1 Caracterização e preparação do solo	54
4.2.2 Cultivares e Instalação Experimental.....	54
4.2.4 Análises de plantas	55
4.2.5 Análise Estatística.....	56
4.3 Resultados e Discussão	56
4.3.1 Teor de Si nas plantas de milho	56
4.3.2 Teor de Si nas plantas de soja	57
4.3.3 Nutrientes nas cultivares de milho.....	58
4.3.4 Nutrientes nas cultivares de soja.....	60
4.4 Conclusões.....	67
Referências	67
5. DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DO MÉTODO DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X PORTÁTIL PARA A DETERMINAÇÃO DE SI EM PLANTAS	71
5.1 Introdução.....	73
5.2 Material e Métodos	74
5.2.1 Amostras Vegetais.....	74
5.2.2 Determinação de Si pelo método padrão	75
5.2.3 Determinação de Si por FRXp	75
5.2.4 Parâmetros de desempenho do modelo preditivo	75
5.2.5 Análise Estatística.....	77
5.3 Resultados e discussão.....	77
5.3.1 Distribuição dos teores de Si nas amostras avaliadas pelo método AID	77
5.3.2 Validação e predição de modelo.....	79
5.4 Conclusões.....	82
Referências	82
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	86

1. INTRODUÇÃO GERAL

O silício (Si) tem despertado crescente interesse no contexto da agricultura moderna, não apenas por sua abundância na crosta terrestre, mas principalmente por sua capacidade de conferir múltiplos benefícios às plantas cultivadas. Embora não seja classificado como nutriente, há um consenso crescente de que o Si exerce funções importantes na fisiologia vegetal, sobretudo em condições de estresse. A sua aplicação pode representar uma estratégia eficiente para aumentar a produtividade agrícola, especialmente em sistemas expostos a fatores limitantes como seca, salinidade, ataque de pragas e patógenos e contaminação por metais pesados.

Do ponto de vista agronômico, os solos tropicais, onde se localiza grande parte das áreas de produção agrícola no Brasil, apresentam teores naturalmente baixos de Si disponível. Essa limitação torna necessária a suplementação do elemento por meio de fontes de fertilizantes, o que abre espaço para a discussão sobre a eficiência agronômica dos diferentes materiais disponíveis. A variabilidade na solubilidade, na capacidade de correção da acidez e na dinâmica de liberação de Si torna fundamental compreender a interação entre os fertilizantes silicatados e as características dos solos, a fim de desenvolver recomendações racionais para uso desses fertilizantes.

Outro aspecto relevante para o manejo do Si está relacionado à diversidade genética das plantas cultivadas. Cultivares distintas, mesmo dentro da mesma espécie, podem apresentar variação significativa na capacidade de absorver e acumular o elemento. Essa heterogeneidade pode impactar significativamente a resposta das plantas à fertilização silicatada, tanto em termos de acúmulo de biomassa quanto na mitigação de estresses. Assim, a caracterização da resposta varietal ao Si deve ser considerada um componente importante no desenvolvimento de programas de manejo.

Com o avanço da pesquisa sobre o papel do Si nas plantas, também torna-se igualmente necessário aprimorar as técnicas analíticas utilizadas para sua quantificação. Métodos como digestão química, fusão alcalina e espectrometria têm sido amplamente empregados, cada um com suas vantagens, limitações e adequações a diferentes tipos de amostra. Mais recentemente, abordagens inovadoras como a espectrometria de fluorescência de raios X portátil (FRXp) têm ganhado destaque oferecendo rapidez, praticidade e menor impacto ambiental, já que não exigem a digestão ácida das amostras.

Diante desse cenário, é fundamental aprofundar a compreensão dos múltiplos aspectos relacionados ao Si na agricultura, desde seu papel nas plantas e nos solos, passando pela escolha adequada das fontes fertilizantes, até a resposta das cultivares e a seleção dos métodos analíticos

mais apropriados. A integração desses conhecimentos abordados nesta tese pode ampliar o uso do Si na agricultura, fortalecendo seu papel para aumentar a produtividade, a resiliência das culturas e a sustentabilidade dos sistemas agrícolas.

1.1 Hipóteses

1. A granulometria e o processo de fabricação do fertilizante silicatado amorfo influenciam a solubilidade do Si e sua absorção pelo arroz.
2. As diferenças na solubilidade de Si e acúmulo em arroz estão relacionadas à origem e composição das camadas sedimentares da terra diatomácea usadas na fabricação do fertilizante.
3. Há variação significativa no acúmulo de Si entre cultivares de milho e de soja submetidas à fertilização silicatada.
4. A fluorescência de raios X portátil (FRXp) é eficiente na quantificação de Si em tecidos vegetais, podendo auxiliar métodos convencionais de análise.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

Avaliar o teor de Si em arroz, milho e soja com o uso de fertilizantes silicatados amorfos, considerando formas físicas e processos de extração, além de desenvolver e validar um método portátil de fluorescência de raios X (FRXp) para quantificação rápida e precisa de Si em tecidos vegetais.

1.2.2 Objetivos específicos

1. Avaliar o impacto da granulometria dos FSA na solubilidade e no acúmulo de Si em plantas de arroz.
2. Investigar o efeito da origem e do processamento de camadas sedimentares de terra diatomácea na liberação e absorção de Si pelos fertilizantes silicatados amorfos.
3. Identificar a forma física do fertilizante silicatado amorfo que proporciona maior eficiência na liberação e absorção de Si pelas plantas.
4. Comparar o acúmulo de Si em diferentes cultivares de milho e soja tratadas com fertilizante silicatado amorfo.
5. Desenvolver e validar um método de fluorescência de raios X portátil (FRXp) para quantificação de Si em tecidos vegetais.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Si no solo e em fertilizantes

O Si é o segundo elemento mais abundante na crosta terrestre, representando cerca de 28% de sua composição, predominantemente na forma de silicatos e óxidos (RICHMOND; SUSSMAN, 2003). No entanto, a abundância total do elemento não reflete diretamente sua disponibilidade para as plantas, que absorvem o Si principalmente na forma de ácido monossilícico (H_4SiO_4) dissolvido na solução do solo (EXLEY, 1998). A concentração de Si na solução do solo geralmente varia entre 2,8 e 17,1 mg L^{-1} , mas pode apresentar valores superiores ou inferiores dependendo das características edáficas e das condições ambientais (ZELLNER et al., 2021).

A disponibilidade de H_4SiO_4 no solo está diretamente relacionada à solubilidade dos minerais silicatados e aos processos de sorção e dessorção, que regulam sua retenção e liberação no ambiente (TUBANA et al., 2016). As reações de sorção/dessorção são influenciadas por fatores como a presença de óxidos e hidróxidos de ferro (Fe) e alumínio (Al), o pH do solo e a mineralogia do material parental (MEUNIER et al., 2010; HAYNES; ZHOU, 2020). À medida que o pH se aproxima da constante de dissociação do H_4SiO_4 ($\text{pH} \approx 9,8$), forma-se o ânion H_3SiO_4^- , aumentando a sorção de Si nos óxidos e reduzindo sua disponibilidade para as plantas. No entanto, esse fenômeno depende do tempo de contato com o solo. Por exemplo, Haynes e Zhou (2020) observaram que, após 60 dias de incubação, apenas 45% do Si sorvido no solo foi dessorvido para a solução, indicando que o tempo de contato entre as partículas do solo e a solução pode afetar significativamente a biodisponibilidade do elemento.

Outro fator crítico na determinação da disponibilidade de Si é o método de extração utilizado para quantificar o elemento no solo. A escolha do extrator pode influenciar a correlação entre os teores de Si disponíveis e a textura do solo. Por exemplo, Meyer e Keeping (2001) demonstraram que a extração com soluções ácidas apresentou maior correlação com a fração argilosa do solo, permitindo a liberação de Si retido na superfície de óxidos de Fe e Al, que não seria acessado por extratores neutros, como CaCl_2 0,1 mol L^{-1} . Assim, entender os mecanismos que controlam a liberação do Si em solos são fundamentais para definir estratégias eficazes não apenas na escolha do método de extração, mas também para a suplementação de Si no solo, especialmente considerando a ampla diversidade de fontes silicatadas disponíveis e suas distintas características físicas e químicas (KEEPING, 2017; CHANDRAKALA et al.,

2019).

As fontes silicatadas variam em termos de solubilidade e capacidade de correção da acidez do solo. Materiais como escórias de siderurgia e silicatos de cálcio e magnésio não apenas fornecem Si, mas também elevam o pH do solo, tornando o ambiente mais favorável ao crescimento de raízes e à absorção de nutrientes (KEEPING et al., 2017b). Em contrapartida, fertilizantes derivados de sílica amorfa (FSA) apresentam boa solubilidade, mas não exercem efeito na neutralização da acidez (HAYNES, 2019). Em solos previamente corrigidos para pH acima de 6,0, os FSA podem representar uma alternativa mais eficiente, pois fornecem Si prontamente disponível, ao contrário das fontes alcalinizantes, que podem necessitar de aplicações em doses mais elevadas para garantir uma liberação contínua do elemento (BABU et al., 2016; KEEPING et al., 2017b).

A correlação entre o teor total de Si em uma fonte fertilizante e sua real disponibilidade para as plantas nem sempre é evidente, pois a estrutura cristalina do material influencia diretamente sua taxa de dissolução (HAYNES, 2013; KEEPING et al., 2017). Babu et al. (2016) demonstraram que escórias de siderurgia apresentam uma taxa de liberação de Si mais rápida e eficiente em comparação com a wollastonita, um mineral de silicato cristalino mais resistente à dissolução. Esses resultados reforçam a necessidade de considerar não apenas a concentração total de Si nos fertilizantes, mas também sua granulometria, forma química e interação com o solo, a fim de otimizar o manejo da fertilização e maximizar seus benefícios para as culturas.

A aplicação de diferentes fontes de Si, como silicato de cálcio, ácido silícico, escória de siderurgia e FSA, contribui significativamente para o aumento da produtividade e desempenho das culturas, especialmente sob condições de estresse no campo. Por exemplo, Camargo et al. (2021) relataram um aumento de 14% na biomassa do colmo de cana-de-açúcar com a aplicação de 500 kg ha⁻¹ de silicato de cálcio, enquanto Nascimento et al. (2019) observaram um incremento de 30% no rendimento do melão submetido a 200 kg ha⁻¹ de fertilizante silicatado amorfo. De forma semelhante, a aplicação de 750 ha⁻¹ de FSA resultou em aumento de 71% da biomassa foliar e 20% da produtividade de colmos em cana-de-açúcar (OLIVA et al., 2021).

Os FSA têm mostrado boas respostas em produtividade agrícola em diversas culturas (ANITHA E PRAKASH, 2015; MARELLA et al., 2020; NASCIMENTO et al., 2021), com efeitos também na resistência das plantas a estresses abióticos e bióticos (PATI et al., 2016; OLIVA et al., 2021). Entretanto, a variação na composição química e na granulometria das fontes de terra diatomácea usadas nos fertilizantes ainda precisam ser mais bem compreendidos para otimizar a eficiência agrônômica (DEMENT et al., 1963; TAYADE et al.,

2022).

2.2 Si e seu papel em plantas

O Si, apesar de não ser classificado como um nutriente, desempenha um papel fundamental na mitigação de estresses bióticos e abióticos, incluindo seca, salinidade, radiação UV, metais pesados e patógenos (BOKOR et al., 2021; BARÃO, 2022; CAMARGO et al., 2021). Além disso, diversos estudos indicam que o Si pode contribuir significativamente para o aumento da produtividade e da qualidade de culturas agrícolas, como arroz, cana-de-açúcar e trigo (GUNTZER et al., 2012; NASCIMENTO et al., 2021; OLIVA et al., 2021). Sua suplementação é especialmente benéfica em solos com baixos teores de Si disponível, como aqueles encontrados em climas tropicais, onde a absorção do elemento pelas plantas pode ser limitada, resultando em redução de produtividade (MA, 2004; LIANG et al., 2007).

A aplicação de Si no trigo (*Triticum aestivum* L.) melhorou significativamente a tolerância à seca, promovendo maior eficiência no uso da água e mantendo a fotossíntese mesmo sob déficit hídrico (AHMAD et al., 2016). De forma semelhante, ALAM et al. (2020) observaram incremento na biomassa e na qualidade dos frutos de melão (*Cucumis melo* L.) sob estresse hídrico, atribuído à capacidade do Si afetar a homeostase de íons essenciais e melhorar a integridade das membranas celulares. Al-aghabary et al. (2004) verificaram aumento no teor de clorofila e na atividade de enzimas antioxidantes no tomate (*Solanum lycopersicum* L.) cultivado sob condições salinas após a aplicação de fertilizantes silicatados. Além disso, estudos sobre os efeitos do Si na mitigação da toxicidade de metais pesados em plantas indicam que o elemento ajuda a reduzir os estresses associados a esses contaminantes (CUNHA et al., 2008; SILVA et al., 2023). Esses benefícios são atribuídos à precipitação de metais com fitólitos nas paredes celulares, o que diminui o acúmulo do contaminante, além da capacidade do Si de reduzir a atividade de espécies reativas de oxigênio (ROS).

Além dos efeitos relacionados a estresses abióticos, a aplicação de Si tem se mostrado uma estratégia eficaz para reduzir os danos causados por estresses bióticos em diversas culturas, reduzindo a severidade de doenças e o ataque de pragas. A maior parte desses efeitos é devida à deposição de sílica na epiderme vegetal. Por exemplo, a barreira estrutural criada pelos fitólitos diminui a penetração de fungos, como demonstrado por Wagner (1940) para o oídio (*Sphaerotheca fuliginea*). De forma semelhante, Rodrigues et al. (2003) observaram que o Si reduziu a severidade da brusone (*Magnaporthe oryzae*) no arroz, ao reforçar a parede celular e induzir a produção de fitoalexinas com ação antifúngica.

Em experimentos com cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*), Kvedaras e Keeping (2007) relataram que a adição de Si reduziu significativamente os danos causados pela broca-do-colmo (*Eldana saccharina*), uma vez que o aumento da dureza dos tecidos vegetais dificultou a alimentação do inseto. Esse efeito também foi observado por Massey e Hartley (2009), que verificaram que gramíneas enriquecidas com Si apresentaram folhas abrasivas, resultando no desgaste das mandíbulas de *Spodoptera exempta*, reduzindo sua taxa de alimentação.

Embora a barreira apoplástica seja um conceito fundamental para explicar os efeitos físicos do Si, há indícios de que seu papel vai além dessa função estrutural. O Si também influencia a dinâmica da resposta ao estresse, reduzindo a produção excessiva de ROS e melhorando a homeostase antioxidante, o que é essencial para mitigar os danos celulares induzidos por estresses ambientais (LIANG et al., 2003; ZHU et al., 2004). Em arroz, Ye et al. (2013) demonstraram que a suplementação de Si aumentou a resistência ao desfolhador *Cnaphalocrocis medinalis*, promovendo a ativação de mecanismos de defesa mediados por jasmonatos.

2.3. Variação no acúmulo de Si em plantas e cultivares

A existência de diferentes cultivares dentro de uma mesma espécie agrícola reflete o processo de seleção genética e melhoramento vegetal, que busca atender a diferentes demandas produtivas, ambientais e econômicas. Há uma ampla diversidade de cultivares desenvolvidas para diferentes condições de solo, clima e manejo agrícola. Algumas cultivares são selecionadas para resistência a pragas e doenças, enquanto outras são otimizadas para maior eficiência no uso de nutrientes, tolerância à seca ou produtividade (LOPES; REYNOLDS, 2010; CATIVELLI et al., 2008; FISHER; EDMEADES, 2010). Essas diferenças genéticas também impactam a capacidade das plantas de absorver e acumular Si, o que pode influenciar a resposta ao manejo da fertilização silicatada e, conseqüentemente, os resultados em redução de estresses ambientais e produtividade.

A variabilidade entre cultivares pode ser usada para adaptação a sistemas agrícolas distintos. No milho, por exemplo, há cultivares híbridas que oferecem alta produtividade, mas requerem maior manejo nutricional, e cultivares de polinização aberta, que apresentam maior rusticidade e são utilizadas em sistemas de produção de baixo insumo (CARVALHO et al., 2008). Na soja, as cultivares podem ser classificadas por grupo de maturação, ciclo de desenvolvimento e resistência a fatores ambientais, como alta tolerância ao alumínio em solos ácidos (ZANON et al., 2015). Essa diversidade genética impacta diretamente a forma como

cada cultivar responde ao fornecimento de Si, tornando fundamental a caracterização dessas respostas para otimizar o manejo nutricional da cultura.

A capacidade de absorção e acúmulo de Si varia amplamente entre cultivares dentro da mesma espécie (Tabela 1). O milho é uma cultura classificada como acumuladora intermediária de Si, com teores geralmente variando entre 0,5% e 2,0% na matéria seca (MA; MYIAKE; TAKAHASHI, 2002), embora haja variações significativas entre cultivares. Por exemplo, Deren (2001) relatou diferenças de até 50% no teor de Si foliar entre híbridos comerciais, sugerindo que fatores genéticos influenciam a eficiência da absorção e translocação do elemento na planta. Cultivares híbridas modernas apresentam maior acúmulo de Si quando comparadas a linhagens tradicionais, possivelmente devido a diferenças morfológicas na estrutura radicular e na eficiência do transporte do elemento (BOKOR et al., 2015).

Tabela 1 - Acúmulo de Si em cultivares de diferentes espécies de

<i>Poaceae (Gramíneas)</i>					
Espécie	Cultivares	Fonte de Si	Dose	Teor Si	Referência
Arroz (<i>Oryza sativa</i>)	TamTam (arroz vermelho)	Sílica amorfa sintética	50 g kg ⁻¹ solo	48 g kg ⁻¹	SCHALLER et al., 2019
	Arelate (arroz marrom)			37 g kg ⁻¹	
Arroz (<i>Oryza sativa</i>)	Nipponbare (japônica)	Si presente naturalmente no solo	Sem aplicação	30,3 g kg ⁻¹	MA et al., 2007
	Kasalath (indica)			25,1 g kg ⁻¹	
Cana-de-açúcar (<i>Saccharum spp.</i>)	IACSP93 3046	Si presente naturalmente no solo	Sem aplicação	10,9 g kg ⁻¹	CAMARGO et al., 2010
	IAC91 1099			10,7 g kg ⁻¹	
	IACSP93 6006			10,2 g kg ⁻¹	
	IAC86 2480			9,7 g kg ⁻¹	
	IACSP94 2094			9,3 g kg ⁻¹	
	IAC91 2101			9,1 g kg ⁻¹	
	IAC87 3396			8,4 g kg ⁻¹	
	RB86 7515			7,3 g kg ⁻¹	
	IACSP94 4004			7,0 g kg ⁻¹	
Cana-de-açúcar (<i>Saccharum spp.</i>)	SP79-1011	Silicato de potássio	800 kg ha ⁻¹	23 g kg ⁻¹	KORDORFER et al., 2011
	SP80-1816			16 g kg ⁻¹	
	SP81-3250			15,6 g kg ⁻¹	
Trigo (<i>Triticum aestivum</i>)	Inqlaab-91		2 mmol	7,96 g kg ⁻¹	TAHIR et al., 2010
	SARC-5			7,21 g kg ⁻¹	
	Auqab-2000			7,20 g kg ⁻¹	

	SARC-1			6,86 g kg ⁻¹	
	SARC-3			3,33 g kg ⁻¹	
Milho (<i>Zea mays</i>)	CMH12-586	Silicato de cálcio	150 kg ha ⁻¹	0.92 g kg ⁻¹	VASUDEVAN E THYAGARAJAN, 2022
	CMH15-005			0.63 g kg ⁻¹	
<i>Leguminosae</i>					
Espécie	Cultivares	Fonte de Si	Dose	Teor Si	Referência
Soja (<i>Glycine max</i>)	Danbaek	Silicato de sódio	2 mmol	0.8 g kg ⁻¹	PARK et al., 2019
	Sinpaldal			0,55 g kg ⁻¹	
	Gumjunglho			0,4 g kg ⁻¹	
Soja (<i>Glycine max</i>)	Hikmoksorip	Silicato potássio	1,7 mmol	24 g kg ⁻¹	DESHMUKH et al., 2013
	Jack			7,7 g kg ⁻¹	
	William			4,0 g kg ⁻¹	
Soja (<i>Glycine max</i>)	Katool	Silicato potássio	600 mg kg ⁻¹	325 g vaso ⁻¹	SHAMSHIRIPOUR et al., 2021
	Saman			300 g vaso ⁻¹	
	Saland			210 g vaso ⁻¹	
	Sari			159 g vaso ⁻¹	
Grão de bico (<i>Cicer arietinum L</i>)	Canitez-87	Silicato sódio	100 mg kg ⁻¹	3,7 g kg ⁻¹	GUNES et al., 2007
				2,5 g kg ⁻¹	
	Izmir-92			2 g kg ⁻¹	
	Er-99				
<i>Outras Espécies</i>					
Espécie	Cultivares	Fonte de Si	Dose	Teor Si	Referência
Abóbora (<i>Curcubita Pepo L</i>)	Shintosa	Silicato de sódio	2 mmol	0,24 g vaso ⁻¹	IWASAKI; MATSUMURA, 1999
	Super unryu			0,025 g vaso ⁻¹	
Petunia (<i>Petunia ·hybrida</i>)	Limoncello	Silicato de potássio	2 mmol	17,65 g kg ⁻¹	BOLDT E ATLAND, 2021
	Black Cherry			7,99 g kg ⁻¹	

Na soja, a variação genética na absorção de Si é ainda mais expressiva (Tabela 1). Estudos conduzidos por Deshmukh et al. (2013) indicaram que algumas cultivares acumulam até seis vezes mais Si do que outras, mesmo cultivadas sob as mesmas condições ambientais. Essa diferença pode significar a resposta diferenciada da cultivar à aplicação de Si. Enquanto algumas variedades comerciais alcançaram teores de 2,4% de Si na matéria seca, outras ficaram abaixo de 0,4%. Esse diferencial pode ser atribuído à estrutura do sistema radicular, à composição da parede celular e à deposição de Si nos tecidos vegetais. Além disso, Shamshiripour et al (2022) relataram que cultivares de soja com maior acúmulo de Si também apresentaram maior biomassa radicular e melhor desenvolvimento de nódulos, sugerindo que o elemento pode ter um papel indireto na nutrição e no crescimento da cultura.

2.4 Métodos de determinação de Si em plantas

2.4.1 Digestão Alcalina

A digestão alcalina assistida por autoclave é um dos métodos mais amplamente utilizados para extração de Si de tecidos vegetais. Esse método foi desenvolvido como uma alternativa mais segura e eficiente em relação às fusões alcalinas e digestões ácidas tradicionais (ELLIOTT; SNYDER, 1991). O procedimento envolve a digestão das amostras vegetais secas e moídas com NaOH 1 mol L⁻¹, sob aquecimento em autoclave a 121°C por uma hora. O Si solubilizado é posteriormente quantificado por colorimetria utilizando azul de molibdênio como reagente (ELLIOTT; SNYDER; JONES, 1988).

Ao longo dos anos, variações da metodologia foram introduzidas para aprimorar a eficiência da extração e minimizar interferências. Estudos apontam que o ajuste do pH da solução alcalina antes da análise pode evitar a precipitação de complexos de ferro e alumínio, que interferem na determinação espectrofotométrica do Si (HALLMARK; WILDING, 1982). Além disso, a adição de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) durante a digestão tem sido explorada para melhorar a degradação da matriz orgânica e garantir maior recuperação do Si solubilizado (ELLIOTT; SNYDER, 1991).

Outra modificação importante foi o refinamento dos tempos de digestão e da concentração da solução alcalina. Pesquisas indicam que a utilização de NaOH em concentrações mais elevadas (2 mol L⁻¹ ou 4 mol L⁻¹) pode resultar em extração mais eficiente, especialmente para tecidos vegetais lignificados ou contendo altos teores de fitólitos (KRASKA; BREITENBECK, 2010). No entanto, esse ajuste deve ser feito com cautela, pois soluções muito concentradas podem levar à formação de precipitados indesejáveis e comprometer a precisão da quantificação.

2.4.2 Fusão Alcalina

A fusão alcalina é uma técnica tradicional para solubilização de Si em materiais biológicos e geológicos. Esse método envolve a queima da amostra a altas temperaturas (550°C), seguida pela fusão do resíduo com hidróxido de sódio (NaOH) ou carbonato de sódio (Na₂CO₃). Após a fusão, o resíduo fundido é dissolvido em ácido, geralmente ácido clorídrico (HCl), para posterior análise espectrofotométrica ou por espectrometria de absorção atômica ou plasma indutivamente acoplado (HAYSOM; OSTATEK, 2006). Embora seja eficiente na extração do Si, a fusão alcalina requer equipamentos especializados, maior consumo energético

e pode apresentar riscos ocupacionais devido ao manuseio de reagentes altamente corrosivos (ELLIOTT; SNYDER, 1991).

Estudos mais recentes exploraram variações da fusão alcalina para otimizar a eficiência do método e reduzir custos operacionais. A substituição parcial de NaOH por LiBO_2 (tetraborato de lítio) tem sido testada para melhorar a solubilidade do Si, permitindo menor consumo de reagentes ácidos na etapa de dissolução posterior (TOWETT et al., 2015). Essa abordagem também minimiza a formação de resíduos sólidos que podem interferir na quantificação. Além disso, avanços na automação do processo de fusão têm permitido maior reprodutibilidade dos resultados. O desenvolvimento de fornos programáveis com controle preciso de temperatura e tempo de aquecimento reduziu a variabilidade entre amostras e permitiu a aplicação do método em diferentes matrizes vegetais sem a necessidade de ajustes complexos (REIDINGER et al., 2012).

2.4.3 Digestão Ácida

A digestão ácida é uma alternativa amplamente empregada na solubilização de Si em amostras vegetais. O método utiliza ácidos fortes, como ácido nítrico (HNO_3), ácido perclórico (HClO_4) e ácido fluorídrico (HF), para decompor a matriz orgânica e liberar o Si solubilizado (HAYSON; OSTATEK-BOCZYNSKI, 2006). Embora essa técnica seja eficiente, seu uso é limitado devido à periculosidade do HF, que pode causar queimaduras graves e danificar equipamentos laboratoriais. Além disso, a volatilização do Si durante a digestão pode comprometer a precisão dos resultados (TABER et al., 2007).

Variações do método têm sido exploradas para reduzir os riscos associados ao uso de HF. Uma abordagem recente envolve a substituição parcial ou total do HF por misturas de HNO_3 - HClO_4 - H_2O_2 , que garantem a digestão eficiente da matriz vegetal sem comprometer a recuperação do Si (FENG et al., 1999). Além disso, o uso de digestão assistida por micro-ondas tem se mostrado uma alternativa promissora, proporcionando uma extração mais rápida e segura, com menor degradação de componentes críticos para a quantificação do Si (HAYSON; OSTATEK-BOCZYNSKI, 2006).

2.4.4 Determinação gravimétrica de Si

A determinação de Si por gravimetria é um dos métodos mais antigos e confiáveis para quantificação de Si total em tecidos vegetais. Esse procedimento baseia-se na precipitação e pesagem da sílica (SiO_2) após a digestão ácida da amostra (ELLIOTT et al., 1988). O método

tradicional envolve a decomposição da matéria orgânica com HNO_3 e H_2SO_4 , seguida da remoção seletiva de impurezas e calcinação do resíduo a 550°C , convertendo a sílica em uma forma estável para quantificação. Embora altamente preciso, esse método é lento, laborioso e pode introduzir perdas analíticas devido à necessidade de múltiplas etapas de filtração e lavagem (YOSHIDA et al., 1976). Apesar dessas limitações, a gravimetria continua sendo utilizada como referência para calibração e validação de métodos instrumentais modernos, como ICP-OES e FRXp (REIDINGER et al., 2012).

2.4.5 Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)

A espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) pode ser uma alternativa promissora para a determinação de Si em tecidos vegetais, oferecendo rapidez, precisão e a vantagem de não requerer o uso de reagentes químicos. O método baseia-se na excitação dos átomos de Si por um feixe de raios X de alta energia, promovendo a emissão de raios X secundários característicos do elemento. Esses sinais são detectados e quantificados, permitindo a determinação do teor de Si na amostra sem a necessidade de preparação laboratorial complexa (REIDINGER et al., 2012).

Estudos demonstram que a FRX portátil (FRXp) apresenta correlação elevada ($R^2 > 0,90$) com métodos convencionais, como espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) e digestão alcalina assistida por autoclave, quando devidamente calibrada com padrões apropriados (TOWETT et al., 2015). No entanto, fatores como a matriz da amostra, granulometria e teor de umidade podem influenciar na acurácia das medições, exigindo calibrações específicas para cada tipo de material vegetal analisado. Além disso, a ausência de padrões certificados para Si ainda representa um desafio para a ampla adoção da técnica, uma vez que a calibração inadequada pode comprometer a exatidão dos resultados (LIMA et al., 2024).

Apesar dessas limitações, a FRXp oferece vantagens significativas, como a rapidez da análise, não necessidade de reagentes perigosos e possibilidade de quantificação direta em grandes volumes de amostras. Reidinger et al (2012) ndicam que a FRXp pode processar até 200 amostras por dia, tornando-se uma ferramenta valiosa para monitoramento nutricional em larga escala e pesquisa agrônômica aplicada (REIDINGER et al., 2012). Além disso, a técnica é menos suscetível a interferências químicas decorrentes da digestão, visto que a excitação dos átomos ocorre sem a necessidade de solubilização do elemento. Com o aprimoramento dos dispositivos portáteis e a implementação de padrões de referência mais robustos, a FRXp tende

a se tornar uma alternativa cada vez mais viável para a análise de Si em plantas, especialmente em estudos de campo e ensaios agronômicos que demandam análises rápidas e eficientes.

Referências

- AHMAD, P.; AHANGER, M. A.; ALAM, P.; ALYEMENI, M. N.; WIJAYA, L.; ALI, S.; ASHRAF, M. Silicon (Si) supplementation alleviates NaCl toxicity in mung bean [*Vigna radiata* (L.) Wilczek] through the modifications of physio-biochemical attributes and key antioxidant enzymes. **Journal of Plant Growth Regulation**, v. 38, n. 1, p. 70-82, 2018. <https://doi.org/10.1007/s00344-018-9810-2>
- ALAM, A.; HARIYANTO, B.; ULLAH, H. Effects of Silicon on Growth, Yield and Fruit Quality of Cantaloupe under Drought Stress. **Silicon**, 13, 3153–3162 (2021). <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00673-1>
- AL-AGHABARY, K.; ZHU, Z.; SHI, Q. Influence of silicon supply on chlorophyll content, chlorophyll fluorescence, and antioxidative enzyme activities in tomato plants under salt stress. **Journal of Plant Nutrition**, v. 27, n. 12, p. 2101-2115, 2004.
- ANITHA, M. S.; PRAKASH, N. B. Evaluation of different grades of diatomite on pH and plant available silicon in acidic and alkaline soils. **Mysore Journal of Agricultural Sciences**, v. 49, n. 2, p. 161-166, 2015.
- BABU, T.; TUBANA, B.; PAYE, W.; KANKE, Y.; DATNOFF, L. Establishing soil silicon test procedure and critical silicon level for rice in Louisiana soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 47, p. 1578-1597, 2016. <http://dx.doi.org/10.1080/00103624.2016.1194996>
- BARÃO, L. The use of Si-based fertilization to improve agricultural performance. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, v. 23, p. 1096-1108, 2023. <https://doi.org/10.1007/s42729-022-01106-1>
- BOKOR, B.; BOKOROVÁ, S.; ONDOŠ, S.; ŠVUBOVÁ, R.; LUKÁČOVÁ, Z.; HYBLOVÁ, M.; SZEMES, T.; LUX, A. Ionome and expression level of Si transporter genes (Lsi1, Lsi2, Lsi6) affected by Zn and Si interaction in maize. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, p. 6800-6811, 2015. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3876-6>
- BOLDT, J. K.; ALTLAND, J. E. Petunia (Petunia ×hybrida) Cultivars Vary in Silicon Accumulation and Distribution. **HortScience**, v. 56, n. 3, p. 305-312, 2021. <https://doi.org/10.21273/HORTSCI15486-20>
- CAMARGO, M. S.; HONAINÉ, M. F.; OSTERRIETH, M.; BOZZA, N. G.; SILVA, V. M.; BENVENUTO, M. L.; SILVA, M. A. Silicon fertilization increases gas-exchange and biomass by silicophytolith deposition in the leaves of contrasting drought-tolerant sugarcane cultivars under well-watered conditions. **Plant and Soil**, v. 466, p. 581-595, 2021. <https://doi.org/10.1007/s11104-021-05063-z>
- CAMARGO, M. S.; KORNDÖRFER, G. H.; KORNDÖRFER, C. M.; PEREIRA, H. S. Acúmulo de silício por cultivares de cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, n. 1, p. 41-49, 2010. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832010000100005>
- CAMARGO, M. S.; PEREIRA, H. S.; KORNDÖRFER, G. H.; QUEIROZ, A. A.; REIS, C. B. A. Soil reaction and absorption of silicon by rice. **Scientia Agricola**, v. 64, p. 176-180, 2007.

CARVALHO, H. W. L.; CARDOSO, M. J.; ROCHA, L. M. P.; PACHECO, C. A. P.; OLIVEIRA, I. R.; TABOSA, J. N.; LIRA, M. A.; OLIVEIRA, E. A. S.; NASCIMENTO, M. M. A.; SIMPLÍCIO, J. B.; COUTINHO, G. V.; BRITO, A. R. M.; TAVARES, J. A.; TAVARES FILHO, J. J.; MELO, K. E. O.; FEITOSA, L. F.; MENEZES, A. F.; RODRIGUES, C. S.; SILVA, B. S. F. Desempenho de cultivares de milho na região Nordeste do Brasil: safra 2006/2007. Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2008. (**Comunicado Técnico**, 76). <https://www.embrapa.br/tabuleiros-costeiros>.

CHANDRAKALA, C.; VOLETI, S. R.; BANDEPPA, S.; KUMAR, S.; LATHA, P. C. Silicate solubilization and plant growth promoting potential of *Rhizobium* sp. isolated from rice rhizosphere. **Silicon**, v. 11, p. 2895-2906, 2019. <https://doi.org/10.1007/s12633-019-0079-2>

COSKUN, D.; DESHMUKH, R.; SONAH, H.; MENZIES, J. G.; REYNOLDS, O.; MA, J. F.; KRONZUCKER, H. J.; BÉLANGER, R. R. The controversies of silicon's role in plant biology. **New Phytologist**, v. 221, p. 67-85, 2019. <https://doi.org/10.1111/nph.15343>

CUNHA, K. P. V.; NASCIMENTO, C. W. A. Silicon effects on metal tolerance and structural changes in maize (*Zea mays* L.) grown on a cadmium and zinc enriched soil. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 197, p. 323-330, 2009. <https://doi.org/10.1007/s11270-008-9814-9>

DEMENT, J. D.; HILL, W. L.; FOX, E. J. The effect of particle size on phosphate fertilizers' solubility and availability. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 11, n. 3, p. 233-237, 1963.

DEREN, C. W. Plant genotype, silicon concentration, and silicon-related responses. In: DATNOFF, L. E.; SNYDER, G. H.; KORNDÖRFER, G. H. (Eds.). **Silicon in Agriculture**. Amsterdam: Elsevier, 2001. Cap. 8, p. 149-159. [https://doi.org/10.1016/S0928-3420\(01\)80012-4](https://doi.org/10.1016/S0928-3420(01)80012-4).

DESHMUKH, R. K.; VIVANCOS, J.; GUÉRIN, V.; SONAH, H.; LABBÉ, C.; BELZILE, F.; BÉLANGER, R. R. Identification and functional characterization of silicon transporters in soybean using comparative genomics of major intrinsic proteins in Arabidopsis and rice. **Plant Mol Biol**. 2013 Nov;83(4-5):303-15. doi: 10.1007/s11103-013-0087-3

ELLIOTT, C. L.; SNYDER, G. H. Autoclave-induced digestion for the colorimetric determination of silicon in rice straw. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 39, n. 6, p. 1118-1119, 1991. <https://doi.org/10.1021/jf00006a024>.

ELLIOTT, C. L.; SNYDER, G. H.; JONES, D. B. Rapid gravimetric determination of Si in rice straw. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 19, n. 13, p. 1543-1550, 1988. <https://doi.org/10.1080/00103628809368032>.

EXLEY, C. Silicon in life: a bioinorganic solution to bioorganic essentiality. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 69, p. 139-144, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0162-0134\(97\)10010-1](https://doi.org/10.1016/S0162-0134(97)10010-1)

FISCHER, R. A.; EDMÉADES, G. O. *Breeding and cereal yield progress*. **Crop Science**, v. 50, n. S1, p. S-85-S-98, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.2135/cropsci2009.10.0564>. Acesso em: 10 out. 2023.

FENG, X.; WU, S.; WHARMBY, A.; WITTMEIER, A. Microwave digestion of plant and grain standard reference materials in nitric and hydrofluoric acids for multi-elemental determination by inductively coupled plasma mass spectrometry. **J. Anal. At. Spectrom.** 1999, 14, 939-946

- GUNTZER, F.; KELLER, C.; MEUNIER, J. D. Benefits of plant silicon for crops: a review. **Agronomy for Sustainable Development**, v. 32, p. 201-213, 2012. <https://doi.org/10.1007/s13593-011-0039-8>
- GUNES, A.; PILBEAM, D. J.; INAL, A.; BAGCI, E. G.; COBAN, S. Influence of silicon on antioxidant mechanisms and lipid peroxidation in chickpea (*Cicer arietinum* L.) cultivars under drought stress. **Journal of Plant Interactions**, v. 2, n. 2, p. 105-113, 2007. <https://doi.org/10.1080/17429140701529399>
- HALLMARK, C. T.; WILDING, L. P.; SMECK, N. E. Forms and amounts of silicon in soils. In: *Methods of Soil Analysis, Part 2: Chemical and Microbiological Properties*. Madison, WI: ASA-SSSA, 1982. p. 263-267
- HAYNES, R. J. A contemporary overview of silicon availability in agricultural soils. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 177, p. 831-844, 2014. <https://doi.org/10.1002/jpln.201400202>
- HAYNES, R. J. What effect does liming have on silicon availability in agricultural soils? **Geoderma**, v. 337, p. 375-383, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.09.026>
- HAYNES, R. J.; ZHOU, Y. F. Silicate sorption and desorption by a Si-deficient soil — Effects of pH and period of contact. **Geoderma**, v. 365, p. 114204, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114204>
- HAYSOM, M. B.; OSTATEK-BOCZYNSKI, Z. A. Rapid, wet oxidation procedure for the estimation of silicon in plant tissue. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 37, n. 15-20, p. 2299-2306, 2006. <https://doi.org/10.1080/00103620600819420>
- IWASAKI, K.; MATSUMURA, A. Effect of silicon on alleviation of manganese toxicity in pumpkin (*Cucurbita moschata* Duch cv. Shintosa). **Soil Science and Plant Nutrition**, v. 45, n. 4, p. 909-920, 1999. <https://doi.org/10.1080/00380768.1999.10414340>
- KEEPING, M. G. Uptake of silicon by sugarcane from applied sources may not reflect plant available soil silicon and total silicon content of sources. **Frontiers in Plant Science**, v. 8, p. 760, 2017. <https://doi.org/10.3389/fpls.2017.00760>
- KEEPING, M. G.; MILES, N.; RUTHERFORD, R. S. Liming an acid soil treated with diverse silicon sources: effects on silicon uptake by sugarcane (*Saccharum spp.* hybrids). **Journal of Plant Nutrition**, v. 40, p. 1417-1436, 2017. <https://doi.org/10.1080/01904167.2016.1267751>
- KORNDÖRFER, G. H.; PEREIRA, H. S. Silício na resistência de plantas a pragas e doenças. **Informações Agronômicas**, v. 134, n. 1, p. 18-25, 2011.
- KRASKA, J. E.; BREITENBECK, G. A. Simple, robust method for quantifying silicon in plant tissue. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 41, n. 17, p. 2075-2085, 2010. <https://doi.org/10.1080/00103624.2010.498537>
- KVEDARAS, O. L.; KEEPING, M. G. Silicon impedes stalk penetration by the borer *Eldana saccharina* in sugarcane. **Entomologia Experimentalis et Applicata**, v. 125, p. 103-110, 2007. <https://doi.org/10.1111/j.1570-7458.2007.00603.x>
- LIANG, Y.; SUN, W.; ZHU, Y. G.; CHRISTIE, P. Mechanisms of silicon-mediated alleviation of abiotic stresses in higher plants: a review. **Environmental Pollution**, v. 147, p. 422-428, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.06.008>

LIMA, L.; H.; V.; SILVA, F.; B.; V.; ECHEVARRIA, G.; NASCIMENTO, C. W. A. The use of a portable X-ray fluorescence spectrometer for measuring nickel in plants: sample preparation and validation. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 196, p. 540, 2024. DOI: [10.1007/s10661-024-12706-y](https://doi.org/10.1007/s10661-024-12706-y).

LOPES, M. S.; REYNOLDS, M. P. Partitioning of assimilates to deeper roots is associated with cooler canopies and increased yield under drought in wheat. *Functional Plant Biology*, v. 37, n. 2, p. 147-156, 2010. <https://doi.org/10.1071/FP09121>.

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

MA, J. F.; MIYAKE, Y.; TAKAHASHI, E. Silicon as a beneficial element for crop plants. In *Silicon in Agriculture*. Eds. L E Datnoff, G H Snyder and G H Korndorfer. pp. 17-39, 2001.

MARELLA, T. K.; SAHA, R.; KUMAR, A.; TIWARI, A. Wealth from waste: Diatoms as tools for phycoremediation of wastewater and for obtaining value from the biomass. *Science of the Total Environment*, v. 724, p. 137960, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137960>

MASSEY, F. P.; HARTLEY, S. E. Physical defences wear you down: progressive and irreversible impacts of silica on insect herbivores. *Journal of Animal Ecology*, v. 78, p. 281-291, 2009. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2656.2008.01472.x>

MEUNIER, J.; KIRMAN, S.; STRASBERG, D.; NICOLINI, E.; DELCHER, E.; KELLER, C. The output and bio-cycling of Si in a tropical rain forest developed on young basalt flows (La Reunion Island). *Geoderma*, v. 159, p. 431-439, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.09.010>

MEYER, J. H.; KEEPING, M. G. Past, present and future research of the role of silicon for sugarcane in southern Africa. In: *Studies in Plant Science*. Elsevier, 2001. p. 257-275. [https://doi.org/10.1016/S0928-3420\(01\)80020-3](https://doi.org/10.1016/S0928-3420(01)80020-3)

NASCIMENTO, C. W. A.; NUNES, G. H. S.; PRESTON, H. A. F.; SILVA, F. B. V.; PRESTON, W.; LOUREIRO, F. L. C. Influence of silicon fertilization on nutrient accumulation, yield and fruit quality of melon grown in northeastern Brazil. *Silicon*, v. 12, p. 937-943, 2019. <https://doi.org/10.1007/s12633-019-00187-5>

NASCIMENTO, C. W. A.; SILVA, F. B. V.; ARAUJO, P. R. M.; ARAUJO, J. C. T. A.; LINS, S. A. S. Efficiency and recovery index of silicon of a diatomaceous Earth-based fertilizer in two soil types grown with sugarcane and maize. *Journal of Plant Nutrition*, v. 44, n. 16, p. 2347-2358, 2021.

OLIVA, K. M. E.; SILVA, F. B. V.; ARAÚJO, P. R. M.; OLIVEIRA, E. C. A.; NASCIMENTO, C. W. A. Amorphous silica-based fertilizer increases stalks sugar yield and resistance to stalk borer in sugarcane grown under field conditions. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, v. 21, p. 2518-2529, 2021. <https://doi.org/10.1007/s42729-021-00545-6>

PARK, Y. G.; PARK, S. M.; NA, C. Identification of Optimal Concentration of Silicon Application and Its Roles in Uptake of Essential Nutrients in Soybean (*Glycine max* L.). *J. Crop Sci. Biotechnol.* 22, 1-10 (2019). <https://doi.org/10.1007/s12892-018-0266-0>

- PATI, S.; PAL, B.; BADOLE, S.; HAZRA, G.C.; MANDAL, B. Effect of silicon fertilization on growth, yield, and nutrient uptake of rice. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.47, n.3, p.284-290, 2016. <https://doi.org/10.1080/00103624.2015.1122797>
- REIDINGER, S.; RAMSEY, M. H.; HARTLEY, S. E. Rapid and accurate analyses of silicon and phosphorus in plants using a portable X-ray fluorescence spectrometer. **New Phytologist**, v. 195, p. 699-706, 2012. DOI: 10.1111/j.1469-8137.2012.04179.x. <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2012.04179.x>.
- RICHMOND, K. E.; SUSSMAN, M. Got silicon? The non-essential beneficial plant nutrient. **Current Opinion in Plant Biology**, v. 6, p. 268-272, 2003. [https://doi.org/10.1016/S1369-5266\(03\)00041-4](https://doi.org/10.1016/S1369-5266(03)00041-4)
- RODRIGUES, F. A.; BENHAMOU, N.; DATNOFF, L. E.; JONES, J. B.; BÉLANGER, R. R. Ultrastructural and cytochemical aspects of silicon-mediated rice blast resistance. **Phytopathology**, v. 93, p. 535-546, 2003. <https://doi.org/10.1094/PHYTO.2003.93.5.535>
- SCHALLER, J.; HEIMES, R.; MA, J. F.; MEUNIER, J.-D.; SHAO, J. F.; FUJII-KASHINO, M.; KNORR, K. H. Silicon accumulation in rice plant aboveground biomass affects leaf carbon quality. **Plant and Soil**, v. 444, p. 399-407, 2019. <https://doi.org/10.1007/s11104-019-04267-8>
- SHAMSHIRIPOUR, M.; MOTESHAREZADEH, B.; RAHMANI, H. A.; ALIKHANI, H.; ETESAMI, H. Optimal concentrations of silicon enhance the growth of soybean (*Glycine Max* L.) cultivars by improving nodulation, root system architecture, and soil biological properties. **Silicon**, v. 14. P. 5333-5345, 2022. <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01273-3>
- SILVA, F. L.; DA SILVA, F. B. V.; ARAÚJO, P. R. M.; SILVA, R. L.; PARAIZO, T. S.; NASCIMENTO, C. W. A. Amorphous silica-based fertilizer reduces Cd uptake and translocation and human health risk in polluted soil grown with cowpea (*Vigna unguiculata* (L.) Walp). **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, v. 23, p. 3174-3185, 2023. <https://doi.org/10.1007/s42729-023-01333-0>
- TABER, H. G.; SHOGREN, D.; LU, G. Extraction of silicon from plant tissue with dilute HCl and HF and measurement by modified inductive coupled argon plasma procedures. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 33, n. 9-10, p. 1661-1670, 2007. DOI: 10.1081/CSS-120004306. <https://doi.org/10.1081/CSS-120004306>.
- TAHIR, M. A.; AZIZ, T. R.; ASHRAF, M. Wheat genotypes differed significantly in their response to silicon nutrition under salinity stress. **Journal of Plant Nutrition**, 33:11, 1658-167, 2010. <https://doi.org/10.1080/01904167.2010.496889>
- TAYADE, R.; GHIMIRE, A.; KHAN, W.; LAY, L.; ATTIPOE, J. Q.; KIM, Y. Silicon as a Smart Fertilizer for Sustainability and Crop Improvement. **Biomolecules**. 2022; 12(8):1027. <https://doi.org/10.3390/biom12081027>
- TOWETT, E. K.; SHEPHERD, K. D.; DRAKE, B. L. Plant elemental composition and portable X-ray fluorescence (pXRF) spectroscopy: quantification under different analytical parameters. **X-Ray Spectrometry**, v. 45, p. 117-124, 2016. DOI: 10.1002/xrs.2678. <https://doi.org/10.1002/xrs.2678>.
- TUBANA, B. S.; BAU, T.; DATNOFF, L. E. A review of silicon in soils and plants and its role in US agriculture: history and future perspectives. **Soil Science**, v. 181, p. 1-14, 2016. <https://doi.org/10.1097/SS.0000000000000179>

VASUDEVAN, V.; THIYAGARAJAN, C. Screening maize hybrids for silicon efficiency to improve the growth and yield on silicon deficient soils. **Silicon**, v. 14, p. 1-13, 2022. <https://doi.org/10.1007/s12633-022-01700-z>. Acesso em: 10 out. 2023.

WAGNER, F. The importance of silicic acid for the growth of some cultivated plants, their metabolism, and their susceptibility to true mildews. **Phytopathologische Zeitschrift**, v. 12, p. 427-479, 1940.

YE, M.; SONG, Y.; LONG, J.; WANG, R.; BAERSON, S. R.; PAN, Z.; ZHU-SALZMAN, K.; XIE, J.; CAI, K.; LUO, S. Priming of jasmonate-mediated antiherbivore defence responses in rice by silicon. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 110, p. E3631-E3639, 2013. <https://doi.org/10.1073/pnas.1305848110>

YOSHIDA, S.; FORNO, D. A.; COCK, J. H.; GOMEZ, K. A. In Laboratory Manual for Physiological Studies of Rice, 3rd ed.; **International Rice Research Institute**, 1976; pp 17-22.

ZANON, A. J.; WINCK, J. E. M.; STRECK, N. A.; ROCHA, T. S. M.; CERA, J. C.; RICHTER, G. L.; LAGO, I.; SANTOS, P. M.; MACIEL, L. R.; GUEDES, J. V. C.; MARCHESAN, E. Desenvolvimento de cultivares de soja em função do grupo de maturação e tipo de crescimento em terras altas e terras baixas. **Bragantia**, v. 74, n. 4, p. 400-411, 2015. <https://doi.org/10.1590/1678-4499.0043>.

ZELLNER, W.; TUBANA, B.; RODRIGUES, F. A.; DATNOFF, L. E. Silicon's role in plant stress reduction and why this element is not used routinely for managing plant health. **Plant Disease**, v. 105, p. 2033-2049, 2021. <https://doi.org/10.1094/PDIS-08-20-1797-FE>

ZHU, Z. J.; WEI, G. Q.; LI, J.; QIAN, Q. Q.; YU, J. Q. Silicon alleviates salt stress and increases antioxidant enzymes activity in leaves of salt-stressed cucumber (*Cucumis sativus* L.). **Plant Science** 167: 527–533, 2004.

3 INFLUÊNCIA DA FORMA E GRANULOMETRIA DO FERTILIZANTE NA SOLUBILIDADE E ACÚMULO DE SILÍCIO EM ARROZ (*Oryza sativa* L.)

Resumo

O silício (Si) desempenha papel relevante na fisiologia vegetal, especialmente em culturas acumuladoras como o arroz (*Oryza sativa* L.). Este estudo avaliou o efeito da forma física e da granulometria de fertilizantes à base de sílica amorfa (FSA), bem como a influência da composição de fertilizantes oriundos de diferentes camadas sedimentares de uma mina, sobre a solubilidade de Si e seu acúmulo em plantas de arroz cultivadas em casa de vegetação, assim como o status nutricional da planta. Dois experimentos foram conduzidos. O primeiro consistiu em três formas físicas de FSA (chip: 2–8 mm; grânulo: 2–5 mm; e pó micronizado: <100 µm) e o segundo se baseou na comparação de fertilizantes compostos por diferentes misturas de camadas sedimentares (Mix 1, Mix 2 e Mix 3; todos com <100 µm). A solubilidade de Si aumentou com a redução do tamanho de partícula (chip: 0,76 g kg⁻¹; grânulo: 1,02 g kg⁻¹; micronizado: 1,2 g kg⁻¹). No entanto, o maior acúmulo de Si ocorreu com o grânulo (12,7 g kg⁻¹), superando o micronizado (11,8 g kg⁻¹) e o chip (9,8 g kg⁻¹). No segundo experimento, foi observado ampla variação na solubilidade de Si: 8,6, 25,2 e 34,1 g kg⁻¹ para mix 1, mix 2 e mix 3, respectivamente. Consequentemente, o acúmulo de Si nas plantas também variou, sendo maior para o Mix 3 (18,9 g kg⁻¹), seguido por Mix 2 (14,9 g kg⁻¹) e Mix 1 (13,8 g kg⁻¹). Além disso, o uso dos fertilizantes com maior solubilidade em ambos os experimentos favoreceu a absorção de macronutrientes (Ca e P) e micronutrientes (Fe, Mn, Zn e Cu), indicando efeitos nutricionais indiretos associados à aplicação de Si. Os resultados indicam que, além da granulometria, a composição da matéria-prima tem forte influência na eficiência agrônômica dos fertilizantes silicatados. A formulação de produtos altamente solúveis, como o Mix 3, combinada com formas físicas viáveis como a granulação, representa uma estratégia promissora para otimizar o manejo do Si em sistemas agrícolas.

Palavras-chave: Manejo nutricional. Sílica amorfa. Solubilização de Si. Tecnologias de fertilização

INFLUENCE OF FERTILIZER FORM AND PARTICLE SIZE ON SILICON SOLUBILITY AND ACCUMULATION IN RICE

Abstract

Silicon (Si) plays a significant role in plant physiology, particularly in Si-accumulating crops such as rice (*Oryza sativa* L.). This study evaluated the effects of the physical form and particle size of amorphous silica-based fertilizers (ASF), as well as the influence of the composition of fertilizers derived from different sedimentary layers of a mine, on Si solubility, its accumulation in rice plants grown under greenhouse conditions, and the nutritional status of the plants. Two experiments were conducted. The first involved three physical forms of ASF (chip: 2–8 mm; granule: 2–5 mm; and micronized powder: <100 μm), while the second focused on the comparison of fertilizers composed of different mixtures of sedimentary layers (Mix 1, Mix 2, and Mix 3; all <100 μm). Silicon solubility increased with decreasing particle size (chip: 0.76 g kg⁻¹; granule: 1.02 g kg⁻¹; micronized: 1.20 g kg⁻¹). However, the highest Si accumulation in the plants was obtained with the granule (12.7 g kg⁻¹), surpassing both the micronized (11.8 g kg⁻¹) and chip (9.83 g kg⁻¹) forms. In the second experiment, a wide variation in Si solubility was observed: 8.6, 25.2, and 34.1 g kg⁻¹ for Mix 1, Mix 2, and Mix 3, respectively. Consequently, Si accumulation in plants also varied, with the highest observed in Mix 3 (18.9 g kg⁻¹), followed by Mix 2 (14.9 g kg⁻¹) and Mix 1 (13.8 g kg⁻¹). Moreover, the use of fertilizers with higher solubility enhanced the uptake of macronutrients (Ca and P) and micronutrients (Fe, Mn, Zn, and Cu), indicating indirect nutritional effects associated with Si application. The results demonstrate that, beyond particle size, the composition of the raw material strongly influences the agronomic efficiency of silicate fertilizers. The formulation of highly soluble products, such as Mix 3, combined with agronomically feasible physical forms such as granulation, represents a promising strategy for optimizing Si management in agricultural systems.

Keywords: Nutritional management. Amorphous silica. Si solubilization. Fertilization technologies.

3.1 Introdução

O silício (Si) tem sido amplamente estudado na agricultura devido aos seus efeitos benéficos sobre diversas culturas. O arroz (*Oryza sativa* L.), especialmente devido ao alto acúmulo do elemento, tem despertado o interesse de muitos pesquisadores (MA; YAMAJI, 2006). Embora não seja considerado nutriente, o Si desempenha um papel fundamental na melhoria da tolerância das plantas a estresses bióticos e abióticos, aumentando a produtividade e promovendo maior eficiência na absorção de nutrientes (LIANG et al., 2007; ZELLNER et al., 2021).

Apesar dos benefícios comprovados, a utilização de Si ainda é limitada na prática agrícola devido à falta de diretrizes agronômicas bem estabelecidas para sua aplicação, em comparação com os macronutrientes tradicionais, como nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K) (TUBANA et al., 2016). A aplicação de Si pode ainda melhorar a dinâmica de nutrientes no solo e facilitar sua absorção pelas raízes (SCHALLER et al., 2019; GREGER et al., 2018). Além disso, o Si auxilia na exsudação de compostos orgânicos que aumentam a disponibilidade de ferro (Fe) e zinco (Zn), promovendo maior eficiência na absorção desses micronutrientes (BITYUTSKII et al., 2014; PAVLOVIC et al., 2013; ETESAMI; JEONG, 2018).

Existem diferentes fontes com características distintas utilizadas para suplementar Si para as culturas (PEREIRA et al., 2004; LIU et al., 2013), como aquelas compostas por materiais amorfos, como a terra diatomácea, que demonstraram resposta positiva em experimentos de campo (NASCIMENTO et al., 2021; OLIVA et al., 2021). Ao contrário dos fertilizantes silicatados cristalinos, que possuem estrutura rígida e liberam Si de forma gradual, os fertilizantes derivados de sílica amorfa (FSA) apresentam uma estrutura menos organizada, favorecendo a dissolução do elemento e sua disponibilização para as plantas (HAYNES, 2019; PATI et al., 2016; REKKA et al., 2022). Esse aspecto é particularmente relevante para culturas de ciclo curto, que exigem rápida absorção de nutrientes para garantir um crescimento eficiente (BABU et al., 2016).

A granulometria dos fertilizantes silicatados é um fator determinante para a eficiência da liberação de Si no solo. Partículas menores tendem a apresentar maior área superficial, resultando em maior solubilidade e rápida disponibilização do elemento (HAYNES et al., 2013). Por outro lado, fertilizantes com granulometria mais grossa podem liberar Si de maneira mais gradual, prolongando a sua disponibilidade ao longo do ciclo da cultura (CAMARGO; KEEPING, 2021). Portanto, o tamanho das partículas facilita a aplicação no solo e pode influenciar a eficiência agronômica dos fertilizantes silicatados, inclusive interferindo na absorção de outros nutrientes e na resposta da planta (VAKAL et al., 2023; KEEPING et al.,

2017).

Considerando o relevante papel da granulometria do fertilizante na disponibilização do Si para as plantas, tema com escassez de artigos na literatura, este estudo teve como objetivo avaliar a influência da granulometria de fertilizantes derivados de sílica amorfa sobre a solubilidade do Si e seu acúmulo por plantas de arroz. Foram analisadas diferentes formas (chip, grânulo e pó micronizado) e tamanhos de partículas (2-8 mm chip, 2-5mm grânulo e 100 micra pó) de FSA, com o intuito de identificar a formulação mais eficiente para maximizar a disponibilidade e o acúmulo de Si na cultura do arroz. Adicionalmente, fertilizantes produzidos a partir da mistura de diferentes camadas de uma mina, foram testados. Teores de nutrientes (P, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu e Zn) nos fertilizantes e nas plantas foram também analisados.

3.2 Material e métodos

3.2.1 *Caracterização e preparação do solo*

Para realização deste experimento foram coletadas amostras superficiais (0-20 cm) de um solo arenoso. O solo foi seco ao ar e peneirado em malha de 4 mm. Três subamostras do solo foi caracterizado quimicamente e fisicamente (Tabela 2). Cada vaso consistiu em 4 kg de solo. O solo teve sua acidez corrigida de 4.2 para 6.5 utilizando CaCO_3 e $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Antes do semeio os solos foram fertilizados com (Lima et al., 2007): 50 mg dm^{-3} de N (SFT); 150 mg dm^{-3} de K (K_2SO_4 e KH_2PO_4); 400 mg dm^{-3} de P (SFT, KH_2PO_4 e CaHPO_4); 40 mg dm^{-3} de S (K_2SO_4); 3,664 mg dm^{-3} de Mn ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$); 4 mg dm^{-3} de Zn ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$); 1,329 mg dm^{-3} de Cu (CuSO_4 , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$); e 0,15 mg dm^{-3} de Mo ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Tabela 2 - Caracterização do solo utilizado no experimento

Antes da calagem	
pH ^a (H ₂ O)	4,4
H + Al ^a (cmol _c dm ⁻³)	4,30
Ca+Mg ^a (cmol _c dm ⁻³)	2,33
Ca ^a (cmol _c dm ⁻³)	1,50
Al ^a (cmol _c dm ⁻³)	0,15
Na ^a (cmol _c dm ⁻³)	0,02
K ^a (cmol _c dm ⁻³)	0,04
CTC (cmol _c kg ⁻¹)	3,9
P ^a (mg kg ⁻¹)	2,4
Si CaCl ₂ ^b (mg kg ⁻¹)	0,3
Si-AA ^b (mg kg ⁻¹)	1,4
MOS ^a (g kg ⁻¹)	11,2
Areia ^a (g kg ⁻¹)	802
Silte ^a (g kg ⁻¹)	100
Argila ^a (g kg ⁻¹)	98

a- TEIXEIRA et al., 2017; b- KORNDÖRFER et al., 2004; AA = ácido acético; MOS = matéria orgânica do solo; CTC = capacidade de troca catiônica

3.2.2 Ensaio em casa de vegetação

Foram realizados experimentos independentes com dois grupos de fertilizantes silicatados amorfos, avaliados quanto a solubilidade e acúmulo de Si por plantas de arroz. Com base na fabricação e no teor de Si solúvel dos fertilizantes, optamos por não testar estatisticamente os dois grupos entre si. O primeiro grupo consistiu no FSA nas formas de chip (partículas de 2-8 mm), grânulo (partículas de 2-5 mm) e pó micronizado (partículas <100 microns) extraídos de uma mesma camada de depósito sedimentar da matéria prima do fertilizante. O segundo grupo foi formado por três produtos denominados Mix 1, Mix 2 e Mix 3 (todos com partículas <100 microns) que se diferenciaram quanto a misturas de camadas específicas de um depósito sedimentar de frústulas de diatomácea.

Os experimentos foram conduzidos em delineamento em blocos ao acaso, com 6

repetições para cada tratamento. A dose de cada fertilizante foi equivalente a 600 kg ha^{-1} e a aplicação foi realizada simultâneo ao dia de semeio incorporado ao volume do solo. O arroz (cultivar x) foi semeado diretamente nos vasos. Durante o cultivo, as plantas foram monitoradas regularmente para garantir a sanidade e o crescimento adequado. Não houve incidência de pragas e doenças. O controle da umidade foi realizado com base em 80% da capacidade de pote. Após 20 dias de cultivo, as plantas foram coletadas rente ao solo. As amostras da parte aérea foram separadas e lavadas com água destilada para remover resíduos de solo e contaminantes. Em seguida, foram secas em estufa a 65°C até peso constante. Após a secagem, as amostras foram processadas em um moinho de bolas até obter um pó fino adequado para as análises laboratoriais.

3.2.3 Análises fertilizantes e plantas

A extração do Si solúvel foi realizada pelo método de 5 dias com $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3$ (SEBASTIAN et al., 2013). 50 mL de Na_2CO_3 (10 g L^{-1}) e 50 mL de NH_4NO_3 (16 g L^{-1}) com posterior agitação a 60 rpm por 1 hora. A solução ficou em repouso por 05 dias a temperatura ambiente. Para a determinação, 2 mL do extrato preparado anteriormente foi transferido para becker de plástico e foi acrescentado 18 mL de água destilada. A partir dessa solução diluída, foram pipetados mais 2 mL do extrato e adicionados em outro becker de plástico e adicionados 18 mL de água destilada. Em seguida, foram preparados padrões de 0; 0,4; 1,0; e 2,0 mg L^{-1} Si. Posteriormente foram retirados 20 mL de cada padrão e adicionados em copos plásticos de 50 mL. Foram acrescentados aos copos plásticos dos padrões e das amostras 2 mL da solução sulfo-molíbdica. Após 10 minutos, adicionou-se 2 mL da solução de ácido tartárico 20%. Decorridos 5 minutos, acrescentou-se 10 mL da solução de ácido ascórbico. A determinação foi realizada por UV-visível no comprimento de onda de 660 nm. O resultado foi expresso por:

$$\text{Si solúvel (\%)} = [\text{Si na solução} \times (1000 \times 10 \times 10) / 10.000]$$

Foi realizado uma análise de Si total dos fertilizantes utilizando o fluorescência de raio X portátil (FRXp) de dispersão de energia (EDXRF). Foi utilizado o modelo S1 TITAN 800 (Bruker, EUA), equipado com um tubo de ródio de 4W (6–50 kV, 5–200 μA) (LIMA et al., 2024). As amostras foram acondicionadas em copos cilíndricos, cobertos com filme MYLAR® (3,6 μm), que garante alta transmissão de raios X e baixa interferência. A detecção dos raios X fluorescentes foi feita por um detector de deriva de silício (SDD) com janela de grafeno, com

resolução inferior a 145 eV e taxa de contagem de 450.000 eventos por segundo, seguindo o protocolo de Fu et al. (2024).

As análises de Si total nos tecidos foram realizadas segundo metodologia adaptada de Korndörfer et al. (2004). Foi pesado 0,1 g de cada amostra e adicionados 2 mL de H_2O_2 (500 g L^{-1}) e 3 mL de NaOH (500 g L^{-1}) em tubo de centrifuga de 50 mL. O conjunto permaneceu em banho maria durante 1 h a 75 °C. Em seguida, os tubos foram submetidos a 123 °C e 1,5 atm por 1 h hora em autoclave. Posteriormente, foi adicionado aos tubos 45 mL de água destilada e as amostras permaneceram em repouso por 12 horas. Os extratos contidos nos tubos (5 mL) foram retirados e diluídos em 20 mL com água destilada. Em seguida, foi adicionado 1 mL de HCl (500g L^{-1}) + 2 mL de molibdato de amônio (100 g L^{-1}). Após 4 min, foi adicionado 2 mL de ácido oxálico (75 g L^{-1}) para excluir interferência de Fe e P. Finalmente, as determinações foram realizadas em espectrofotômetro UV-visível no comprimento de onda de 410 nm.

Para avaliar o Ca, Mg, P, Fe, Mn, Cu e Zn nos tecidos foi pesado 0,5 g do material vegetal e adicionados 2 mL de H_2O_2 + 8 mL de HNO_3 em tubos de teflon. O conjunto foi submetido a temperatura de 180 °C durante 10 min em forno micro-ondas. Posteriormente, o material foi filtrado e volume foi completado para 25 mL e foi armazenado para determinação dos elementos. Os nutrientes P, Ca, Mg, Fe, Mn, Mo, Cu, Ni e Zn foram determinados por ICP-OES. Também foi realizado digestão de amostras de referência para validar a eficiência de determinação do equipamento e foi observado que a recuperação estava dentro do aceitável.

3.2.4 Análises estatísticas

Os dados foram inicialmente avaliados quanto à necessidade de transformações e eliminações de outliers. Foi realizado a análise de variância dos dados. Os efeitos dos tratamentos foram avaliados pelo teste de Tukey a nível de 5, 1 e 0,1% de significância. As figuras e os procedimentos estatísticos foram realizados utilizando os softwares OriginPro 2019 e SISVAR.

3.3 Resultados e discussão

3.3.1 Teores de Si nos fertilizantes

Os teores totais de Si das fontes não variaram entre si (Tabela 3), indicando que a composição total não é um fator preponderante para disponibilização de Si neste estudo. No entanto, a forma do fertilizante influenciou significativamente na liberação de Si solúvel, com

maiores teores para a fonte de Si micronizada seguido pelo grânulo e pelo chip (Figura 1a). Em contrapartida, não houve diferença entre as fontes nas formas de grânulo e micronizada quanto ao teor de Si solúvel.

Figura 1 - Teores médios de Si solúvel pelo método dos 5 dias ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$) em fertilizantes silicatados amorfos com diferentes granulometria (a) e diferentes misturas relacionadas a mina de origem (b). * $p < 0,05$; ** $p < 0,001$; ns não significativo

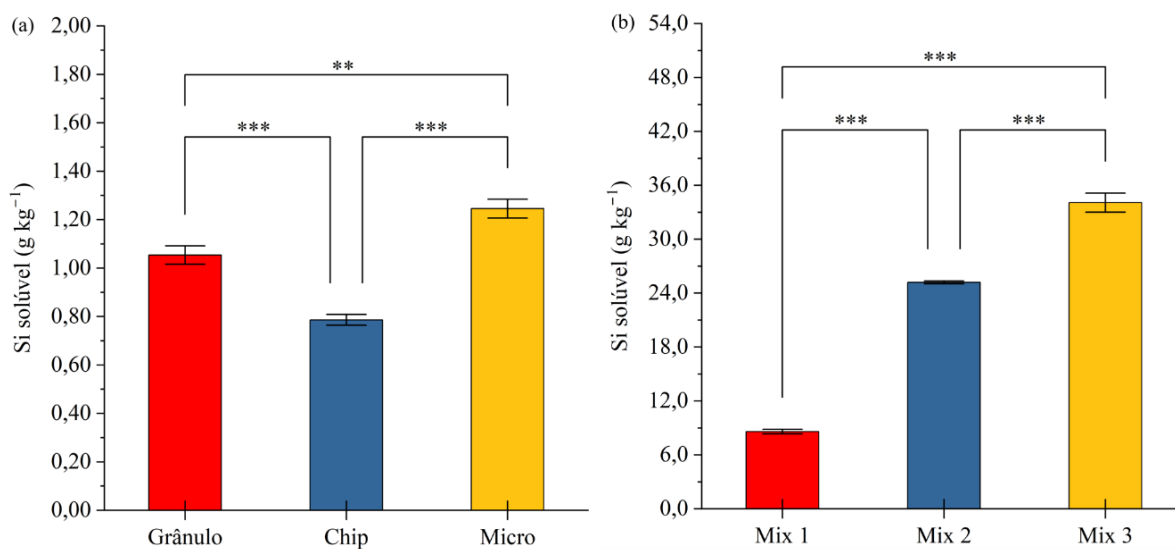


Tabela 3 - Valores médios $\pm$ desvio padrão de teores totais de silício, macronutrientes e micronutrientes nos fertilizantes silicatados utilizados nos experimentos

Variaveis	Grânulo	Chip	micro	Mix 1	Mix 2	Mix 3
	%	%	%	%	%	%
Si	22,00 $\pm$ 0,06	22,81 $\pm$ 0,06	22,86 $\pm$ 0,06	23,52 $\pm$ 0,06	24,58 $\pm$ 0,07	24,4 $\pm$ 0,07
Al	5,60 $\pm$ 0,07	5,30 $\pm$ 0,07	5,60 $\pm$ 0,07	5,63 $\pm$ 0,087	5,26 $\pm$ 0,08	5,06 $\pm$ 0,09
P	0,04 $\pm$ 0,00	0,04 $\pm$ 0,00	0,048 $\pm$ 0,00	0,04 $\pm$ 0,00	0,052 $\pm$ 0,00	0,048 $\pm$ 0,00
K	0,26 $\pm$ 0,00	0,22 $\pm$ 0,00	0,25 $\pm$ 0,00	1,79 $\pm$ 0,015	2,90 $\pm$ 0,01	3,62 $\pm$ 0,02
Ca	2,12 $\pm$ 0,013	2,21 $\pm$ 0,01	2,41 $\pm$ 0,01	2,30 $\pm$ 0,014	2,07 $\pm$ 0,01	1,73 $\pm$ 0,01
Mg	1,34 $\pm$ 0,33	1,21 $\pm$ 0,32	1,18 $\pm$ 0,32	1,29 $\pm$ 0,32	1,11 $\pm$ 0,32	1,294 $\pm$ 0,32
Fe	4,54 $\pm$ 0,026	2,66 $\pm$ 0,02	3,21 $\pm$ 0,02	2,55 $\pm$ 0,02	2,256 $\pm$ 0,01	2,10 $\pm$ 0,01
Mn	0,02 $\pm$ 0,02	0,02 $\pm$ 0,00	0,031 $\pm$ 0,00	0,02 $\pm$ 0,00	0,017 $\pm$ 0,00	0,017 $\pm$ 0,00
Cu	<LD ^a	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Zn	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

^aLimite de detecção

Nossos resultados indicam que a granulometria afeta a liberação de Si para a solução do

solo para o primeiro grupo de fertilizantes. A solubilidade do FSA micronizado foi 57% e 15% maior em comparação ao chip e ao grânulo, respectivamente. No geral, os fertilizantes antes de serem granulados também passam por um processo de pulverização, o que aumenta a área superficial e, conseqüentemente, a solubilidade do Si (KEEPING et al., 2017; VAKAL et al., 2023). Nesse sentido, o FSA grânulo está mais próximo do micronizado do que do chip, mesmo este último tendo basicamente a mesma granulometria, pois o processo de granulação após a pulverização mantém uma alta eficiência de solubilidade (IZYDORCZYK et al., 2022).

Por outro lado, é importante ressaltar que a escolha do fertilizante silicatado não necessariamente deve se basear apenas no teor solúvel de Si, uma vez que a dinâmica de absorção e translocação do Si pelas plantas pode ser influenciada por outros fatores, como a espécie vegetal e as condições do solo (MA; YAMAJI, 2006; TUBANA et al., 2016;). A planta é considerada o principal extrator de Si e a eficiência da absorção varia conforme a capacidade da espécie em acumular o elemento (HODSON et al., 2005). Por isso, a escolha do tipo de fertilizante para suplementar um elemento específico deve levar em consideração a cultura a ser fertilizada (GUNTZER et al., 2012; MEENA et al., 2014).

No segundo grupo de fertilizantes (Figura 1b), que avaliou misturas de camadas do depósito sedimentar de terra diatomácea, observou-se variação significativa entre os diferentes fertilizantes ($p < 0,001$). O Mix 3 apresentou os maiores valores de Si solúvel ($34,1 \text{ g kg}^{-1}$), seguido pelo Mix 2 ($25,2 \text{ g kg}^{-1}$) e pelo Mix 1, ($8,6 \text{ g kg}^{-1}$). A comparação entre os tratamentos revela que o Mix 3 teve um teor de Si solúvel 297% maior do que o Mix 1 e 35% maior em relação ao Mix 2. Esses resultados demonstram que fertilizantes formulados a partir de camadas com maior teor de sílica amorfa e menor grau de cristalinidade tendem a apresentar maior solubilidade, favorecendo a liberação de Si para a solução do solo (FLORKE et al., 2000; NATTRAS et al., 2015; REKA et al., 2022).

Os fertilizantes do tipo Mix apresentaram valores mais pronunciados de Si solúvel em relação ao outro grupo (chip, grânulo e pó micronizado). Por exemplo, o Mix 3 apresentou solubilidade 27 vezes maior do que o pó micronizado do primeiro grupo ($34,1 \text{ g kg}^{-1}$ vs. $1,2 \text{ g kg}^{-1}$). Considerando que a composição química total de todos os fertilizantes não varia significativamente, esse resultado sugere que a composição mineralógica do fertilizante pode ter um impacto mais expressivo na solubilidade do Si do que apenas a granulometria.

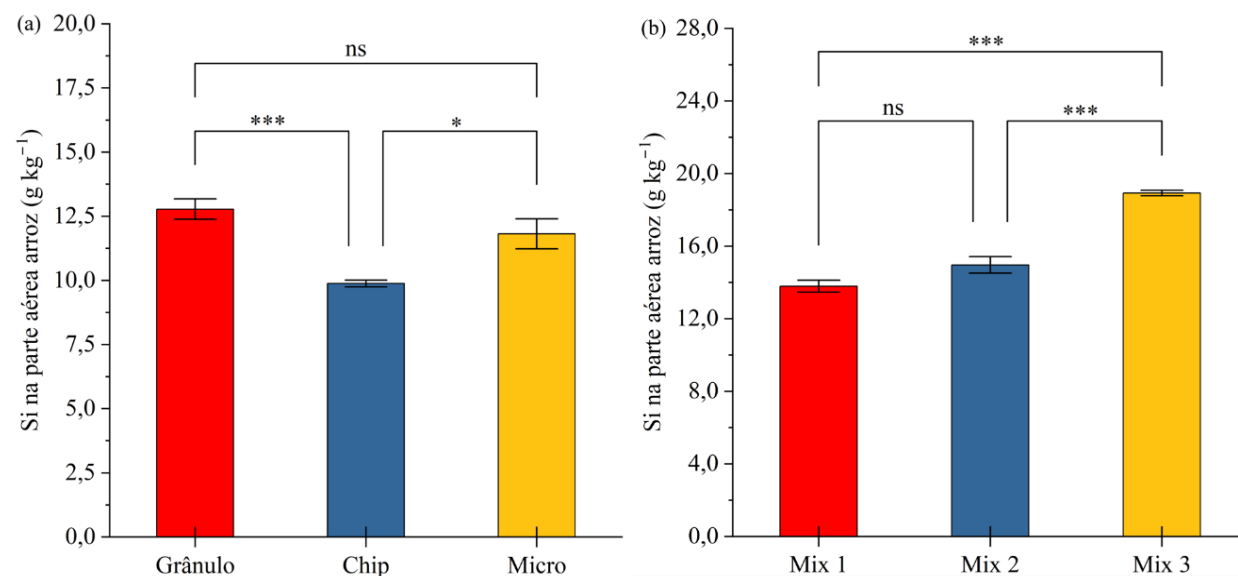
Os resultados destacam que tanto a granulometria quanto a maneira pela qual o fertilizante é extraído e formulado afetam a liberação de Si solúvel. Fertilizantes que foram processados em partículas menores apresentaram maior solubilidade do que os de partículas maiores, sugerindo que a trituração pode ser uma estratégia eficaz para aumentar a liberação de

Si no solo (FLORKE et al., 2000;). No entanto, a aplicação agrícola de materiais pulverizados não é muito viável. Observando nossos resultados, uma alternativa plausível é a granulação de fertilizantes com solubilização similar a apresentada pelo tratamento Mix 3. Nesse sentido, a escolha do fertilizante silicatado deve ser considerado juntamente com outras características do manejo, a fim de otimizar a eficiência agrônômica e a disponibilidade do Si ao longo do ciclo da cultura (BARÃO, 2023).

3.3.2 Teores de Si nas plantas

O FSA nas forma de chip, grânulo e micronizado diferiram quanto ao teor de Si na parte aérea das plantas (Figura 2a). O FSA grânulo resultou na maior média de teor de Si ($13,0 \text{ g kg}^{-1}$), sendo 29% mais eficiente em relação ao chip ($p < 0,001$), mas não diferindo do FSA micronizado ($11,8 \text{ g kg}^{-1}$).

Figura 2 - Teores médios de Si na parte aérea de arroz submetido a fertilização silicatada amorfa com fertilizantes de diferentes granulometrias (a) e diferentes misturas relacionadas a mina de origem (b). * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$; ns não significativo.



Embora o FSA micronizado tenha apresentado maior solubilidade em seu grupo (Figura 1a), resultou em um teor 7,5% inferior ao grânulo nos tecidos do arroz (Figura 2a). Esse dado sugere que, embora a rápida dissolução do Si possa aumentar a concentração do elemento na solução do solo, isso não implica necessariamente em um maior teor do elemento na planta, indicando que a dinâmica de absorção e translocação do Si pode ser influenciada por fatores adicionais, além da solubilidade do fertilizante (PATI et al., 2016; SCHALLER et al., 2019; DUBOC et al., 2020). Além disso, a semelhança entre os resultados dos dois tratamentos

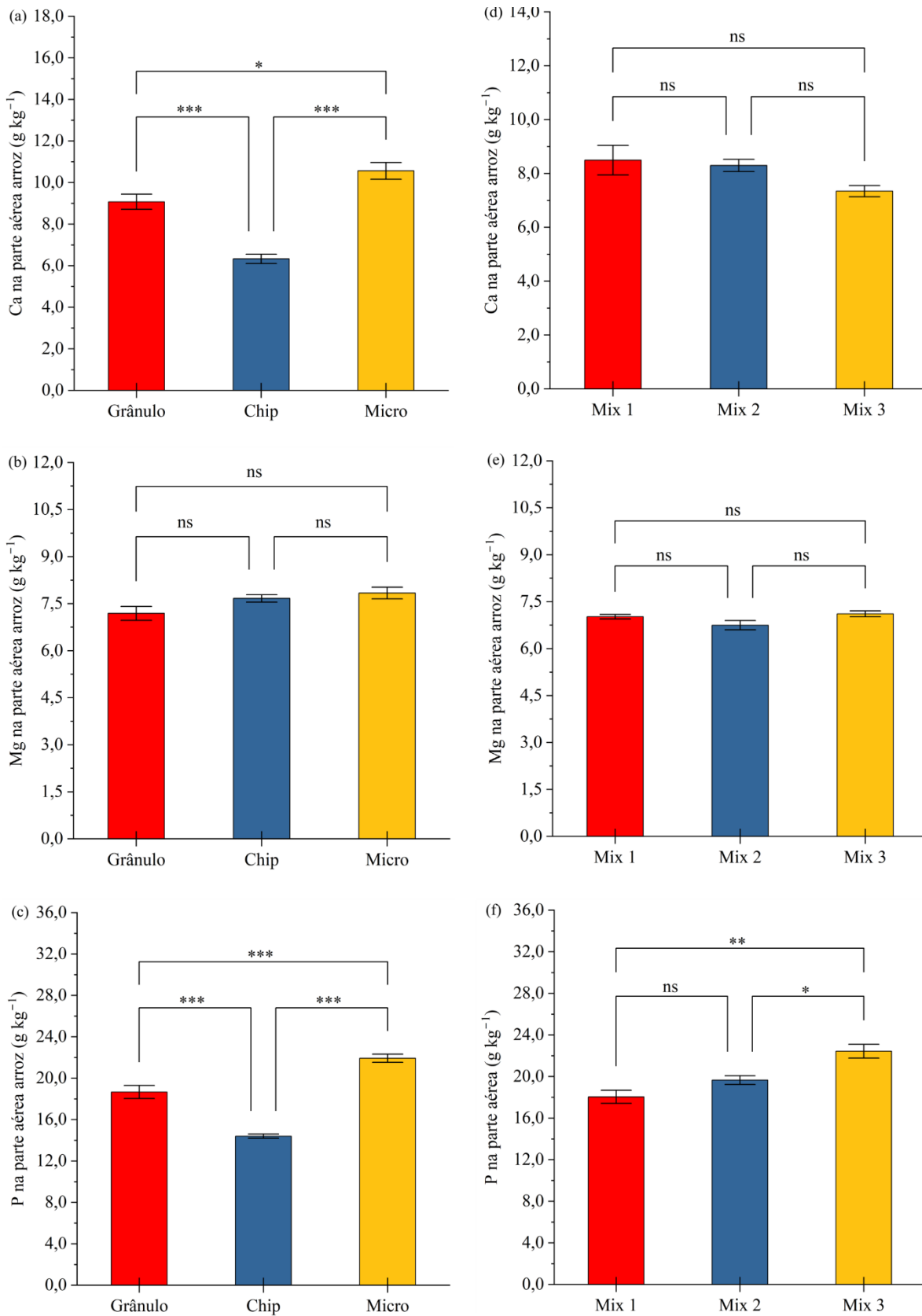
também reforça que é possível granular fertilizantes e ainda manter a eficiência de solubilidade do elemento desejável.

No segundo grupo de fertilizantes (Figura 2b), observou-se uma variação significativa entre os tratamentos. O Mix 3 apresentou os maiores teores de Si na parte aérea do arroz ($18,9 \text{ g kg}^{-1}$), seguido pelo Mix 2 ($14,9 \text{ g kg}^{-1}$) e pelo Mix 1, que apresentou valores intermediários ($13,8 \text{ g kg}^{-1}$). A diferença entre Mix 3 e Mix 1, bem como entre Mix 3 e Mix 2 foi altamente significativa ($p < 0,001$), corroborando os resultados de solubilidade do material (Figura 1b) e demonstrando que a mineralogia dos fertilizantes exerce um papel crucial na liberação e absorção do Si. Por outro lado, a diferença entre Mix 1 e Mix 2 não foi significativa, sugerindo que esses dois fertilizantes possuem disponibilidade semelhante de Si para a planta. Esses resultados reforçam a hipótese de que a solubilidade dos FSA pode ser aumentada já na extração da matéria prima (FLORKE et al., 2000).

3.3.3 Teores de nutrientes nas plantas

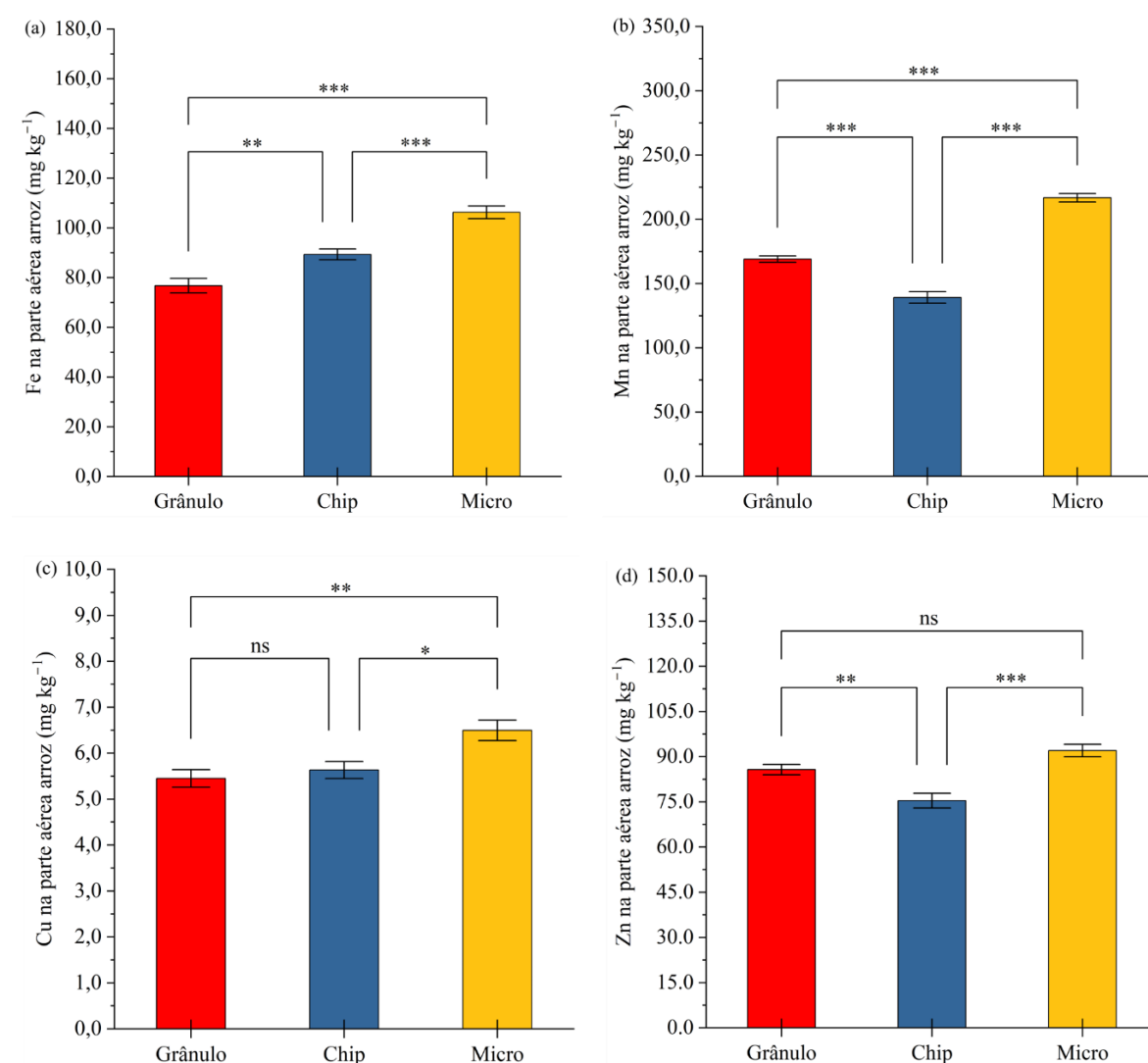
A forma e granulometria dos fertilizantes silicatados influenciaram significativamente a absorção de Ca, e P pelas plantas de arroz (Figura 3a e 3c). O FSA micronizado apresentou os maiores valores médios de teores desses nutrientes na parte aérea ($10,6 \text{ g kg}^{-1}$ de Ca e $22,1 \text{ g kg}^{-1}$ de P). Enquanto o tratamento chip apresentou os menores teores médios ($6,2 \text{ g kg}^{-1}$ de Ca e $14,4 \text{ g kg}^{-1}$ de P). No grupo Mix, apenas o P diferiu em relação aos tratamentos (Figura 3d-f). Estudos prévios indicam que fertilizantes silicatados de menor granulometria aumentam a solubilidade do Si no solo, favorecendo a mobilização e a absorção de nutrientes pelas plantas (DUBOC et al 2019; DOVZHENKO et al., 2024). Isso pode explicar o maior acúmulo de P e Ca nas plantas tratadas com fertilizantes que foram processados (micronizado e grânulo), uma vez que o Si influencia a dinâmica do P no solo, tornando-o mais disponível para absorção pelas raízes (SCHALLER et al., 2019). O aumento da disponibilidade de Si também pode reduzir a competição entre cátions no solo, favorecendo a absorção de Ca e Mg (KAYA et al., 2006). Esse efeito foi observado em culturas como trigo e arroz, em que a adição de Si aumentou a absorção de nutrientes e promoveu o crescimento vegetal (MALI; AERI, 2008; CHEN et al., 2016; RANJBAR et al., 2016).

Figura 3 - Teores médios de macronutrientes na parte aérea de arroz submetido a fertilização silicatada amorfa com fertilizantes de diferentes granulometrias (a) e diferentes misturas relacionadas a mina de origem (b). * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$; ns não significativo.



Os teores de micronutrientes também apresentaram variação significativa entre os tratamentos (Figura 4a-d). O tratamento com FSA micronizado resultou nos maiores teores médios de Fe ($106,2 \text{ mg kg}^{-1}$), Mn ($217,0 \text{ mg kg}^{-1}$) e Cu ($6,5 \text{ mg kg}^{-1}$) nos tecidos vegetais, indicando que sua maior solubilidade favoreceu a absorção desses nutrientes. Para o Cu, o FSA grânulo não diferiu em relação ao chip (Figura 4c) e apresentou menor teor de Fe ($p < 0,05$), comportamento que contrastou com a tendência observada para os valores de Si solúvel e o teor de Si na planta neste estudo.

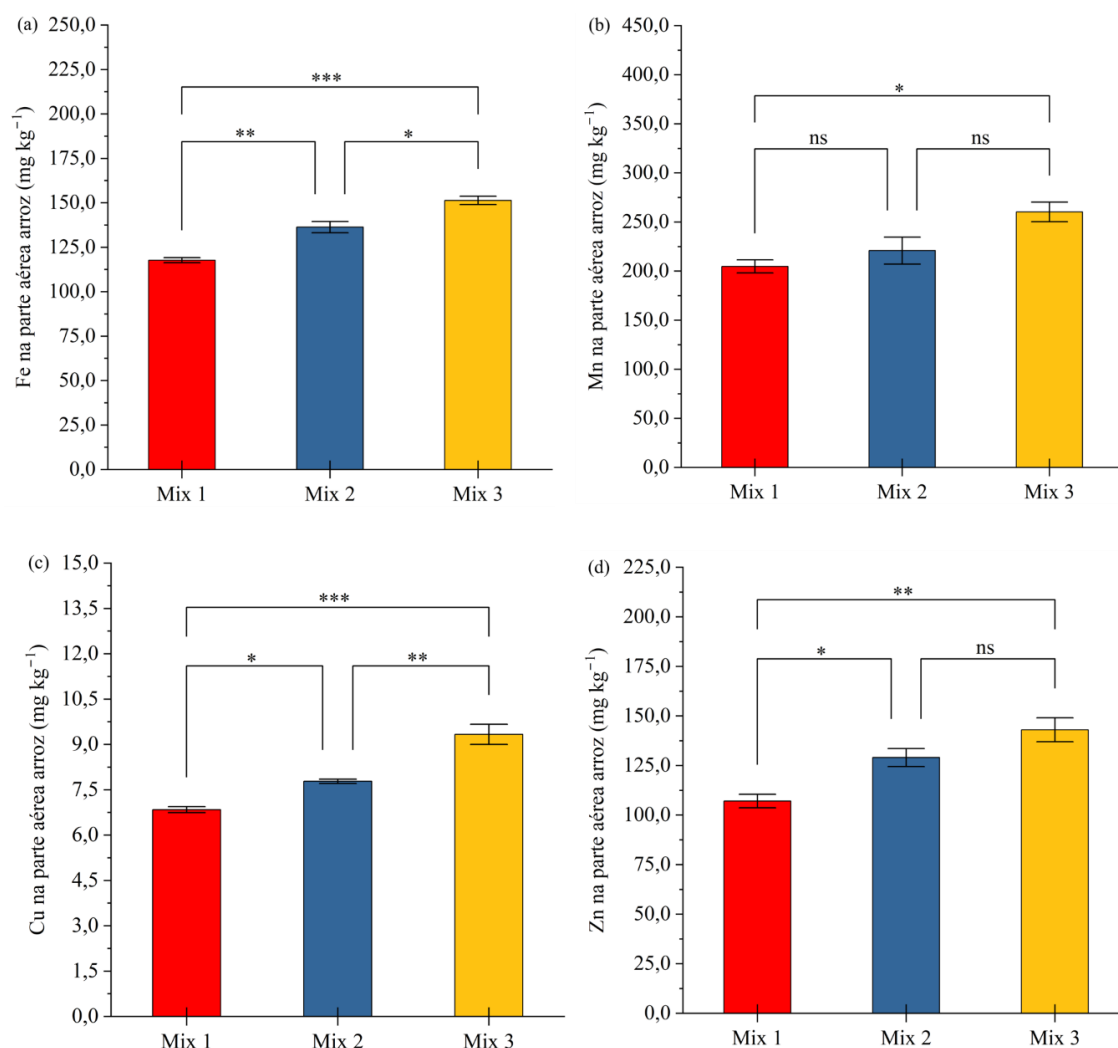
Figura 4 - Teores médios de micronutrientes na parte aérea de arroz submetido a fertilização silicatada amorfa com fertilizantes de diferentes granulometrias * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$; ns não significativo.



No segundo grupo de fertilizantes (Mix), foi observado diferença entre os tratamentos para os micronutrientes (Figura 5a-d). O tratamento Mix 3 incrementou 23% o teor de Fe e 26% o de Cu em relação ao Mix 1 ($p < 0,001$). Esse padrão de variação é consistente com

estudos anteriores que relatam a atuação do Si na melhoria da disponibilidade e absorção de micronutrientes, como Fe, Mn, Cu e Zn em diferentes espécies vegetais (NASCIMENTO et al., 2019; OLIVA et al., 2021; SILVA et al., 2023). O Si favorece a absorção de Fe, Mn, Zn e Cu por mecanismos como exsudação de ácidos orgânicos (citrato e oxalato), aumento da atividade da Fe(III)-redutase, acidificação da rizosfera e maior capacidade oxidativa das raízes (PAVLOVIC et al., 2013; BITYUTSKI et al., 2014; HERNANDEZ-APAOLAZA, 2014). Além disso, contribui para o acúmulo de citrato e compostos quelantes nos tecidos, facilitando a translocação e redistribuição desses nutrientes na planta (YOU-QIANG et al., 2012; GONZALO et al., 2013).

Figura 5 - Teores médios de micronutrientes na parte aérea de arroz submetido a fertilização silicatada amorfa com fertilizantes de diferentes misturas relacionadas a mina de origem (b). * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$; ns não significativo. .



3.4 Conclusões

No primeiro grupo de fertilizantes, o FSA micronizado apresentou a maior solubilidade, seguido pelo grânulo e pelo chip, evidenciando o papel da pulverização na liberação do

elemento. Apesar disso, o FSA grânulo resultou em maior acúmulo de Si na parte aérea do arroz, sugerindo que fatores como a dinâmica de absorção e a mobilidade do elemento na planta também influenciam a eficiência da fertilização.

O segundo grupo, composto por fertilizantes formulados a partir de misturas de diferentes camadas de terra diatomácea, apresentou desempenho superior tanto na solubilidade quanto no acúmulo de Si pelas plantas. O Mix 3, em particular, destacou-se com os maiores teores de Si solúvel e acúmulo foliar. Adicionalmente, os tratamentos com maior solubilidade de Si favoreceram a absorção de nutrientes como Ca, P, Fe, Zn, Cu, Mn e Zn, indicando que o uso de fertilizantes silicatados pode ter efeitos positivos indiretos na nutrição mineral das plantas.

Portanto, a escolha do fertilizante silicatado mais adequado deve considerar não apenas os teores totais de Si, mas também sua solubilidade e forma física. Fertilizantes formulados a partir de matérias-primas com alta solubilidade natural, como os do tipo Mix, apresentam potencial promissor para uso agrícola, especialmente se forem adaptados a formas de aplicação tecnicamente viáveis, como a granulação.

Referências

- BABU, T.; TUBANA, B.; PAYE, W.; KANKE, Y.; DATNOFF, L. Establishing soil silicon test procedure and critical silicon level for rice in Louisiana soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 47, p. 1578-1597, 2016. <http://dx.doi.org/10.1080/00103624.2016.1194996>
- BARÃO, L. The use of Si-based fertilization to improve agricultural performance. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, v. 23, p. 1096-1108, 2023. <https://doi.org/10.1007/s42729-022-01106-1>
- BITYUTSKII, N.; PAVLOVIC, J.; YAKKONEN, K.; MAKSIMOVIC, V.; NIKOLIC, M. Contrasting effect of silicon on iron, zinc and manganese status and accumulation of metal-mobilizing compounds in micronutrient-deficient cucumber. **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 74, p. 205-211, 2014. DOI: [10.1016/j.plaphy.2013.11.015](https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2013.11.015).
- CAMARGO, M. S.; KEEPING, M. G. Silicon in Sugarcane: Availability in Soil, Fertilization, and Uptake. **Silicon**, 13, 3691–3701, 2021. <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00935-y>
- CHEN, D.; CAO, B.; WANG, S.; LIU, P.; DENG, X.; YIN, L.; ZHANG, S. Silicon moderated the K deficiency by improving the plant-water status in sorghum. **Scientific Reports**, v. 6, p. 22882, 2016. DOI: [10.1038/srep22882](https://doi.org/10.1038/srep22882).
- DOVZHENKO, A. P.; YAPRYNTSEVA, O. A.; SINYASHIN, K. O.; DOLOTKELDIEVA, Tinatin; ZAIROV, Rustem R. Recent progress in the development of encapsulated fertilizers for time-controlled release. **Heliyon**, v. 10, e34895, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e34895>.

DUBOC, O.; ROBBE, A.; SANTNER, J.; FOLEGNANI, G.; GALLAIS, P.; LECANUET, C.; ZEHETNER, F.; NAGL, P.; WENZEL, W. W. Silicon availability from chemically diverse fertilizers and secondary raw materials. **Environmental Science & Technology**, v. 53, n. 9, p. 5359–5368, 2019. DOI: [10.1021/acs.est.8b06597](https://doi.org/10.1021/acs.est.8b06597).

ETESAMI, H.; JEONG, BYOUNG, R. Silicon (Si): Review and future prospects on the action mechanisms in alleviating biotic and abiotic stresses in plants. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 147, p. 881–896, 2018. DOI: [10.1016/j.ecoenv.2017.09.063](https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.09.063).

FLÖRKE, O. W.; GRAETSCH, H. A.; BRUNK, F.; BENDA, L.; PASCHEN, S.; BERGNA, H. E. Silica. In: **ULLMANN'S encyclopedia of industrial chemistry**. [S. l.]: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.a23_583/abstract.

FU, X.; WU, S.; WHARMBY, A. Advances in portable X-ray fluorescence spectrometry for agricultural applications. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 39(2), 345–352, 2024. <https://doi.org/10.1039/D3JA00345A>

GREGER, M.; LANDBERG, T.; VACULÍK, M. Silicon influences soil availability and accumulation of mineral nutrients in various plant species. **Plants**, v. 7, n. 2, p. 41, 2018. DOI: [10.3390/plants7020041](https://doi.org/10.3390/plants7020041).

GONZALO, M. J.; LUCENA, J. J.; HERNÁNDEZ-APAOLAZA, L. Effect of silicon addition on soybean (*Glycine max*) and cucumber (*Cucumis sativus*) plants grown under iron deficiency. **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 70, p. 455–461, 2013. DOI: [10.1016/j.plaphy.2013.06.007](https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2013.06.007).

GUNTZER, F.; KELLER, C.; MEUNIER, J. D. Benefits of plant silicon for crops: a review. **Agronomy for Sustainable Development**, v. 32, p. 201–213, 2012. <https://doi.org/10.1007/s13593-011-0039-8>.

HAYNES, R. J. A contemporary overview of silicon availability in agricultural soils. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 177, p. 831–844, 2013. <https://doi.org/10.1002/jpln.201400202>

HAYNES, R. J. What effect does liming have on silicon availability in agricultural soils? **Geoderma**, v. 337, p. 375–383, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.09.026>

HERNANDEZ-APAOLAZA, L. Can silicon partially alleviate micronutrient deficiency in plants? a review. **Planta**, 240, 447–458, 2014. <https://doi.org/10.1007/s00425-014-2119-x>

HODSON, M. J.; WHITE, P. J.; MEAD, A.; BROADLEY, M. R. Phylogenetic variation in the silicon composition of plants. **Annals of Botany**, v. 96, p. 1027–1046, 2005. <https://doi.org/10.1093/aob/mci255>

IZYDORCZYK, G.; MIKULA, K.; SKRZYPCZAK, D.; WITEK-KROWIAK, A.; CHOJNACKA, K. Granulation as the method of rational fertilizer application. In: CHOJNACKA, Katarzyna; SAEID, Agnieszka (eds.). **Smart Agrochemicals for Sustainable Agriculture**. Academic Press, 2022. p. 163–184. ISBN 9780128170366. DOI: [10.1016/B978-0-12-817036-6.00003-0](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817036-6.00003-0).

KAYA, C.; TUNA, L.; HIGGS, D. Effect of silicon on plant growth and mineral nutrition of maize grown under water-stress conditions. **Journal of Plant Nutrition**, v. 29, n. 8, p. 1469–1480, 2006. DOI: [10.1080/01904160600837238](https://doi.org/10.1080/01904160600837238).

KEEPING, M. G.; MILES, N.; RUTHERFORD, R. S. Liming na acid soil trated with diverse silicon sources: effects on silicon uptake by sugarcane (*Saccharum spp. hybrids*). **Journal of Plant Nutrition**, V. 10, p. 1417–1436, 2017. Doi: [10.1080/01904167.2016.1267751](https://doi.org/10.1080/01904167.2016.1267751)

- LIANG, Y.; SUN, W.; ZHU, Y. G.; CHRISTIE, P. Mechanisms of silicon-mediated alleviation of abiotic stresses in higher plants: a review. **Environmental Pollution**, v. 17, p. 422–428, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.06.008>
- LIMA, L. H. V.; SILVA, F. B. V.; ECHEVARRIA, G.; NASCIMENTO, C. W. A. The use of a portable X-ray fluorescence spectrometer for measuring nickel in plants: sample preparation and validation. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 196, p. 540, 2024. DOI: [10.1007/s10661-024-12706-y](https://doi.org/10.1007/s10661-024-12706-y).
- LIMA, J. C. P. S.; NASCIMENTO, C. W. A.; LIMA, J. G. C. L.; LIRA JUNIOR, M. A. Níveis críticos e tóxicos de boro em solos de Pernambuco determinados em casa de vegetação. **Rev. Bras. Ciênc. Solo**, 31 (1), 2007. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832007000100008>
- LIU, X.; ZHANG, A.; JI, C.; BIAN, R.; LI, L.; PAN, G. Biochar's effect on crop productivity and the dependence on experimental conditions—a meta-analysis of literature data. **Plant Soil**, 373, 583–594, 2013. <https://doi.org/10.1007/s11104-013-1806-x>
- MA, J. F.; YAMAJI, N. Silicon uptake and accumulation in higher plants. **Trends in Plant Science**, 11(8), 392–397, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.tplants.2006.06.007>
- MALI, M.; AERY, N. C. Effect of silicon on growth, biochemical constituents, and mineral nutrition of cowpea. **Journal of Plant Nutrition**, v. 40, n. 6, p. 1041–1052, 2009. <https://doi.org/10.1080/00103620902753590>
- MEENA, V. D.; DOTANIYA, M. L.; COUMAR, V.; RAJENDIRAN, S.; AJAY; KUNDU, S.; SUBBA R. A. A case for silicon fertilization to improve crop yields in tropical soils. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, , v. 84, n. 3, p. 505–518, 2014. DOI: [10.1007/s40011-013-0270-y](https://doi.org/10.1007/s40011-013-0270-y).
- NASCIMENTO, C. W. A.; NUNES, G. H. S; PRESTON, H. A. F.; SILVA, F. B. V.; PRESTON, W.; LOUREIRO, F. L. C. Influence of silicon fertilization on nutrient accumulation, yield and fruit quality of melon grown in northeastern Brazil. **Silicon**, v. 12, p. 937–943, 2019. <https://doi.org/10.1007/s12633-019-00187-5>
- NASCIMENTO, C. W. A.; SILVA, F. B. V.; ARAUJO, P. R. M.; ARAUJO, J. C. T.; LINS, S. A. S. Efficiency and recovery index of silicone of a diatomaceous Earth-based fertilizer in two soil types grown with sugarcane and maize. **Journal of Plant Nutrition**, v. 44, p. 2357–2358, 2021. <https://doi.org/10.1080/01904167.2021.1918157>
- NASCIMENTO, C.W.A., Barros, M.K.D., Silva, F.B.V.; LIMA, L. H. V.; SILVA, F. L.; VELOSO, V. L.; SILVA, J. R.; LINS, S. A. S. NDVI, Nutrient Accumulation and Yield of Onion Fertilized with Amorphous Silica in a Semiarid Setting in Brazil. **Silicon** 15, 3011–3020, 2023. <https://doi.org/10.1007/s12633-022-02222-4>
- PAVLOVIC, J.; SAMARDZIC, J.; MAKSIMOVIC, V.; TIMOTIJEVIC, G.; STEVIC, N.; LAURSEN, K. H.; HANSEN, T. H.; HUSTED, S.; SCHJOERRING, J. K.; LIANG, Y.; NIKOLIC, M. Silicon alleviates iron deficiency in cucumber by promoting mobilization of iron in the root apoplast. **New Phytologist**, v. 198, n. 4, p. 1096–1107, 2013. DOI: [10.1111/nph.12213](https://doi.org/10.1111/nph.12213)
- OLIVA, K. M. E.; SILVA, F. B. V.; ARAUJO, P. R. M.; OLIVEIRA, E. C. A.; NASCIMENTO, C. W. A. Amorphous silica-based fertilizer increases stalks sugar yield and resistance to stalk borer in sugarcane grown under field conditions. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, v. 21, p. 2518–2529, 2021. <https://doi.org/10.1007/s42729-021-00543-8>

- PATI, S.; PAL, B.; BADOLE, S.; HAZRA, G.C.; MANDAL, B. Effect of silicon fertilization on growth, yield, and nutrient uptake of rice. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.47, n.3, p.284-290, 2016. <https://doi.org/10.1080/00103624.2015.1122797>
- PEREIRA, H. S.; KORNDÖRFER, G. H.; VIDAL, A. A.; CAMARGO, M. S. Silicon Sources for Rice Crop. **Scientia Agricola**, 61(5), 522-528, 2004. <https://doi.org/10.1590/S0103-90162004000500010>
- RANJBAR, S. S.; MOTESHAREZADEH, B.; MOSHIRI, F.; HOSSEINI, H. M.; ALIKHANI, H. A. Silicon utilization efficiency of different wheat cultivars in a calcareous soil. **Silicon**, v. 11, p. 1212-1268, 2019. DOI: [10.1007/s12633-018-0038-3](https://doi.org/10.1007/s12633-018-0038-3).
- REKA, A. A.; SMIRNOV, P. V.; BELOUSOV, P.; DURMISHI, B.; ABBDESETTAR, L.; AGGREY, P.; KABRA MALPANI, S.; IDRIZI, H. Diatomaceous earth: a literature review. **Journal of Natural Sciences and Mathematics UT**, v. 7, p. 256-268, 2022.
- SCHALLER, J.; FAUCHERRE, S.; JOSS, H.; OBST, M.; GOECKEDE, M.; FRIEDRICH, B. P.; PEIFFER, S.; GILFEDDER, B.; ELBERLING, B. Silicon increases the phosphorus available of arctic soils. **Scientific Reports**, v. 9, p. 449, 2019. DOI: [10.1038/s41598-018-37104-6](https://doi.org/10.1038/s41598-018-37104-6)
- SILVA, F. L.; DA SILVA, F. B. V.; ARAÚJO, P. R. M.; SILVA, R. L.; PARAIZO, T. S.; NASCIMENTO, C. W. A. Amorphous silica-based fertilizer reduces Cd uptake and translocation and human health risk in polluted soil grown with cowpea (*Vigna unguiculata* (L.) Walp). **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, v. 23, p. 3174-3185, 2023. <https://doi.org/10.1007/s42729-023-01333-0>
- SEBASTIAN, D.; RODRIGUES, H.; KINSEY, C.; KORNDÖRFER, G.; PEREIRA, H.; BUCK, G.; DATNOFF, L.; MIRANDA, S.; PROVANCE-BOWLEY, M. A 5-Day Method for Determination of Soluble Silicon Concentrations in Nonliquid Fertilizer Materials Using a Sodium Carbonate-Ammonium Nitrate Extractant Followed by Visible Spectroscopy with Heteropoly Blue Analysis: Single-Laboratory Validation. **Journal of AOAC International**, v. 96, n. 2, p. 251-258, 2013. DOI: [10.5740/jaoacint.12-243](https://doi.org/10.5740/jaoacint.12-243).
- TUBANA, B. S.; BAU, T.; DATNOFF, L. E. A review of silicon in soils and plants and its role in US agriculture: history and future perspectives. **Soil Science**, v. 181, 2016. DOI: [10.1097/SS.0000000000000179](https://doi.org/10.1097/SS.0000000000000179)
- VAKAL, S.; VAKAL, V.; ARTYUKHOV, A.; SHKOLA, V.; YANOVSKA, A. Granulated organo-mineral fertilizers: the process of formation and investigation of porous phosphate-diatomite shell. **Applied Nanoscience**, v. 13, p. 5157–5164, 2023. DOI: [10.1007/s13204-022-02718-w](https://doi.org/10.1007/s13204-022-02718-w).
- YOU-QIANG, F.; HONG, S.; DAO-MING, W.; KUN-ZHENG, C. A. Silicon-mediated amelioration of Fe²⁺ toxicity in rice (*Oryza sativa* L.) roots. **Pedosphere**, 22:795–802, 2012. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(12\)60065-4](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(12)60065-4)
- ZELLNER, W.; TUBANA, B.; RODRIGUES, F. A.; DATNOFF, L. E. Silicon's role in plant stress reduction and why this element is not used routinely for managing plant health. **Plant disease**, v. 105, p. 2033-2049, 2021. <https://doi.org/10.1094/PDIS-08-20-1797-FE>

4 TEOR DE SILÍCIO EM CULTIVARES DE MILHO E SOJA FERTILIZADAS COM SÍLICA AMORFA

Resumo

O Si tem sido reconhecido como elemento benéfico na agricultura por melhorar a nutrição mineral e a tolerância a estresses bióticos e abióticos em diversas culturas. Este estudo avaliou o acúmulo de Si e a resposta nutricional de 10 cultivares de milho (*Zea mays* L.) e 7 cultivares de soja (*Glycine max* L.) submetidas à aplicação de 600 kg ha⁻¹ de FSA, em condições controladas de casa de vegetação. A aplicação do FSA aumentou significativamente o acúmulo de Si nas plantas. No milho, os teores de Si variaram de 2,5 g kg⁻¹ (cultivar C6) a 4,0 g kg⁻¹ (C8), sendo esta última a mais responsiva ao Si, com incremento de 51 % em relação à testemunha. Na soja, os teores variaram de 3,2 g kg⁻¹ (C1) a 6,4 g kg⁻¹ (C5), que também apresentou o maior incremento relativo (73 %). Quanto à composição nutricional, no milho, a fertilização silicatada aumentou o teor de Ca em média 22 %, com valores variando de 6,2 a 10,4 g kg⁻¹ e maior resposta na C10 (até 36 %). Os teores de Mg variaram de 5,60 a 9,83 g kg⁻¹ e os de P de 5,0 a 6,6 g kg⁻¹, com resposta pouco expressiva à fertilização. Houve aumento de Mn (até +33%, atingindo 55 mg kg⁻¹) e variações no Cu, com algumas cultivares apresentando decréscimo do teor. Já para Fe e Zn, não foram observadas diferenças significativas. Na soja, o teor de Ca variou de 3,0 a 6,0 g kg⁻¹, com o maior incremento na C10 (+37%). Os teores de Mg e P oscilaram entre 5,0 e 10,0 g kg⁻¹ e entre 5,0 e 7,0 g kg⁻¹, respectivamente. Os efeitos do FSA sobre micronutrientes foram significativos: Fe alcançou até 427 mg kg⁻¹ (C1, +56%), Mn até 179 mg kg⁻¹ (C5, +33%), Zn até 141 mg kg⁻¹ (C1, +21%) e Cu atingiu 6 mg kg⁻¹. A seleção de cultivares com maior capacidade de acúmulo de Si pode contribuir para a resiliência das plantas em sistemas agrícolas. Estudos futuros devem explorar os mecanismos moleculares e genéticos envolvidos na absorção diferencial de Si entre cultivares.

Palavras-chave: Adubação silicatada. Genótipos. *Glycine max*. Nutrição mineral. *Zea mays*.

SILICON CONTENT IN MAIZE AND SOYBEAN CULTIVARS FERTILIZED WITH AMORPHOUS SILICA

Abstract

Silicon (Si) has been recognized as a beneficial element in agriculture due to its ability to improve mineral nutrition and enhance tolerance to biotic and abiotic stresses in various crops. This study evaluated Si accumulation and the nutritional response of 10 maize (*Zea mays* L.) cultivars and 7 soybean (*Glycine max* L.) cultivars subjected to the application of 600 kg ha⁻¹ of amorphous silica-based fertilizer (ASF) under controlled greenhouse conditions. The application of ASF significantly increased Si accumulation in the plants. In maize, Si concentrations ranged from 2.5 g kg⁻¹ (cultivar C6) to 4.0 g kg⁻¹ (C8), the latter being the most responsive, with a 51% increase compared to the control. In soybean, Si levels ranged from 3.27 g kg⁻¹ (C1) to 6.45 g kg⁻¹ (C5), which also showed the highest relative increase (73%). Regarding nutrient composition, silicate fertilization in maize increased Ca content by an average of 22%, with values ranging from 6.2 to 10.4 g kg⁻¹ and the greatest response observed in C10 (+36%). Mg levels varied from 5.60 to 9.83 g kg⁻¹, and P from 5.0 to 6.6 g kg⁻¹, showing modest responses to fertilization. Mn content increased by up to 33%, reaching 55 mg kg⁻¹, while Cu levels varied, with some cultivars exhibiting a decrease. No significant differences were observed for Fe and Zn. In soybean, Ca levels ranged from 3.00 to 6.00 g kg⁻¹, with the highest increase also in C10 (+37%). Mg and P levels ranged from 5.0 to 10.0 g kg⁻¹ and from 5.0 to 7.0 g kg⁻¹, respectively. The effects of ASF on micronutrients were significant: Fe reached up to 427 mg kg⁻¹ (C1, +56%), Mn up to 179 mg kg⁻¹ (C5, +33%), Zn up to 141 mg kg⁻¹ (C1, +21%), and Cu reached 6 mg kg⁻¹. The selection of cultivars with greater capacity for Si accumulation may contribute to enhancing plant resilience in agricultural systems. Future studies should investigate the molecular and genetic mechanisms underlying the differential Si uptake among cultivars.

Keywords: Silicate fertilization. Genotypes. *Glycine max*. Mineral nutrition. *Zea mays*.

4.1 Introdução

O Si tem sido amplamente estudado devido aos seus efeitos benéficos na fisiologia vegetal, contribuindo para a nutrição mineral, o fortalecimento estrutural e a tolerância a estresses abióticos e bióticos (GREGER et al., 2018; ETESAMI et al., 2018; BARÃO, 2020). Apesar de não ser um elemento essencial, seu acúmulo pode conferir vantagens significativas às plantas, não apenas em gramíneas como o milho (*Zea mays* L.) mas também em leguminosas como a soja (*Glycine max* L.) (HODSON et al., 2008; SAH et al., 2022; PUTRA et al., 2024).

Inicialmente, a distinção entre plantas acumuladoras e não acumuladoras de Si era feita com base na classificação geral das espécies, assumindo-se que todas as Poaceae seriam acumuladoras e todas as leguminosas seriam não acumuladoras ou acumuladoras intermediárias (TAKAHASHI et al., 1990). No entanto, essa categorização não é mais considerada apropriada, pois estudos mais recentes demonstram que a eficiência de absorção de Si está diretamente relacionada à presença de transportadores específicos do elemento, variando entre espécies vegetais e entre cultivares da mesma espécie (DESHMUKH et al., 2013; TREJO-TÉLLEZ et al., 2022).

A fertilização silicatada tem sido utilizada para suprir a deficiência de Si no solo e otimizar a absorção de macronutrientes, como Ca, Mg e P, e influenciar a dinâmica de micronutrientes como Fe, Mn, Cu e Zn (PAVLOVIC et al., 2013; ETESAMI et al., 2018). Além disso, o Si tem sido associado à mitigação de estresses abióticos e bióticos, reduzindo a produção de espécies reativas de oxigênio (ROS) e do aumento da resiliência das plantas a condições adversas (SCHALLER et al., 2019; EL-SAYED et al., 2020). Como destacado por Coskun et al. (2019), independentemente do tipo de estresse (hídrico, salino ou biótico) os benefícios do Si estão amplamente relacionados à sua capacidade de regular o acúmulo de ROS e manter a homeostase celular.

Diferentemente de estudos que avaliam múltiplos parâmetros bioquímicos e fisiológicos para comprovar os efeitos do Si, este trabalho prioriza a análise do acúmulo de Si nos tecidos vegetais. Parte-se do princípio de que cultivares que acumulam maiores quantidade de Si tendem a ser mais responsivas ao elemento e, portanto, mais resiliente em condições de estresse. Dessa forma, o acúmulo de Si pode ser um indicador eficaz da capacidade da planta de se beneficiar desse elemento, sem a necessidade de mensurações de estresse oxidativo ou outros marcadores fisiológicos (COSKUN et al., 2019).

Diante disso, este estudo teve como objetivo avaliar o e o teor de Si, bem como seu efeito nos teores de macro e micronutrientes, em cultivares de milho e soja, submetidas à

aplicação de fertilizante silicatado amorfo. Espera-se que os resultados obtidos forneçam subsídios para trabalhos que investiguem, de forma mais específica, os mecanismos envolvidos na absorção e redistribuição do Si entre os diferentes cultivares.

4.2 Material e métodos

4.2.1 Caracterização e preparação do solo

Para a condução do experimento, foram coletadas amostras da camada superficial (0–20 cm) de um solo arenoso, que posteriormente foi seco ao ar e peneirado em malha de 4 mm. Três subamostras foram utilizadas para a caracterização química e física do solo. O solo apresentou pH em água de 4,4. A acidez potencial ($H^+ + Al^{3+}$) foi de $4,3 \text{ cmol dm}^{-3}$, enquanto os teores de Ca^{2+} e Mg^{2+} somaram $2,33 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$. O teor de cálcio foi de $1,5 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, e o de alumínio de $0,1 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$. Os teores de Na^+ e K^+ foram baixos, com valores de 0,02 e $0,04 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, respectivamente. A capacidade de troca catiônica (CTC) foi de $3,9 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$. O teor de fósforo disponível foi de $2,4 \text{ mg kg}^{-1}$. Para o silício, os teores determinados por $CaCl_2$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e por ácido acético foram de $0,3 \text{ mg kg}^{-1}$ e $1,4 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente. A matéria orgânica do solo (MOS), estimada a partir do carbono orgânico total, foi de $11,2 \text{ g kg}^{-1}$. A análise granulométrica revelou predominância de areia (802 g kg^{-1}), seguida por silte (100 g kg^{-1}) e argila (98 g kg^{-1}), caracterizando o solo como de textura arenosa. As análises químicas e físicas foram realizadas conforme metodologia descrita por Teixeira et al. (2017), e os teores de silício foram determinados segundo Korndörfer et al. (2004).

A acidez foi corrigida para pH 6,5 com a aplicação de carbonato de cálcio e carbonato de magnésio hidratado [$CaCO_3 + 4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$]. Antes da semeadura, foi realizada a fertilização de base nos vasos, com os seguintes nutrientes e fontes: 50 mg dm^{-3} de N, fornecido por superfosfato triplo (SFT); 150 mg dm^{-3} de K, via K_2SO_4 e KH_2PO_4 ; 400 mg dm^{-3} de P, por meio de SFT, KH_2PO_4 e $CaHPO_4$; 40 mg dm^{-3} de S, com K_2SO_4 ; $3,664 \text{ mg dm}^{-3}$ de Mn, como $MnCl_2 \cdot 4H_2O$; 4 mg dm^{-3} de Zn, como $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$; $1,329 \text{ mg dm}^{-3}$ de Cu, por $CuSO_4$; $1,329 \text{ mg dm}^{-3}$ de Fe, via $FeSO_4 \cdot 7H_2O$; e $0,15 \text{ mg dm}^{-3}$ de Mo, como $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$, conforme descrito por Souza Lima et al. (2007).

4.2.2 Cultivares e Instalação Experimental

Dez cultivares de milho mais cultivadas pelo estado de Pernambuco foram selecionadas e cedidas pelo Instituto de Agronomia de Pernambuco (IPA): C1 (GNZ7730); C2 (GNZ7740);

C3 (GNZ7720); C4 (GNZ77); C5 (BRS3046); C6 (São José); C7 (BR-5036) C8 (Gugutubá); C9 (Milho Doce); C10 (Azteca). Para soja, foram selecionadas 7 cultivares dentre as mais comercializadas no Brasil: C1 (57i52) C2 (58i60 Lança); C3 (5958); C4 (5933C5); C5 (6220); C6 (64i61 Fibra) C7 (BRS 546). As cultivares foram semeadas em vasos contendo 5 kg de solo. Após a emissão da primeira folha, foi realizado o desbaste, mantendo-se duas plantas por vaso.

Com base em estudos anteriores do grupo de química ambiental de solos (não publicado), foi utilizado um fertilizante silicatado amorfo (FSA) micronizado aplicado em duas doses: Controle (0 kg ha^{-1}) e 600 kg ha^{-1} . A aplicação do Si foi realizada seis dias após a emissão da primeira folha, com incorporação uniforme na camada superficial do solo (0-10 cm). Os experimentos foram conduzidos em delineamento de blocos casualizados com três repetições. Para o milho, o esquema fatorial incluiu dez cultivares e duas doses de fertilizante, totalizando 60 unidades experimentais. Para a soja, foram considerados sete cultivares e duas doses, com 42 unidades experimentais. Os experimentos foram conduzidos em ambiente protegido, com controle da umidade do solo baseada na capacidade de pote a 80%. Também foi realizado monitoramento de doenças e pragas ao longo da cultura, não sendo necessário fazer nenhuma intervenção.

4.2.4 Análises de plantas

Após 45 dias de cultivo, a parte aérea das plantas foi coletada, lavada com água destilada e seca em estufa a 65°C até peso constante. O material seco foi moído em moinho de facas e armazenado para análises químicas. As análises de Si total nos tecidos foram realizadas segundo metodologia adaptada de Korndorfer et al. (2004). Foi pesado 0,1 g de cada amostra e adicionados 2 mL de H_2O_2 (500 g L^{-1}) e 3 mL de NaOH (500 g L^{-1}) em tubo de centrífuga de 50 mL. O conjunto permaneceu em banho maria durante 1 h a 75°C . Em seguida, os tubos foram submetidos a 123°C e 1,5 atm por 1 h hora em autoclave. Posteriormente, foi adicionado aos tubos 45 mL de água destilada e as amostras permaneceram em repouso por 12 horas. Os extratos contidos nos tubos (5 mL) foram retirados e diluídos em 20 mL com água destilada. Depois foi 1 mL de HCl (500 g L^{-1}) + 2 mL de molibdato de amônio (100 g L^{-1}). Após 4 min, foi adicionado 2 mL de ácido oxálico (75 g L^{-1}) para excluir interferência de Fe e P. Finalmente, as determinações foram realizadas em espectrofotômetro UV-visível no comprimento de onda de 410 nm.

Para avaliar o Ca, Mg, P, Fe, Mn, Mo, Cu e e Zn nos tecidos foi pesado 0,5 g do material vegetal + 2 mL de H_2O_2 + 8 mL de HNO_3 em tubos de teflon. O conjunto foi submetido a

temperatura de 180 °C durante 10 min em forno micro-ondas. Posteriormente, o material foi filtrado e volume foi completado para 25 mL e armazenado para determinação dos elementos. Os nutrientes P, Ca, Mg, Fe, Mn, Mo, Cu, Ni e Zn foram determinados por ICP-OES.

4.2.5 Análise Estatística

Os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) considerando os efeitos principais (cultivar e dose) e suas interações. As médias foram comparadas pelo teste Scott–Knott ($p < 0,05$) As análises foram realizadas com o auxílio dos softwares OriginPro 2019, SISVAR e R (versão 4.0.2).

4.3 Resultados e Discussão

4.3.1 Teor de Si nas plantas de milho

A aplicação do FSA influenciou significativamente o teor de Si nas cultivares de milho, ($p < 0,05$, teste de Scott-Knott) (Figura 6a). No tratamento controle, os teores médios de Si na parte aérea variaram de 2,2 g kg⁻¹ na cultivar C9 a 3,1 g kg⁻¹ na cultivar C1. Com a aplicação de 600 kg ha⁻¹ de fertilizante, os valores médios aumentaram, variando de 2,6 g kg⁻¹ na C9 e 4,3 g kg⁻¹ na C8. A C8 destacou-se como a mais responsiva, com um incremento de 51% no teor de Si em relação ao tratamento controle. De maneira semelhante, as cultivares C4, C2, C7 e C10 apresentaram aumentos de 43, 41, 41 e 32%, respectivamente. Por outro lado, a cultivar C6 foi a que apresentou menor incremento com a aplicação do Si, apenas 17%.

O milho é considerado uma cultura acumuladora de Si, apresentando um sistema eficiente de transporte mediado pelos transportadores Lsi1 e Lsi2, que regulam a entrada e redistribuição do elemento nas plantas (BOKOR et al., 2015; MITANI-UENO et al., 2016). No entanto, estudos que quantificam os teores de Si em tecidos de milho não têm demonstrado variações expressivas nos teores na espécie (BARÃO, 2023; VASUDEVAN; THIAGARAJAN, 2022), assim como observado neste estudo (Figura 1a). As cultivares ao serem melhoradas para atender demandas de tolerância a estresses no campo podem ganhar ou perder características que influenciam na quantidade de absorção e acúmulo de um elemento (GAHOONIA et al., 2014; WHITE; BROADLEY, 2009; LONDO et al., 2006). É possível que essa alteração também possa ocorrer com o silício. No entanto, ainda não foram realizados trabalhos que comprove essa teoria. Ao avaliar 274 cultivares de cevada, Ma et al. (2003) observaram variação de Si em grãos da espécie entre 0 (< limite de detecção) e 4 g kg⁻¹. Em

trigo, Malik et al. (2025) observaram diferença ao avaliar a capacidade de acúmulo de Si de 20 cultivares, com amplitude entre 1,87 e 3,03 g kg⁻¹. Ambos os trabalhos atribuíram essa variabilidade na abundância e atividade dos transportadores de Si nas raízes (MA; MIYAKE; TAKAHASHI, 2002; MITANI-UENO; MA, 2021). Nós não testamos parâmetros que identifiquem mecanismos que se relacionem com a variação de Si nas diferentes cultivares. Mas diante dos relatos já descritos, nossos resultados sustentam a ocorrência dessa variação e reforça a necessidade de avançar com o entendimento desses mecanismos.

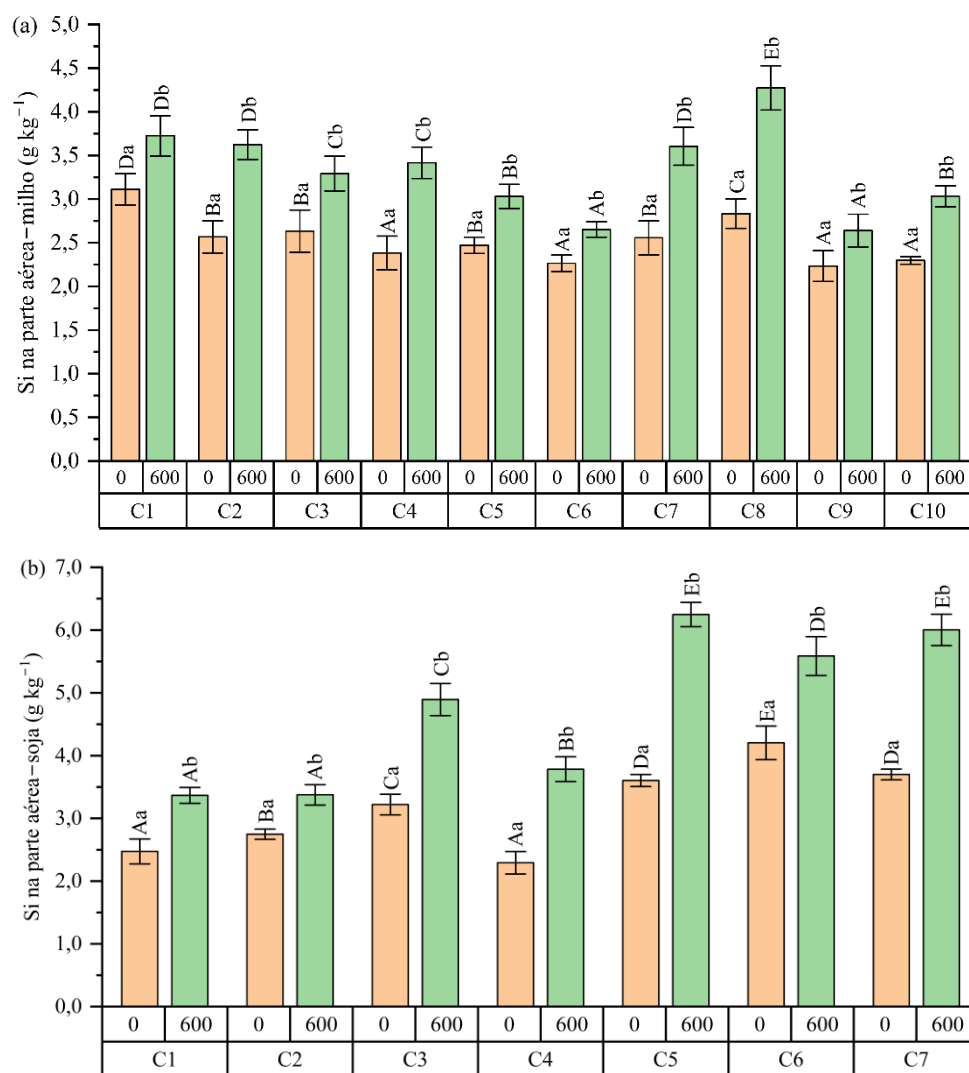
4.3.2 Teor de Si nas plantas de soja

A aplicação do FSA aumentou significativamente os teores de Si na parte aérea das cultivares de soja, com variações expressivas entre as cultivares avaliadas ($p < 0,05$) (Figura 6b). No tratamento controle, os teores médios de Si variaram entre 2,25 g kg⁻¹ na cultivar C1 e 4,10 g kg⁻¹ na cultivar C5. Com a aplicação de 600 kg ha⁻¹ de fertilizante silicatado, os valores oscilaram entre 3,27 g kg⁻¹ na C1 a 6,45 g kg⁻¹ na C5.

Entre as cultivares, a C5 apresentou o maior incremento relativo (73%) no teor de Si, destacando-se como a mais eficiente na absorção do elemento. As cultivares C4 e a C7 também demonstraram aumentos expressivos, atingindo 65 e 62%, respectivamente. As cultivares C3 e a C1 mostraram incrementos intermediários, de 52 e 36%, respectivamente. Em contrapartida, a C2 e a C6 demonstraram as menores respostas, com 22 e 18%, respectivamente.

Estudos de Shamshiripour et al. (2021) e Arsenault-Labrecque et al. (2012) indicam que a fertilização silicatada pode promover o aumento do acúmulo de Si em diferentes cultivares de soja. No entanto, assim como observado em cultivares de milho, os mecanismos fisiológicos e moleculares que explicam essas variações ainda não são totalmente compreendidos. Deshmukh et al. (2013), por exemplo, identificaram genes homólogos ao *Lsi1* na soja, denominados *GmNIP2-1* e *GmNIP2-2*. Apesar de relatarem diferenças de até 600% no teor de Si entre cultivares (variando de 0,4% a 2,4% na matéria seca), não foram observadas diferenças estruturais ou nos níveis de expressão dos genes *GmNIP2*, sugerindo que tais variações podem estar associadas a diferenças na atividade dos transportadores de efluxo de silício (*Lsi2*), cujo papel ainda é pouco explorado na literatura (COSKUN et al., 2021).

Figura 6 - Teores de Si na parte aérea de cultivares de milho e soja sob doses de fertilizante silicatado amorfo. Valores médios seguidos pela mesma letra não diferem pelo teste de Scott–Knott ($p < 0,05$); letras maiúsculas comparam os valores médios dos tratamentos cultivares dentro do mesmo nível dose de fertilizante silicatado; enquanto que, letras minúsculas comparam os valores médios dos tratamentos doses de fertilizante silicato dentro do mesmo nível cultivares. C cultivares de milho e soja; 0 e 600 kg ha⁻¹ de FSA aplicado ao solo.



4.3.3 Nutrientes nas cultivares de milho

Os teores de Ca, Mg e P na parte aérea do milho foram influenciados pela fertilização silicatada (Figuras 7 e 8). A interação entre dose e cultivar foi significativa para o Ca ($p < 0,05$), evidenciando que a resposta à fertilização foi dependente das cultivares. No entanto, não foi observada interação significativa para Mg e P, sugerindo que esses macronutrientes

apresentaram comportamento mais uniforme entre as cultivares, independentemente da aplicação do fertilizante (MA et al., 2001; LIANG et al., 2007).

O aumento médio na absorção de Ca foi de 22 %, sendo a C10 a mais responsiva (37 %) (Figura 7a). Já cultivares como C2, C3, C4, C5, C7 e C9 não apresentaram variação significativa. A adição de Si pode favorecer a absorção de Ca ao diminuir a permeabilidade da membrana plasmática e estimular a atividade da enzima H^+ -ATPase, responsável pelo transporte ativo de íons na membrana (KAYA et al., 2006; LIANG, 1999).

Para o Mg, os teores médios variaram entre 5,60 g kg⁻¹ na C8 e 9,83 g kg⁻¹ na C4, evidenciando diferenças entre as cultivares (Figuras 8 a e c). No entanto, a ausência de interação entre dose e cultivar sugere que a absorção do Mg não foi diretamente influenciada pelo Si, mas sim por fatores intrínsecos das cultivares (KAYA et al., 2006).

O P foi o macronutriente que menos apresentou variação entre as cultivares, com teores médios variando de 5,0 g kg⁻¹ na C6 a 6,6 g kg⁻¹ na C8 (Figuras 8 b e d). A ausência de interação significativa sugere que o Si não impactou diretamente a absorção desse nutriente no milho. Entre as cultivares, a C10 apresentou o maior incremento no teor de P (25%), enquanto a C1 demonstrou uma leve redução (-2%), possivelmente devido à variação na eficiência de absorção entre as cultivares.

A fertilização influenciou significativamente os teores de Mn e Cu nas cultivares de milho, enquanto Fe e Zn não apresentaram interação significativa entre dose e cultivar (Figuras 9 e 10). A absorção diferenciada dos micronutrientes entre as cultivares reforça a importância da variabilidade genética no aproveitamento dos nutrientes para o metabolismo vegetal (PAVLOVIC et al., 2013).

O Mn apresentou a maior resposta à fertilização, com variações entre 28 mg kg⁻¹ (C9) e 55 mg kg⁻¹ (C2) no tratamento controle (Figura 10a). As cultivares C8, C7 e C5 demonstraram aumentos de 33, 14 e 11%, respectivamente, enquanto a C1 apresentou redução de 9%. O Si tem sido associado à melhoria da disponibilidade e mobilidade do Mn no solo, favorecendo sua absorção em algumas cultivares (KAYA et al., 2006; CHE et al., 2016). O Cu também respondeu significativamente à fertilização, mas, ao contrário do Mn, algumas cultivares (C1, C5 e C8) apresentaram decréscimos no acúmulo de 18, 17 e 12%, respectivamente, o que pode estar relacionado a interações competitivas entre Si e Cu na absorção radicular (KOSTIC et al., 2017).

Por outro lado, os teores de Fe variaram entre 36 mg kg⁻¹ (C9) e 157 mg kg⁻¹ (C10), mas sem diferença significativa entre os tratamentos (Figuras 9 a e b). O Si pode afetar a dinâmica do Fe na rizosfera, promovendo sua mobilização em solos com baixa disponibilidade

(GATTULLO et al., 2016). Da mesma forma, o Zn apresentou resposta pouco expressiva à fertilização, com um aumento médio de apenas 5%. A interação entre Si e Zn ainda é pouco compreendida, mas estudos indicam que o Si pode reduzir a toxicidade de metais pesados e interferir na absorção de Zn de maneira variável entre as cultivares (GONZALO et al., 2013).

4.3.4 Nutrientes nas cultivares de soja

A fertilização silicatada influenciou significativamente os teores de macronutrientes na parte aérea das cultivares de soja, com destaque para o Ca, que apresentou interação significativa entre dose e cultivar ($p < 0,05$) (Figuras 7 e 8). Esse resultado sugere que a resposta ao Si varia de acordo com cultivar. Em contraste, o Mg e o P não mostraram interação significativa, indicando que sua absorção é mais dependente da cultivar do que pela disponibilidade de Si no solo. Esse padrão também foi observado em outras leguminosas, como feijão e grão-de-bico, nas quais a aplicação exógena de Si promoveu mobilização e acúmulo de cátions essenciais (SILVA et al., 2023; GARG et al., 2016).

Os teores médios de Ca variaram de 3,0 g kg⁻¹ (C5) a 5,5 g kg⁻¹ (C4) no tratamento controle (Figura 7 b). Após a aplicação de 600 kg ha⁻¹ do FSA, os valores oscilaram entre 3,0 g kg⁻¹ (C5) e 6 g kg⁻¹ (C10), sendo esta última cultivar com maior incremento relativo (37 %). De forma geral, a interação entre Si e Ca tem sido recorrente em diferentes espécies (PAVLOVIC et al; NEU et al., 2017), sendo atribuída principalmente ao aumento da atividade da H⁺-ATPase, resultante do alívio de estresse promovido pelo Si (KAYA et al., 2006).

Para o Mg, os teores variaram de 5 g kg⁻¹ (C8) a 10 g kg⁻¹ (C4), sem interação significativa entre cultivar e dose (Figuras 8 a e c). Esses resultados indicam que as diferenças observadas estão relacionadas as características intrínsecas de cada cultivar.

Os teores de P variaram entre 5 g kg⁻¹ (C6) e 7 g kg⁻¹ (C8), com pouca variação entre as cultivares (figura 8 b e d). A ausência de interação significativa indica que o Si não alterou de forma expressiva a absorção de P. Maiores teores de P após fertilização silicatada tem sido atribuído à competição entre ácido monossilícico e fosfato pelos sítios de adsorção do solo. Schaller et al (2019) sugerem que o H₄SiO₄ foi considerado responsável pela liberação de P ligado a superfícies de óxidos de Fe, ao mesmo tempo que a forma H₃SiO₄⁻ foi responsável por competir com o fosfato ligado aos óxidos e hidróxidos de Fe. Nosso solo possui <10% de argila, o que justifica a pouca variação de teores de P nas plantas com base no efeito dos tratamentos.

A fertilização silicatada também influenciou significativamente os teores de Fe, Mn, Cu e Zn na soja ($p < 0,05$, Scott-Knott). A interação dose x cultivares foi significativa para todos

os micronutrientes, confirmando que a absorção desses elementos depende das características genéticas de cada cultivar (figura 11) (PARK et al., 2019; SAH et al., 2022).

Sem fertilização, a C1 apresentou os maiores teores de Fe (273 mg kg⁻¹), Zn (113 mg kg⁻¹) e Cu (6 mg kg⁻¹), enquanto a C5 apresentou o maior acúmulo de Mn (147 mg kg⁻¹). A C6 demonstrou menor eficiência na absorção de Mn e Zn. Com a aplicação de 600 kg ha⁻¹ de FSA, a C1 manteve-se como a cultivar mais eficiente na absorção de Fe, Cu e Zn, enquanto a C5 foi a que mais acumulou Mn. As cultivares C3 e C6 foram as menos responsivas, sugerindo baixa eficiência na absorção desses nutrientes após a fertilização (TOMBEUR et al., 2022; ZANON et al., 2015). Os maiores incrementos foram observados para Fe (+56 %, C1), Mn (+33 %, C1) e Zn (+21 %, C4). A resposta ao FSA foi mais expressiva para Fe e Mn, enquanto Cu e Zn apresentaram variação entre cultivares.

No caso do Fe, a maior resposta ao Si pode ser atribuída à capacidade do Si de aumentar a sua disponibilidade no solo (KAYA et al., 2006) e facilitar seu transporte para a parte aérea, possivelmente via acúmulo de compostos quelantes, como citrato (PICH et al., 1994; RELLÁN-ÁLVAREZ et al., 2010). Além disso, o Si pode promover a formação de depósitos de Fe no apoplasto radicular, permitindo sua remobilização quando necessário (BIENFAIT et al., 1985), um efeito também observado em pepino sob deficiência de Fe (PAVLOVIC et al., 2013).

Para o Mn, o Si favorece sua absorção em condições de baixa disponibilidade, embora possa reduzir seu acúmulo em casos de toxicidade (ROGALLA; RÖMHELD, 2002; MAKSIMOVIĆ et al., 2012). A interação Fe-Mn também pode explicar parte desse efeito, uma vez que a melhoria no status de Fe mediada pelo Si pode evitar desequilíbrios nutricionais (WILLIAMS; VLAMIS, 1957). Em contraste, o Zn apresentou incremento menos expressivo (21% na cultivar C4), possivelmente devido à influência do Si na formação de complexos que limitam sua mobilidade (GREGER et al., 2018). Para o Cu, a aplicação de Si tendeu a reduzir sua concentração nos tecidos, mesmo aumentando sua disponibilidade no solo, indicando um possível bloqueio em sítios apoplásticos (WIESE et al., 2007).

A variabilidade entre as cultivares reflete diferenças genéticas na arquitetura radicular, exsudação de compostos orgânicos (CESCO Et al., 2010), expressão de transportadores e eficiência na absorção de Si (MA et al., 2006; YAMAJI; MA, 2009). Portanto, a resposta à fertilização silicatada é um processo multifatorial, dependente tanto das interações entre Si e nutrientes quanto das características fisiológicas específicas de cada cultivar.

Figura 7 - Teores de Ca na parte aérea de cultivares de milho e soja sob doses de fertilizante silicatado amorfo. valores médios seguidos pela mesma letra não diferem pelo teste de Scott-Knott ($p < 0,05$); letras maiúsculas comparam os valores médios dos tratamentos cultivares dentro do mesmo nível dose de fertilizante silicatado; enquanto que, letras minúsculas comparam os valores médios dos tratamentos doses de fertilizante silicato dentro do mesmo nível cultivares. C cultivares de milho e soja; 0 e 600 kg ha⁻¹ de fertilizante silicatado aplicado ao solo.

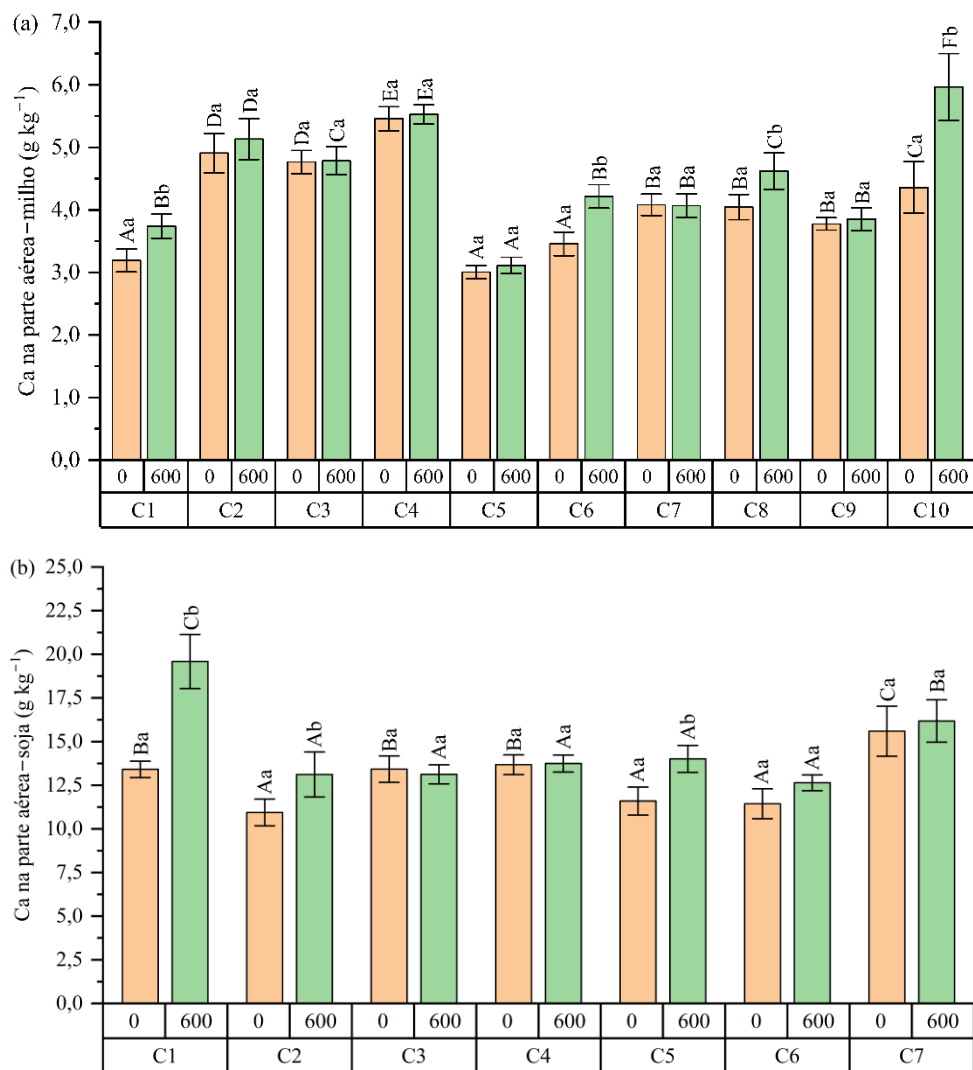


Figura 8 - Teores de Mg e P na parte aérea de cultivares de milho e soja sob doses de fertilizante silicatado amorfo. Valores médios seguidos pela mesma letra não diferem pelo teste de Scott-Knott ($p < 0,05$). C cultivares de milho e soja; 0 e 600 kg ha⁻¹ de fertilizante silicatado aplicado ao solo.

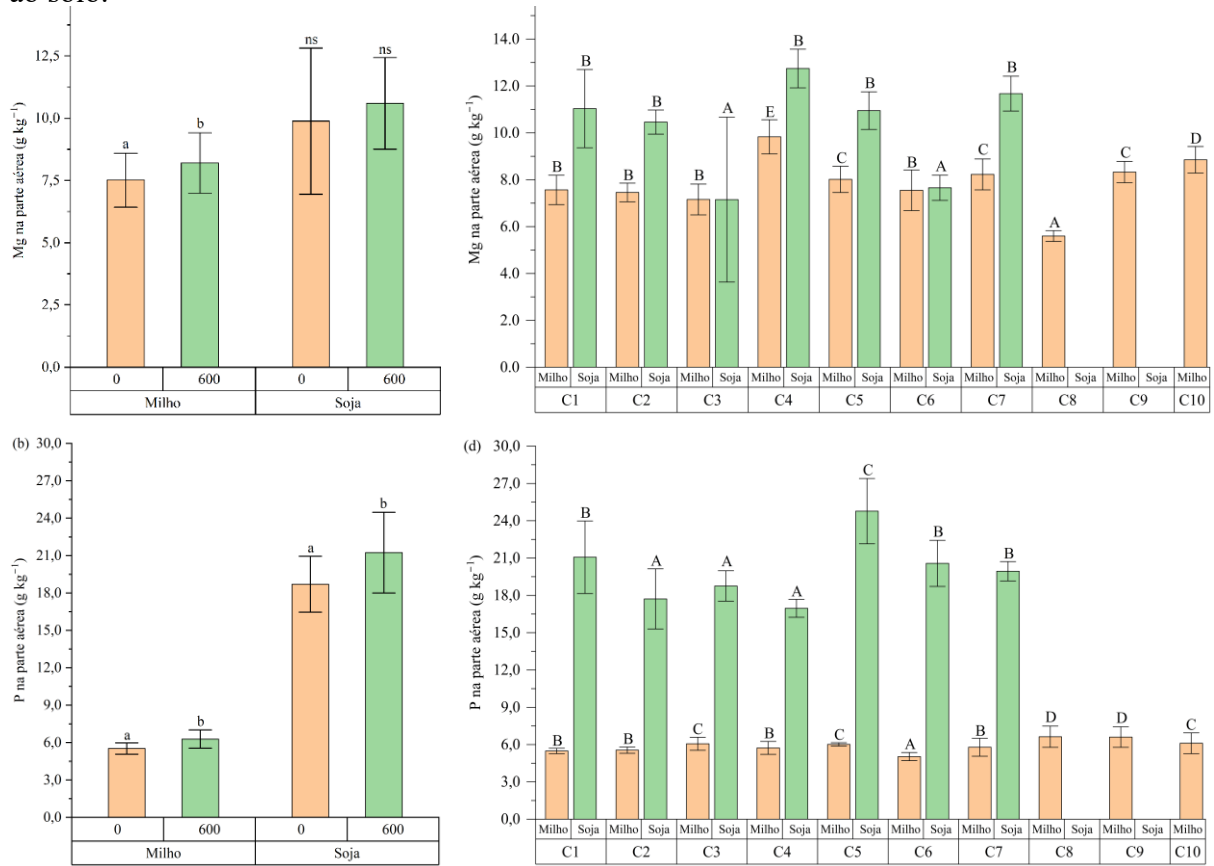


Figura 9 - Teores de Fe e Zn na parte aérea de cultivares de milho sob doses de fertilizante silicatado amorpho. Valores médios seguidos pela mesma letra não diferem pelo teste de Scott–Knott ($p < 0,05$). C cultivares de milho e soja; 0 e 600 kg ha⁻¹ de fertilizante silicatado aplicado ao solo.

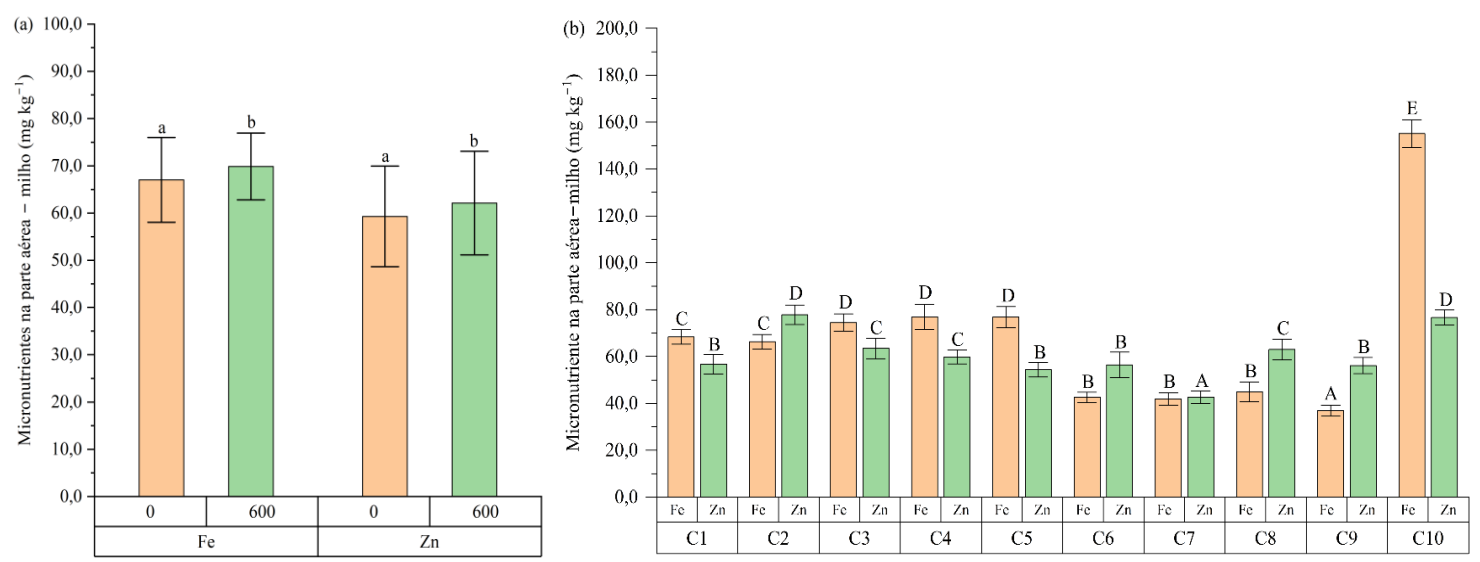


Figura 10 - Teores de Mn e Cu na parte aérea de cultivares de milho sob doses de fertilizante silicatado amorfo. Valores médios seguidos pela mesma letra não diferem pelo teste de Scott-Knott ($p < 0,05$); letras maiúsculas comparam os valores médios dos tratamentos cultivares dentro do mesmo nível dose de fertilizante silicatado; enquanto que, letras minúsculas comparam os valores médios dos tratamentos doses de fertilizante silicato dentro do mesmo nível cultivares. C cultivares de milho; 0 e 600 kg ha⁻¹ de fertilizante silicatado aplicado ao solo.

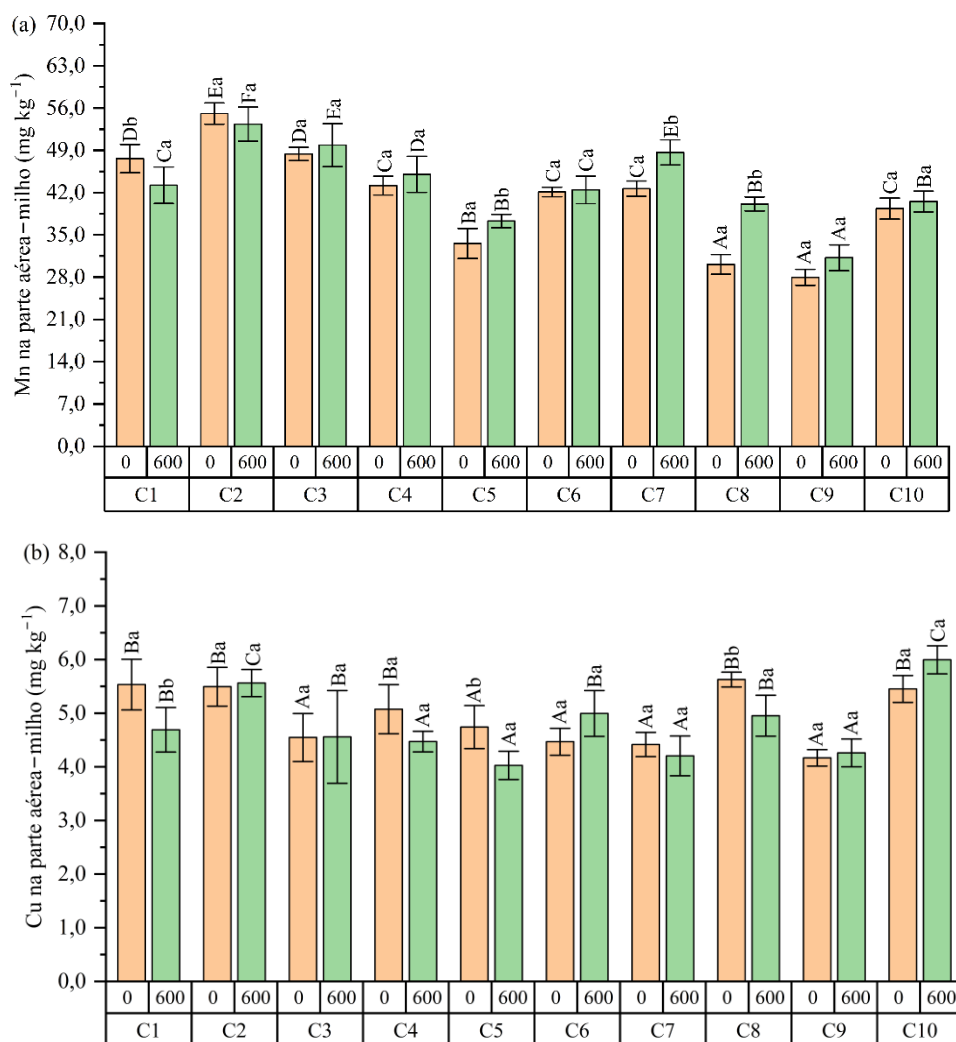
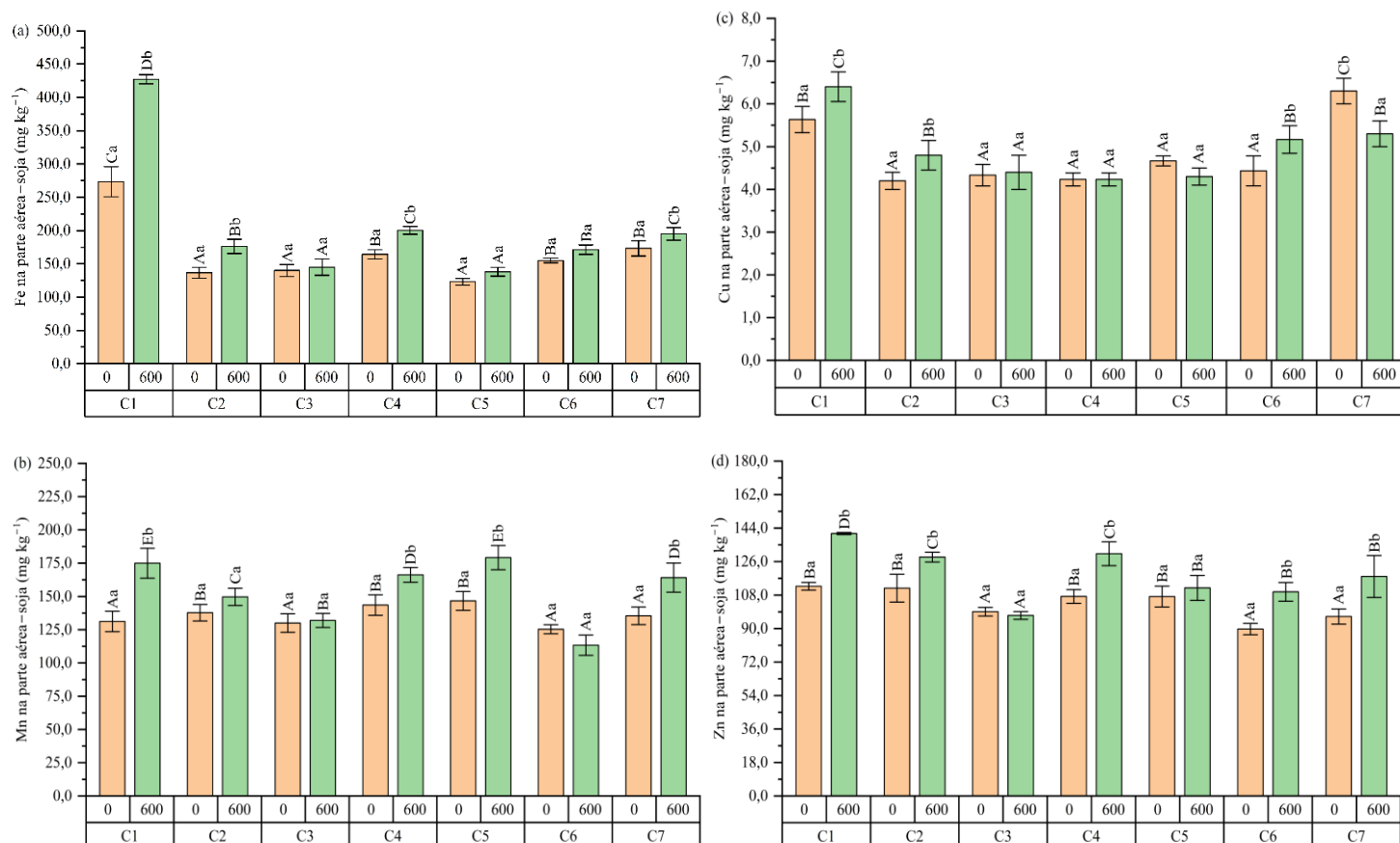


Figura 11 - Teores de Fe, Cu, Mn e Zn na parte aérea de cultivares de soja sob doses de fertilizante silicatado amorfo. Valores médios seguidos pela mesma letra não diferem pelo teste de Scott-Knott ($p < 0,05$); letras maiúsculas compar os valores médios dos tratamentos cultivares dentro do mesmo nível dose de fertilizante silicatado; enquanto que, letras minúsculas compar os valores médios dos tratamentos doses de fertilizante silicato dentro do mesmo nível cultivares. C cultivares de soja; 0 e 600 kg ha⁻¹ de fertilizante silicatado aplicado ao solo.



4.4 Conclusões

A fertilização silicatada mostrou-se eficiente em aumentar os teores de Si nas plantas de milho e soja, evidenciando diferenças significativas entre as cultivares. Os maiores teores foram observados nas cultivares C8 (milho) e C5 (soja) enquanto a C6, em ambas as espécies apresentou o menor incremento.

A fertilização silicatada também influenciou os teores de macro e micronutrientes de forma diferenciada. No milho, os teores de Ca, Mn e Cu, foram significativamente afetados pela fertilização, enquanto Fe e Zn não responderam à aplicação dos tratamentos. Na soja, todos os micronutrientes responderam à adubação com Si, com destaque para a C1, que apresentou os maiores teores de Fe, Cu e Zn, e a C5, que se destacou para Mn. Além disso, é notável a falta de trabalhos que avaliem os mecanismos referentes aos desdobramentos entre os teores de Si com os teores de nutrientes isoladamente.

Os resultados deste estudo ressaltam a necessidade de pesquisas futuras para elucidar os mecanismos moleculares que diferenciam as cultivares com maior e menor acúmulo de silício. Avaliações genômicas e transcriptômicas poderão fornecer insights sobre a expressão de transportadores específicos de Si e sua relação com a eficiência de absorção e redistribuição do elemento, contribuindo para o desenvolvimento de cultivares mais adaptadas a condições adversas e com maior eficiência no uso de nutrientes.

Referências

- BARÃO, L. The use of Si-based fertilization to improve agricultural performance. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, v. 23, p. 1096-1108, 2023. <https://doi.org/10.1007/s42729-022-01106-1>
- BIENFAIT, H. F.; BRIEL, W. V.; MESLAND, N. T. Free space iron pools in roots. Generation and mobilization. **Plant Physiology**, 78: 596–600, 1985. DOI: [10.1104/pp.78.3.596](https://doi.org/10.1104/pp.78.3.596)
- BOKOR, B.; BOKOROVÁ, S.; ONDOS, S.; SVUBOVA, R.; LUKACOVA, Z.; HYBLOVA, M.; SZEMES, T.; LUX, A. Ionome and expression level of Si transporter genes (Lsi1, Lsi2, Lsi6) affected by Zn and Si interaction in maize. **Environ Sci Pollut Res**, v. 22, p. 6800 - 6811, 2015. DOI [10.1007/s11356-014-3876-6](https://doi.org/10.1007/s11356-014-3876-6)
- CHE, J.; YAMAJI, N.; SHAO, F. J.; MA, J. F. SHEN, R. F. Silicon decreases both uptake and root-to-shoot translocation of manganese in rice, **Journal of Experimental Botany**, Volume 67, Issue 5, March 2016, Pages 1535–1544, <https://doi.org/10.1093/jxb/erv545>
- CESCO, S.; NEUMANN, G.; TOMASI, N.; PINTON, R.; WEISSKOPF, L. Release of plant-borne flavonoids into the rhizosphere and their role in plant nutrition. **Plant Soil**, v. 329, 1–25, 2010. <https://doi.org/10.1007/s11104-009-0266-9>

- COSKUN, D.; DESHMUKH, R.; SHIVARAJ, S.M.; ISENRING, P.; BELANGER, R. Lsi2: A black box in plant silicon transport. **Plant Soil**, v. 466, 1–20, 2021. <https://doi.org/10.1007/s11104-021-05061-1>
- COSKUN, D.; DESHMUKH, R.; SONAH, H.; MENZIES, J. G.; REYNOLDS, O.; MA, J. F.; KRONZUCKER, H. J.; BELANGER, R. The controversies of silicon's role in plant biology. **New Phytologist**, v. 221, p. 67-85, 2018. <https://doi.org/10.1111/nph.1534>
- DESHMUKH, R.; SONAH, H.; BELANGER, R. New evidence defining the evolutionary path of aquaporins regulating silicon uptake in lands plants. **Journal of experimental Botany**, v. 71, p. 6775-6788, 2020. <https://doi.org/10.1093/jxb/eraa342>
- DESHMUKH, R.; VIVANCOS, J.; GUERIN, V.; SONAH, H.; LABBE, C.; BELZILE, F.; BELANGER, R. R. Identification and functional characterization of silicon transporters in soybean using comparative genomics of major intrinsic proteins in Arabidopsis and Rice. **Plant Mol Bio**, v. 83, p. 303-315, 2013. DOI 10.1007/s11103-013-0087-3
- ETESAMI, H.; JEONG, B. R. Silicon (Si): Review and future prospects on the action mechanisms in alleviating biotic and abiotic stresses in plants. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 147, p. 881-896, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.09.063>.
- GARG, N.; BHANDARI, P. Silicon nutrition and mycorrhizal inoculations improve growth, nutrient status, K^+/Na^+ ratio and yield of *Cicer arietinum* L. genotypes under salinity stress. **Plant Growth Regul**, 78, 371–387, 2016. <https://doi.org/10.1007/s10725-015-0099-x>
- GATTULLO, C. E.; ALLEGRETTO, I.; MEDICI, L.; FIJAN, R.; PII, Y.; CESCO, S.; MIMMO, T.; TERZANO, R. Silicon dynamics in the rhizosphere: Connections with iron mobilization. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 179, n. 3, p. 409-417, 2016. <https://doi.org/10.1002/jpln.201500535>.
- GONZALO, M. J.; LUCENA, J. J.; HERNÁNDEZ-APAOLAZA, L. Effect of silicon addition on soybean (*Glycine max*) and cucumber (*Cucumis sativus*) plants grown under iron deficiency. **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 70, p. 455-461, 2013. DOI: [10.1016/j.plaphy.2013.06.007](https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2013.06.007).
- GREGER, M.; LANDBERG, T.; VACULÍK, M. Silicon influences soil availability and accumulation of mineral nutrients in various plant species. **Plants**, v. 7, n. 2, p. 41, 2018. DOI: [10.3390/plants7020041](https://doi.org/10.3390/plants7020041).
- HODSON, M. J.; WHITE, P. J.; MEAD, A.; BROADLEY, M. R. Phylogenetic variation in the silicon composition of plants. **Annals of Botany**, v. 102, n. 5, p. 801-811, 2008. <https://doi.org/10.1093/aob/mcn227>.
- KAYA, Cengiz; TUNA, Levent; HIGGS, David. Effect of silicon on plant growth and mineral nutrition of maize grown under water-stress conditions. **Journal of Plant Nutrition**, v. 29, n. 8, p. 1469-1480, 2006. DOI: [10.1080/01904160600837238](https://doi.org/10.1080/01904160600837238)
- LIANG, Y.; SUN, W.; ZHU, Y. G.; CHRISTIE, P. Mechanisms of silicon-mediated alleviation of abiotic stresses in higher plants: a review. **Environmental Pollution**, v. 147, p. 422-428, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.06.008>
- LONDO, J. P.; CHIANG, Y.; HUNG, K.; CHIANG, T.; SCHAAL, B. A. Phylogeography of Asian wild rice, *Oryza rufipogon*, reveals multiple independent domestications of cultivated rice, *Oryza sativa*. **Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.**, v. 103, 9578-9583, 2006. <https://doi.org/10.1073/pnas.0603152103>

MA, J. F.; HIGASHITANI, A., SATO, K.; TAKEDA, K. Genotypic variation in silicon concentration of barley grain. **Plant and Soil**, **249**, 383–387, 2003. <https://doi.org/10.1023/A:1022842421926>

MA, J. F.; MIYAKE, Y.; TAKAHASHI, E. Silicon as a beneficial element for crop plants. *In* **Silicon in Agriculture**. Eds. L E Datnoff, G H Snyder and G H Korndorfer. pp. 17–39, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0928-3420\(01\)80006-9](https://doi.org/10.1016/S0928-3420(01)80006-9)

MA, J. F.; YAMAJI, N. Silicon uptake and accumulation in higher plants. **Trends in Plant Science**, **11**(8), 392–397, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.tplants.2006.06.007>

MAKSIMOVIĆ, J. D.; MOJOVIĆ, M.; MAKSIMOVIĆ, V.; RÖMHELD, V.; NIKOLIC, M. Silicon ameliorates manganese toxicity in cucumber by decreasing hydroxyl radical accumulation in the leaf apoplast, **Journal of Experimental Botany**, **V. 63**, 2012, 2411–2420. <https://doi.org/10.1093/jxb/err359>

MALIK, M. A.; HASSAN, S.; RASHID, I.; TAHIR, I. Wheat Genotypes Vary in Efficiently Using Silicon to Enhance Growth and Yield– a Physiological Perspective. **J Soil Sci Plant Nutr**, 2025. <https://doi.org/10.1007/s42729-025-02348-5>

MITANI-UENO, N.; YAMAJI, N.; MA, J.F. High Silicon Accumulation in the Shoot is Required for Down-Regulating the Expression of Si Transporter Genes in Rice, **Plant and Cell Physiology**, **V. 57**, p. 2510–2518, 2016. <https://doi.org/10.1093/pcp/pcw163>

NEU, S.; SCHALLER, J.; DUDEL, E. G. Silicon availability modifies nutrient use efficiency and content, C:N:P stoichiometry, and productivity of winter wheat (*Triticum aestivum* L.). **Scientific Reports**, **v. 7**, n. 40829, p. 1–8, 2017. <https://www.nature.com/articles/srep40829>.

OLIVEIRA, K. S.; DE MELLO PRADO, R.; CHECCHIO, M.V. Interaction of silicon and manganese in nutritional and physiological aspects of energy cane with high fiber content. **BMC Plant Biol**, **v. 22**, 374, 2022. <https://doi.org/10.1186/s12870-022-03766-8>

PARK, Y. G.; PARK, S. M.; NA, C. I. Identification of Optimal Concentration of Silicon Application and Its Roles in Uptake of Essential Nutrients in Soybean (*Glycine max* L.). **J. Crop Sci. Biotechnol**, **22**, 1–10, 2019. <https://doi.org/10.1007/s12892-018-0266-0>

PICH, A.; SCHOLZ, G.; STEPHAN, U.W. Iron-dependent changes of heavy metals, nicotianamine, and citrate in different plant organs and in the xylem exudate of two tomato genotypes. Nicotianamine as possible copper translocator. **Plant Soil**. **165**, 189–196, 1994. <https://doi.org/10.1007/BF00008061>

PUTRA, R.; ISLAM, T.; CIBILS-STEWART, X.; HARTLEY, S. E.; JOHNSON, S. N. Agroecological consequences of silicon supplementation for a legume cultivation: Two-year-long field observations. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, **v. 365**, p. 108893, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2024.108893>

RELLÁN-ÁLVAREZ, R., GINER-MARTÍNEZ-SIERRA, J., ORDUNA, J., ORERA, I., RODRÍGUEZ-CASTRILLÓN, J.Á., GARCÍA-ALONSO, J.I., ABADÍA, J., ÁLVAREZ-FERNÁNDEZ, A. Identification of a tri-iron (III), tri-citrate complex in the xylem sap of iron-deficient tomato resupplied with iron: new insights into plant iron long-distance transport. **Plant Cell Physiol**, **51**, 91–102, 2010. <https://doi.org/10.1093/pcp/pcp170>

ROGALLA, H.; RÖMHELD, V. Role of leaf apoplast in silicon-mediated manganese tolerance of *Cucumis sativus* L. **Plant Cell Environ**. **25**, 549–5, 2002. <https://doi.org/10.1046/j.1365-3040.2002.00835.x>

SAH, S. K.; REDDY, K. R.; LI, J. Silicon Enhances Plant Vegetative Growth and Soil Water Retention of Soybean (*Glycine max*) Plants under Water-Limiting Conditions. **Plants**, v. 11, n. 1687, p. 1-16, 2022. DOI: [10.3390/plants11131687](https://doi.org/10.3390/plants11131687).

SCHALLER, J.; HEIMES, R.; MA, J. F.; MEUNIER, J. D.; SHAO, J. F.; FUJII-KASHINO, M.; KNORR, K. H. Silicon accumulation in rice plant aboveground biomass affects leaf carbon quality. **Plant and Soil**, v. 444, p. 399–407, 2019. DOI: [10.1007/s11104-019-04267-8](https://doi.org/10.1007/s11104-019-04267-8).

SHAMSHIRIPOUR, M.; MOTESHAREZADEH, B.; RAHMANI, H. A.; ALIKHANI, H.; ETESAMI, H. Optimal concentrations of silicon enhance the growth of soybean (*Glycine Max* L.) cultivars by improving nodulation, root system architecture, and soil biological properties. **Silicon**, v. 14. P. 5333-5345, 2022. <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01273-3>

SILVA, F. L.; DA SILVA, F. B. V.; ARAÚJO, P. R. M.; SILVA, R. L.; PARAIZO, T. S.; NASCIMENTO, C. W. A. Amorphous silica-based fertilizer reduces Cd uptake and translocation and human health risk in polluted soil grown with cowpea (*Vigna unguiculata* (L.) Walp). **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, v. 23, p. 3174-3185, 2023. <https://doi.org/10.1007/s42729-023-01333-0>

TOMBEUR, F.; LEMOINE, T.; VIOLLE, C.; FRÉVILLE, H.; THORNE, S. J.; HARTLEY, S. E.; LAMBERS, H.; FORT, F. Nitrogen availability and plant–plant interactions drive leaf silicon concentration in wheat genotypes. **Functional Ecology**, v. 36, n. 11, p. 2833-2844, 2022. <https://doi.org/10.1111/1365-2435.14170>

VASUDEVAN, V.; THIYAGARAJAN, C. Screening maize hybrids for silicon efficiency to improve the growth and yield on silicon deficient soils. **Silicon**, v. 14, p. 1-13, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12633-022-01700-z>.

WHITE, P. J.; BROADLEY, M. R. Biofortification of crops with seven mineral elements often lacking in human diets iron, zinc, copper, calcium, magnesium, selenium and iodine. **New Phytol.** v.182 :49-84, 2009. doi: 10.1111/j.1469-8137.2008.02738.x

WILLIAMS, E.; JAMES VLAMIS, The Effect of Silicon on Yield and Manganese-54 Uptake and Distribution in the Leaves of Barley Plants Grown in Culture Solutions. , **Plant Physiology**, v. 32, p. 404–409, 1957. <https://doi.org/10.1104/pp.32.5.404>

WIESE, H.; NIKOLIC, M.; RÖMHELD, V. The Apoplast of Higher Plants: Compartment of Storage, Transport and Reaction. In: SATTELMACHER, B.; HORST, W. J. (Eds.). **Mineral Nutrition of Higher Plants**. Dordrecht: Springer, 2007. p. 33-47. doi:10.1007/978-1-4020-5843-1

YAMAJI, N.; MA, J. F. A Transporter at the Node Responsible for Intervascular Transfer of Silicon in Rice, **The Plant Cell**, Volume 21, Issue 9, September 2009, Pages 2878–2883, <https://doi.org/10.1105/tpc.109.069831>

5. DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DO MÉTODO DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X PORTÁTIL PARA A DETERMINAÇÃO DE SI EM PLANTAS

Resumo

A espectrometria de fluorescência de raios X portátil (FRXp) tem emergido como uma alternativa promissora para a quantificação de elementos em plantas, oferecendo vantagens operacionais sobre métodos laboratoriais convencionais. Este estudo avaliou a acurácia e a eficiência da FRXp em comparação com a digestão alcalina assistida por autoclave (AID), método padrão para determinação de Si em tecidos vegetais. Foram analisadas 374 amostras de sete espécies vegetais com diferentes capacidades de acúmulo de Si, incluindo arroz, milho, soja, feijão, sorgo, alface e beterraba. Os teores de Si determinados pelo método AID variaram entre 1,07 e 19,23 g kg⁻¹, com média de 4,48 g kg⁻¹ e coeficiente de variação de 67%, evidenciando ampla heterogeneidade entre as espécies. A calibração empírica da FRXp, com 75% das amostras, resultou em forte correlação com o método AID ($R^2 = 0,94$; $R = 0,97$; $p < 0,001$), inclinação da regressão de 1,15 e intercepto de -0,36. A validação do modelo, realizada com os 25% restantes das amostras, confirmou o desempenho da técnica, com erro médio absoluto (MAE) de 0,43 g kg⁻¹, erro percentual médio absoluto (MAPE) de 8,0%, e raiz do erro quadrático médio (RMSE) de 0,56 g kg⁻¹, valores considerados excelentes segundo os critérios técnicos. A técnica também demonstrou alta reprodutibilidade em espécies específicas como arroz ($R = 0,96$) e soja ($R = 0,93$), e foi eficaz em estimar teores de Si em uma ampla faixa de concentração e tipos de acúmulo. Além da precisão, a FRXp proporciona análise rápida, sem necessidade de reagentes químicos ou destruição da amostra. Conclui-se que a FRXp é uma ferramenta confiável, eficiente e ambientalmente segura para a determinação de Si em tecidos vegetais, com alto potencial para aplicação em análises rotineiras do elemento.

Palavras-chave: Absorção de silício. Calibração. FRXp. Técnicas não destrutivas. Validação analítica

DEVELOPMENT AND VALIDATION OF THE PORTABLE X-RAY FLUORESCENCE METHOD FOR DETERMINING SILICON IN PLANTS

Abstract

Portable X-ray fluorescence spectrometry (pXRF) has emerged as a promising alternative for element quantification in plants, offering operational advantages over conventional laboratory methods. This study evaluated the accuracy and efficiency of pXRF in comparison with autoclave-induced digestion (AID), the standard method for determining silicon (Si) in plant tissues. A total of 374 samples from seven plant species with varying Si accumulation capacities were analyzed, including rice, maize, soybean, cowpea, sorghum, lettuce, and beet. Si concentrations determined by the AID method ranged from 1.07 to 19.23 g kg⁻¹, with a mean of 4.48 g kg⁻¹ and a coefficient of variation of 67%, indicating substantial heterogeneity among species. The empirical calibration of pXRF, using 75% of the samples, showed a strong correlation with the AID method ($R^2 = 0.94$; $R = 0.97$; $p < 0.001$), with a regression slope of 1.15 and an intercept of -0.36. Model validation, performed with the remaining 25% of the samples, confirmed the technique's performance, yielding a mean absolute error (MAE) of 0.43 g kg⁻¹, a mean absolute percentage error (MAPE) of 8.0%, and a root mean square error (RMSE) of 0.56 g kg⁻¹—values considered excellent according to the literature. The technique also demonstrated high reproducibility for specific species such as rice ($R = 0.96$) and soybean ($R = 0.93$) and was effective in estimating Si levels across a wide range of concentrations and accumulation types. In addition to its precision, pXRF enables rapid analysis without the need for chemical reagents or sample destruction. It is concluded that pXRF is a reliable, efficient, and environmentally safe tool for Si determination in plant tissues, with high potential for application in routine analyses of silicon.

Keywords: Silicon absorption. Calibration; pXRF. Non-destructive techniques. Analytical validation.

5.1 Introdução

A quantificação de Si em tecidos vegetais é tradicionalmente realizada por métodos laboriosos, como a digestão alcalina assistida por autoclave (AID) seguida de determinação colorimétrica (ELLIOT et al., 1988; KORNDORFER et al., 2004). Apesar de apresentarem boas precisão e exatidão, esses métodos demandam reagentes perigosos como ácidos fluorídrico, nítrico, sulfúrico e perclórico, longo tempo de processamento e apresentam baixa reprodutibilidade (KRASKA; BREITENBECK, 2010; GUNTZER et al., 2010; TABER et al., 2014). Outras técnicas, como a fusão alcalina com hidróxido de sódio ou carbonato de lítio, requerem altas temperaturas, geram resíduos insolúveis e nem sempre promovem a completa solubilização do Si, resultando em subestimações, especialmente em espécies acumuladoras (HAYSOM; OSTATEK-BOCZYNSKI, 2006; KRASKA; BREITENBECK, 2010;). Além disso, a destruição da amostra inviabiliza análises complementares.

Nesse contexto, a técnica fluorescência de raio X por energia dispersiva (ED-FRX), também desenvolvida em uma forma portátil (FRXp), surge como uma alternativa promissora para a análise do Si em plantas. A FRXp é uma técnica analítica rápida, não destrutiva e multielementar, que permite a quantificação de nutrientes em tecidos vegetais, com mínima preparação de amostra (COSTA et al., 2023; LIMA et al., 2024). O princípio da técnica, baseia-se na emissão de fótons característicos de cada elemento após excitação por raios X, detectados por sensores de alta resolução como os detectores de deriva de silício (SDD) (TOWETT et al., 2015). Embora a maior parte dos estudos com FRXp tenha se concentrado na determinação de nutrientes em geral, os resultados são promissores, apresentando boas correlações com métodos laboratoriais padrão (QUERALT et al., 2005; SINGH et al., 2020;). Por exemplo, em grãos de arroz e milheto, o FRXp apresentou desvios inferiores a 2 mg kg^{-1} para ferro e zinco, com coeficientes de correlação (R^2) entre 0,79 e 0,98 quando comparado ao método ICP-OES (PALTRIDGE et al. 2012). McLaren et al. (2012) também observaram boas correlações na análise de diversos cultivos, como milho, algodão, soja e trigo, para Ca, Co, Cr, Fe, K, Mn, Ni, P, S, Si e Zn. A portabilidade do equipamento permite ainda, medições em campo, facilitando o monitoramento nutricional em tempo real (SOARES et al., 2021; SILVA et al., 2024).

Apesar das vantagens, ainda são escassos os estudos que tratam especificamente da calibração da FRXp para quantificação de Si em plantas. Reidinger et al. (2012) avaliaram a precisão e a confiabilidade da FRXp para quantificação de Si utilizando uma matriz sintética enriquecida com concentrações crescentes de SiO_2 (0–10%) e, obtiveram uma curva de

calibração linear com excelente ajuste ($R^2 = 0,998$). No entanto, a crescente adoção da FRXp em estudos agrônômicos exige a reprodução e adaptação da técnica a diferentes equipamentos, configurações analíticas e matrizes vegetais, visto que a resposta instrumental pode variar conforme o modelo do analisador, configuração do tubo de raios X, detector, e tipo de atmosfera utilizada (TOWETT et al., 2015; LEMIÈRE, 2018). Além disso, características das amostras como teor de umidade, granulometria, compactação e composição orgânica podem interferir significativamente na intensidade da fluorescência emitida, afetando a precisão dos resultados (RAN et al., 2014; LENORMAND et al., 2022;). Dessa forma, torna-se fundamental o desenvolvimento de calibrações específicas e validadas para cada condição experimental, a fim de garantir a confiabilidade, reprodutibilidade e comparabilidade dos dados obtidos. A padronização metodológica e a validação da técnica são etapas essenciais para consolidar a FRXp como ferramenta de rotina em análises nutricionais de plantas (HORTA et al., 2021; TOUZÉ et al., 2022;).

Diante do exposto, este estudo tem como objetivo avaliar a eficiência da FRXp na quantificação de Si em plantas, comparando seus resultados com os obtidos pelo método convencional de digestão alcalina. Espera-se que os resultados contribuam para a ampliação do uso da FRXp como uma ferramenta rápida e confiável na análise de Si auxiliando no manejo agrônômico e na melhoria da produtividade agrícola.

5.2 Material e Métodos

5.2.1 Amostras Vegetais

Foram utilizadas 374 amostras de diferentes espécies vegetais, com variação ampla nos teores de Si em seus tecidos. As amostras foram obtidas do banco de amostras de experimentos conduzidos em casa de vegetação pelo Grupo de Química Ambiental de Solos (GQAS), e incluíram arroz (*Oryza sativa*, $n = 26$), soja (*Glycine max*, $n = 42$), milho (*Zea mays*, $n = 250$), feijão (*Vigna unguiculata*, $n = 20$), sorgo (*Sorghum bicolor*, $n = 12$), beterraba (*Beta vulgaris*, $n = 6$) e alface (*Lactuca sativa*, $n = 6$). Com exceção das amostras de feijão (SILVA et al., 2023), os dados referentes aos demais cultivos ainda não foram publicados. Todas as amostras vegetais foram lavadas para remoção de impurezas e posteriormente secas em estufas com circulação forçada de ar a 65 °C por 48 horas. Em seguida, o material foi triturado em moinho tipo Willey para obtenção de partículas menores que 2 mm, sendo em seguida submetido a novo processamento em moinho tipo bolas para homogeneização da amostra.

5.2.2 Determinação de Si pelo método padrão

As análises de Si total nos tecidos vegetais seguiram a metodologia adaptada de KORNDÖRFER et al. (2004). Para cada amostra, foram pesados 0,1 g de material vegetal, aos quais foram adicionados 2 mL de H_2O_2 (500 g L^{-1}) e 3 mL de NaOH (500 g L^{-1}) em tubos de centrífuga de 50 mL. O conjunto foi mantido em banho-maria a 75°C por 1 hora, seguido de autoclavação a 123°C e 1,5 atm por 1 hora. Posteriormente, foram adicionados 45 mL de água destilada e as amostras permaneceram em repouso por 12 horas.

Os extratos obtidos (5 mL) foram diluídos em 20 mL de água destilada e, em seguida, adicionados 1 mL de HCl (500 g L^{-1}) e 2 mL de molibdato de amônio (100 g L^{-1}). Após 4 minutos, 2 mL de ácido oxálico (75 g L^{-1}) foram incorporados para eliminação de interferências de ferro e fósforo. As determinações espectrofotométricas foram realizadas em UV-Vis no comprimento de onda de 410 nm.

5.2.3 Determinação de Si por FRXp

As medições foram conduzidas utilizando um espectrômetro de fluorescência de raios X portátil modelo S1 TITAN 800 (Bruker, EUA), equipado com um tubo de ródio de 4W (6-50 kV, 5-200 μA). As amostras foram acondicionadas em copos cilíndricos de XRF, cobertos com filme MYLAR® (3,6 μm), que proporciona alta transmissão de raios X e baixa interferência. A detecção dos raios X fluorescentes foi realizada por um detector de deriva de silício (SDD) com janela de grafeno, resolução inferior a 145 eV e taxa de contagem de 450.000 eventos por segundo, seguindo o protocolo de Fu et al. (2024). Cada amostra foi analisada em triplicata, com um tempo de leitura de 60 segundos (LIMA et al., 2024). Os dados foram divididos em dois conjuntos: 75% das amostras foram destinadas à calibração e 25% à validação cruzada do modelo preditivo.

5.2.4 Parâmetros de desempenho do modelo preditivo

Para validação da eficiência do modelo FRXp, os seguintes parâmetros estatísticos foram utilizados (SEVASTAS et al., 2018):

Coeficiente de Determinação (R^2): Mede a proporção da variabilidade nos dados explicada pelo

modelo. Um $R^2 < 0,50$ (previsão inaceitável, $0,50 < \text{ou igual } R^2 < 0,75$ (previsão aceitável) e $R^2 > 0,75$ (boa predição) (LI et al., 2016).

Erro Médio Absoluto (MAE): Mede o erro médio entre os valores reais e preditos, conforme a equação:

$$MAE = \frac{1}{n} \sum |y_{\text{real}} - y_{\text{predito}}|$$

Menores valores de MAE indicam menor erro médio e melhor predição.

MAE = 0: Excelente

MAE < 10% do valor médio real: Baixo

MAE entre 10% e 20% do valor médio real: Razoável

MAE > 20% do valor médio real: Alto

Erro Percentual Médio Absoluto (MAPE): Mede o erro percentual médio da predição em relação ao valor real, expresso como:

$$MAPE = \frac{1}{n} \sum \left| \frac{y_{\text{real}} - y_{\text{predito}}}{y_{\text{real}}} \right| \times 100$$

MAPE abaixo de 10% é excelente.

Entre 10-20% é aceitável.

Acima de 20% pode indicar necessidade de ajustes na regressão.

Erro Quadrático Médio (MSE) e Raiz do Erro Quadrático Médio (RMSE): O MSE penaliza grandes erros, enquanto o RMSE é mais intuitivo, pois mantém a unidade dos dados:

$$MSE = \frac{1}{n} \sum (y_{\text{real}} - y_{\text{predito}})^2$$

$$RMSE = \sqrt{MSE}$$

Em que:

MSE = 0: Excelente

MSE < 1% da média real: Baixo

MSE entre 1% e 4% da média real: Razoável

MSE > 4% da média real: Alto

RMSE = 0: Excelente

RMSE < 10% da média real: Baixo

RMSE entre 10% e 20% da média real: Razoável

RMSE > 20% da média real: Alto

5.2.5 Análise Estatística

Os dados coletados foram analisados por meio de técnicas estatísticas univariadas, incluindo cálculos de frequência, valores mínimos e máximos, média, mediana, desvio padrão e coeficiente de variação. A calibração empírica foi conduzida por meio de regressão linear e a validação dos modelos foi realizada utilizando a correlação de Pearson. As análises foram realizadas com o auxílio dos softwares OriginPro 2019, SISVAR e R (versão 4.0.2).

5.3 Resultados e discussão

5.3.1 Distribuição dos teores de Si nas amostras avaliadas pelo método AID

A análise descritiva dos teores de Si nos tecidos foliares revelou uma ampla variação entre as espécies avaliadas, com valores oscilando entre 1,07 e 19,23 g kg⁻¹ (Tabela 4). A média geral das amostras foi de 4,48 g kg⁻¹, com desvio padrão (DP) de 3,03 g kg⁻¹ e coeficiente de variação (CV) de 67,58%, indicando elevada heterogeneidade na capacidade de acumulação de Si entre as espécies avaliadas. Essa variação pode ser atribuída a diferenças fisiológicas no transporte e deposição de Si nos tecidos vegetais. Além disso, as plantas utilizadas neste estudo foram submetidas a diferentes fontes e doses de Si, além da variabilidade genética dentro da mesma espécie, o que contribui para maior amplitude nos teores acumulados, mesmo entre cultivares de uma mesma espécie.

Tabela 4 - Estatística descritiva e faixa de concentração nos tecidos foliares determinados pelo método AID

Espécies (n)	Nome científico	Si g kg ⁻¹	DP ±
Arroz (n=27)	<i>Oryza sativa</i>	9.25 – 19.23	2.79
Soja (n=42)	<i>Glycine max</i>	2.18 – 6.47	1.24
Milho (n=249)	<i>Zea mays</i>	1.07 – 8.17	1.88
Feijão (n=20)	<i>Vigna unguiculata</i>	2.48 – 4.40	0.62

Sorgo (n=12)	<i>Sorghum bicolor</i> [L]	3.79 – 6.28	0.93
Alface (n=6)	<i>Lactuca sativa</i>	2.09 – 3.10	0.42
Beterraba (n=6)	<i>Beta vulgaris</i>	1.97 – 2.76	0.30
Parâmetros	Valor		
Média	4.48		
DP	3.03		
Mínimo	1.07		
máximo	19.23		
CV (%)	67.58		

Os resultados indicaram que o arroz (*Oryza sativa*) apresentou os maiores teores de Si, com valores variando de 9,25 a 19,23 g kg⁻¹. Esse elevado teor está de acordo com a literatura, que classifica o arroz como uma espécie acumuladora de Si devido à presença de transportadores específicos que facilitam sua absorção e translocação para os tecidos foliares (MA & YAMAJI, 2006; COSKUN et al., 2016). Em contrapartida, culturas como beterraba (*Beta vulgaris*) e alface (*Lactuca sativa*) apresentaram os menores teores, variando entre 1,97 e 2,76 g kg⁻¹ e 2,09 e 3,10 g kg⁻¹, respectivamente.

A classificação acima reflete o padrão de acúmulo de Si característico de cada espécie. Enquanto espécies como arroz e sorgo são reconhecidas como acumuladoras, apresentando teores superiores a 8 g kg⁻¹, outras como milho, feijão e soja demonstram um comportamento intermediário, com teores variáveis entre 3 e 8 g kg⁻¹ (BOKOR et al., 2015; HODSON et al., 2009). Por outro lado, alface e beterraba se enquadram como não acumuladoras, possivelmente devido à ausência de transportadores eficientes para Si ou a uma estratégia fisiológica que minimiza sua absorção.

A ampla variabilidade nos teores de Si entre as espécies estudadas fornece uma base robusta para a validação de métodos alternativos, como a fluorescência de raios X portátil (FRXp). Segundo LIMA et al. (2024), a calibração empírica de métodos analíticos alternativos, requer um banco de dados abrangente, que contemple uma ampla faixa de concentrações do elemento analisado. Nesse sentido, a diversidade observada na presente análise descritiva permite que a FRXp seja testada em diferentes faixas de teores de Si, verificando sua precisão tanto para espécies com altos teores quanto para aquelas com baixos teores.

Outro aspecto crítico para a validação de métodos alternativos é a heterogeneidade intraespecífica, refletida pelo coeficiente de variação elevado (68%) encontrado neste estudo. Tal variabilidade ressalta a necessidade de calibrações rigorosas para o uso da FRXp na determinação de Si, considerando que variações elevadas podem impactar a acurácia das leituras do equipamento.

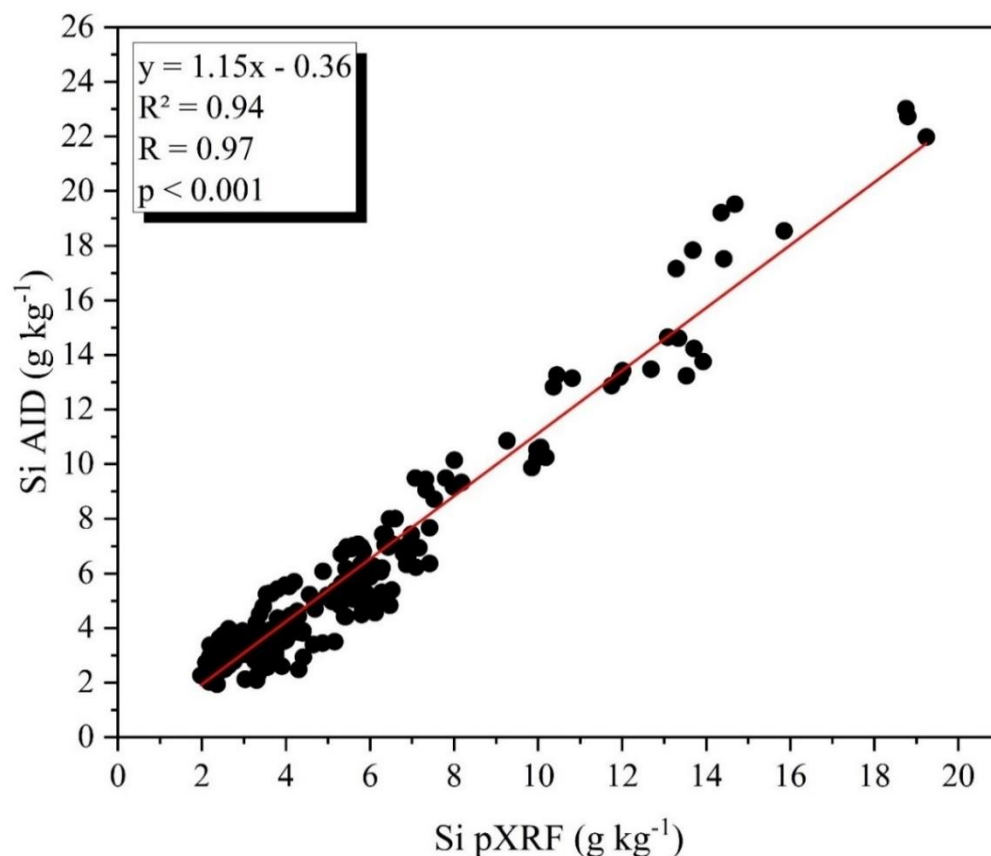
Dessa forma, os resultados obtidos pelo método AID fornecem uma referência essencial

para a comparação entre metodologias analíticas, permitindo avaliar a aplicabilidade da FRXp como alternativa viável. O estabelecimento de intervalos confiáveis de concentração de Si em diferentes espécies possibilita ajustes adequados nos modelos preditivos e a construção de calibrações específicas para diferentes grupos de plantas, ampliando a aplicabilidade da FRXp para estudos agrícolas e ambientais.

5.3.2 Validação e predição de modelo

Os resultados obtidos neste estudo demonstram a viabilidade da FRXp como uma ferramenta alternativa e eficiente para a determinação de Si em tecidos vegetais. A forte correlação entre os valores obtidos pelo FRXp e pelo método convencional de digestão alcalina assistida por autoclave ($R^2 = 0,94$, $R = 0,97$, $p < 0,001$) reforça a precisão da técnica, indicando seu potencial para substituir ou complementar metodologias tradicionais (Figura 12). Esses resultados estão em consonância com outros estudos que validaram o uso de FRXp na quantificação de elementos em materiais biológicos e solo (SINGH et al., 2020; SOARES et al., 2021; TEIXEIRA et al., 2022; PAES et al., 2022). Nosso trabalho contribui significativamente para preencher uma lacuna na literatura quanto à aplicação da FRXp para quantificação de Si em plantas, sendo um dos poucos na área até então (REINDIGER et al., 2012)

Figura 12 - Correlação entre os teores de Si determinados pelo método de fluorescência de raios X portátil (pXRF) e digestão ácida induzida (AID) em amostras vegetais.



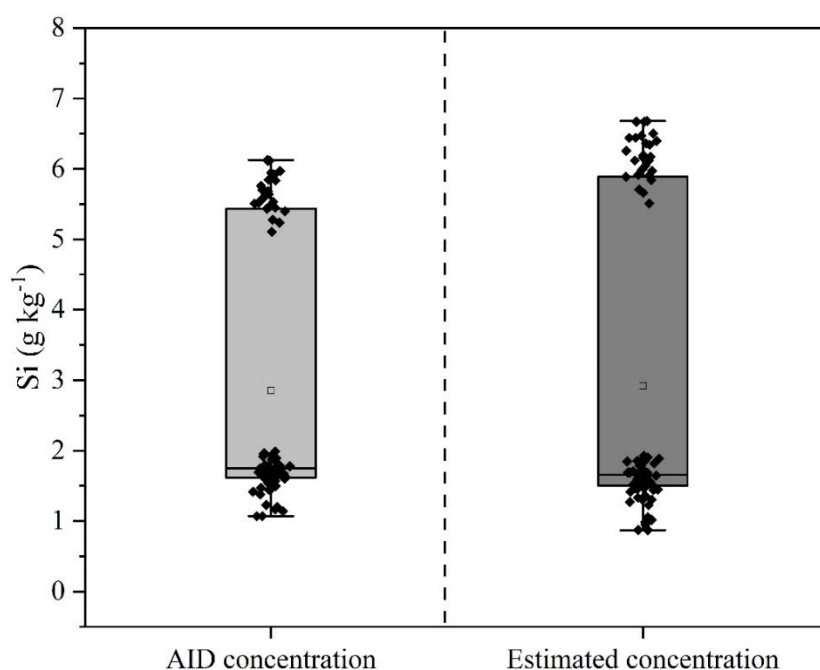
A inclinação da reta da regressão próxima de 1 (1,15) e o intercepto próximo de zero (-0,36) sugerem uma leve superestimação dos valores de Si pela FRXp em relação ao método padrão. No entanto, como destacado por Nakamura et al (2020), alguns métodos demonstraram mais eficácia na extração de Si em tecidos, como a fusão de borato em relação a 1% de Na₂CO₃. A extração com 1% de Na₂CO₃ pode subestimar os teores de Si em 10-30% (GUNTZER et al., 2010). Mas a fusão de borato foi estimado ser 510 vezes mais onerosa (NAKAMURA et al., 2020). Nesse sentido, a extração com NaOH + H₂O₂ estimulada por autoclave na realidade pode estar subestimando os teores de Si, uma vez que as plantas variam quanto à quantidade total de sílica e de seus fitólitos. Estudos anteriores também ressaltam a importância da calibração e do ajuste da matriz para assegurar a acurácia da técnica (PAES et al., 2022; PIEKUTOWSKA et al., 2021). Adicionalmente, observa-se que a espectrometria de fluorescência de raios X pode apresentar diferenças na eficiência de predição dependendo do tipo de amostra analisada, necessitando de padrões mais refinados para calibração (AZEEN et al., 2020).

O desempenho do FRXp foi avaliado em uma ampla variedade de culturas, incluindo

arroz, soja, milho, feijão, sorgo, alface e beterraba. Em todas as espécies, observou-se alta concordância entre os dois métodos. No arroz, os teores de Si variaram de 9.9 a 19.3 g kg⁻¹ pelo AID e de 10.231 a 23.022 g kg⁻¹ pelo FRXp, com correlação média de R = 0,96. Na soja, os teores variaram entre 2,2 a 6,5 g kg⁻¹ pelo método padrão e de 2,1 a 6,1 g kg⁻¹ pelo FRXp, com R = 0,93. A amplitude observada nos teores de Si entre as culturas avaliadas reforça a aplicabilidade da técnica para diferentes espécies de plantas, incluindo aquelas com altos e baixos teores de Si. A precisão da FRXp foi confirmada pelo cálculo do Erro Médio Absoluto (MAE) e do Erro Percentual Médio Absoluto (MAPE), que apresentaram valores de 0,45 g kg⁻¹ e 8,2%, respectivamente, indicadores considerados excelentes segundo os critérios de PIEKUTOWSKA et al. (2021).

A robustez do modelo foi confirmada por validação cruzada com 25% das amostras (n = 94), não utilizadas na calibração. Os valores de MAE e MAPE obtidos foram de 0,44 g kg⁻¹ e 8,0%, com exatidão média de 97% e variação entre 81% e 109% (Figura 13). Observou-se uma leve tendência de subestimação para os teores inferiores a 2 g kg⁻¹ e de superestimação em teores entre 5 a 6 g kg⁻¹; ainda assim, não foram detectadas diferenças estatísticas significativas entre os valores reais (AID) e os estimados (FRXp), evidenciando o bom desempenho do modelo também para amostras externas à calibração.

Figura 13- Validação cruzada do modelo preditivo utilizando 25% das amostras (n = 94). Comparação entre os teores de Si obtidos pelo método de referência (AID) e os estimados por FRXp.



A redução de tempo de análise proporcionada pelo FRXp também é um diferencial significativo. Enquanto métodos tradicionais exigem preparo laboratorial demorado, o FRXp permite análises diretas em campo e pode processar até 200 amostras por dia, aumentando a eficiência da quantificação de Si (TEIXEIRA et al., 2022). Contudo, algumas limitações devem ser consideradas. A necessidade de calibração específica para diferentes matrizes vegetais, bem como a influência da composição química das amostras sobre a resposta espectrométrica, pode afetar a precisão da técnica. O desenvolvimento e universalização de materiais de referência certificados para Si em tecidos vegetais é fundamental para garantir a reprodutibilidade e a confiabilidade das análises. A literatura também sugere que a combinação de diferentes sensores pode melhorar a predição de elementos em solos e tecidos vegetais (TEIXEIRA et al., 2022; SOARES et al., 2021).

Em suma, os resultados deste estudo demonstram que o FRXp é uma alternativa viável, rápida e precisa para a quantificação de Si em plantas, com potencial para auxiliar métodos tradicionais em diversas aplicações agrônomicas e ambientais.

5.4 Conclusões

Este estudo demonstrou que o FRXp é uma técnica precisa, rápida e eficiente para a quantificação de Si em tecidos vegetais. A forte correlação observada com o método de digestão alcalina assistida por autoclave comprova sua confiabilidade. Além disso, a alta reprodutibilidade, aliada à portabilidade do equipamento e à capacidade de análise em larga escala, torna o FRXp uma alternativa promissora para o monitoramento da absorção de Si em diferentes culturas agrícolas. Sua aplicação pode ser particularmente útil em estudos de campo e em programas de manejo nutricional, a qual a rapidez e a eficiência são essenciais.

Referências

- AZEEN, A.; JAVED, Q.; SUN, J.; DU, D. Artificial neural networking to estimate the leaf area for invasive plant *Wedelia trilobata*. **Nordic Journal of Botany**, v. 00, p. 1–8, 2020. DOI: 10.1111/njb.02768.
- BARÃO, L. The use of Si-based fertilization to improve agricultural performance. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, v. 23, p. 1096-1108, 2023. <https://doi.org/10.1007/s42729-022-01106-1>
- BABU, T.; TUBANA, B.; PAYE, W.; KANKE, Y.; DATNOFF, L. Establishing soil silicon test procedure and critical silicon level for rice in Louisiana soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, 47(12), 1578-1597, 2016. <https://doi.org/10.1080/00103624.2016.1194996>
- BOKOR, B.; BOKOROVÁ, S.; ONDOS, S.; SVUBOVA, R.; LUKACOVA, Z.; HYBLOVA,

- M.; SZEMES, T.; LUX, A. Ionome and expression level of Si transporter genes (Lsi1, Lsi2, Lsi6) affected by Zn and Si interaction in maize. **Environ Sci Pollut Res**, v. 22, p. 6800 - 6811, 2015. DOI 10.1007/s11356-014-3876-6
- COSKUN, D.; DESHMUKH, R.; SONAH, H.; MENZIES, J. G.; REYNOLDS, O.; MA, J. F.; KRONZUCKER, H. J.; BÉLANGER, R. R. The controversies of silicon's role in plant biology. **New Phytologist**, v. 221, p. 67-85, 2019. <https://doi.org/10.1111/nph.15343>
- COSTA, M. V.; LIMA, G. J. O.; GUILHERME, L. R. G.; CARNEIRO, M. A. C.; RIBEIRO, B. T. Towards direct and eco-friendly analysis of plants using portable X-ray fluorescence spectrometry: A methodological approach. **Chemosphere**, v. 339, p. 139613, 2023. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.139613.
- ELLIOTT, C. L.; SNYDER, G. H. Autoclave-induced digestion for the colorimetric determination of silicon in rice straw. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 39(6), 1118-1119, 1991. <https://doi.org/10.1021/jf00006a024>
- ELLIOTT, C. L.; SNYDER, G. H.; JONES, D. B. Rapid gravimetric determination of Si in rice straw. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 19, n. 13, p. 1543-1550, 1988. <https://doi.org/10.1080/00103628809368032>
- FU, X.; WU, S.; WHARMBY, A. Advances in portable X-ray fluorescence spectrometry for agricultural applications. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 39(2), 345-352, 2024. <https://doi.org/10.1039/D3JA00345A>
- GUNTZER, F.; KELLER, C.; MEUNIER, J. D. Determination of the silicon concentration in plant material using Tiron extraction. **New Phytol**, v. 188, p. 902-906, 2010. <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2010.03416.x>
- HAYNES, R. J.; ZHOU, Y. F.; KEEPING, M. G. Use of industrial wastes as sources of plant-available silicon: A review. **Soil Science and Plant Nutrition**, 59(3), 419-430, 2013. <https://doi.org/10.1080/00380768.2013.794437>
- HODSON, M. J.; WHITE, P. J.; MEAD, A.; BROADLEY, M. R. Phylogenetic variation in the silicon composition of plants. **Annals of Botany**, v. 102, n. 5, p. 801-811, 2008. <https://doi.org/10.1093/aob/mcn227>
- JOHN, K.; KEBONYE, N. M.; AGYEMAN, P. C.; AHADO, S. K. Comparison of Cubist models for soil organic carbon prediction via portable XRF measured data. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 193, p. 197, 2021. DOI: 10.1007/s10661-021-08946-x.
- KEEPING, M. G.; MILES, N.; RUTHERFORD, R. S. Liming an acid soil treated with diverse silicon sources: Effects on silicon uptake by sugarcane (*Saccharum spp.* hybrids). *Journal of Plant Nutrition*, 40(10), 1417-1436, 2017. <https://doi.org/10.1080/01904167.2016.1267751>
- KORNDÖRFER, G. H.; PEREIRA, H. S.; NOLLA, A. Análise de silício no solo, planta e fertilizante. Uberlândia: Instituto de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Uberlândia GPSi-ICIAG-UFU, 50 p. **Boletim técnico** 02, 2004.
- KRASKA, J. E.; BREITENBECK, G. A. Simple, robust method for quantifying silicon in plant tissue. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, 41(17), 2075-2085, 2010. <https://doi.org/10.1080/00103624.2010.498537>
- LIMA, L. H. V.; SILVA, F. B. V.; ECHEVARRIA, G.; NASCIMENTO, C. W. A. The use of a portable X-ray fluorescence spectrometer for measuring nickel in plants: sample preparation and validation. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 196, p. 540, 2024. DOI: 10.1007/s10661-024-12706-y.

- LI, L.; LU, J.; WANG, S.; MA, Y.; WEI, Q.; LI, X.; CONG, R.; REN, T. Methods for estimating leaf nitrogen concentration of winter oilseed rape (*Brassica napus* L.) using in situ leaf spectroscopy. **Industrial Crops and Products**, v. 91, p. 194–204, 2016. DOI: 10.1016/j.indcrop.2016.07.008.
- LIANG, Y.; SUN, W.; ZHU, Y. G.; CHRISTIE, P. Mechanisms of silicon-mediated alleviation of abiotic stresses in higher plants: A review. **Environmental Pollution**, 147(2), 422–428, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.06.008>
- MA, J. F.; HIGASHITANI, A.; SATO, K.; TAKEDA, K. Genotypic variation in silicon concentration of barley grain. **Plant and Soil**, **249**, 383–387, 2003. <https://doi.org/10.1023/A:1022842421926>
- MA, J. F.; YAMAJI, N. Silicon uptake and accumulation in higher plants. **Trends in Plant Science**, 11(8), 392–397, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.tplants.2006.06.007>
- NAKAMURA, R.; CORNELIS, J. T.; TOMBEUR, F.; NAKAGAWA, M.; KITAJIMA, K. Comparative analysis of borate fusion versus sodium carbonate extraction for quantification of silicon contents in plants. **J Plant Res**, v. 133 p. 271–277, 2020. doi: 10.1007/s10265-019-01162-2.
- PAES, É. C.; VELOSO, G. V.; FONSECA, A. A.; FERNANDES-FILHO, E. I.; FONTES, M. P. F.; SOARES, E. M. B. Predictive modeling of contents of potentially toxic elements using morphometric data, proximal sensing, and chemical and physical properties of soils under mining influence. **Science of the Total Environment**, v. 817, p. 152972, 2022. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.152972.
- PIEKUTOWSKA, M.; NIEDBAŁA, G.; PISKIER, T.; LENARTOWICZ, T.; PILARSKI, K.; WOJCIECHOWSKI, T.; PILARSKA, A. A.; CZECHOWSKA-KOSACKA, A. The Application of Multiple Linear Regression and Artificial Neural Network Models for Yield Prediction of Very Early Potato Cultivars before Harvest. **Agronomy**, v. 11, n. 885, 2021. DOI: 10.3390/agronomy11050885.
- REIDINGER, S.; RAMSEY, M. H.; HARTLEY, S. E. Rapid and accurate analyses of silicon and phosphorus in plants using a portable X-ray fluorescence spectrometer. **New Phytologist**, 195(3), 699–706, 2012. <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2012.04179.x>
- SEVASTAS, S.; GASPATOS, D.; BOTSIS, D.; SIARKOS, I.; DIAMANTARAS, K. I.; BILAS, G. Predicting bulk density using pedotransfer functions for soils in the Upper Anthemountas basin, Greece. **Geoderma Regional**, v. 14, p. e00169, 2018. DOI: 10.1016/j.geodrs.2018.e00169.
- SILVA, T. R.; ALMEIDA, E.; TAVARES, T. R.; MELQUIADES, F. L.; BAESSO, M. M.; CAMARGO, R. F.; GOMES, M. H. F.; CARVALHO, H. W. P. In situ determination of soybean leaves nutritional status by portable X-ray fluorescence: An initial approach for data collection and predictive modelling. **Biosystems Engineering**, v. 247, p. 143–152, 2024. DOI: 10.1016/j.biosystemseng.2024.09.011.
- SINGH, V. K.; SHARMA, N.; SINGH, V. K. Application of X-ray fluorescence spectrometry in plant science: Solutions, threats, and opportunities. **X-Ray Spectrometry**, v. 51, p. 304–327, 2022. DOI: 10.1002/xrs.3260.
- SOARES, T. M.; CARVALHO, H. W. P.; ALMEIDA, E.; COSTA, G. T. J.; PAVINATO, P. S. Phosphorus Quantification in Sugar Cane (*Saccharum officinarum*) Leaves In Vivo by Portable X-ray Fluorescence Spectroscopy. **ACS Agricultural Science & Technology**, v. 1, p. 479–487, 2021. DOI: 10.1021/acsagscitech.1c00084.

TABER, H. G.; SHOGREN, D.; LU, G. Extraction of silicon from plant tissue with dilute HCl and HF and measurement by modified inductive coupled argon plasma procedures. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 33, n. 9-10, p. 1661-1670, 2007. DOI: 10.1081/CSS-120004306. <https://doi.org/10.1081/CSS-120004306>.

TOWETT, E. K.; SHEPHERD, K. D.; DRAKE, B. L. Plant elemental composition and portable X-ray fluorescence (pXRF) spectroscopy: quantification under different analytical parameters. **X-Ray Spectrometry**, v. 45, p. 117-124, 2016. DOI: 10.1002/xrs.2678. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/xrs.2678>

TUBANA, B. S., BABU, T., & DATNOFF, L. E. A review of silicon in soils and plants and its role in US agriculture: History and future perspectives. **Soil Science**, 181(9), 1-14, 2016. <https://doi.org/10.1097/SS.0000000000000179>

TEIXEIRA, A. F. S.; ANDRADE, R.; MANCINI, M.; SILVA, S. H. G.; WEINDORF, D. C.; CHAKRABORTY, S.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N. Proximal sensor data fusion for tropical soil property prediction: Soil fertility properties. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 116, p. 103873, 2022. DOI: 10.1016/j.jsames.2022.103873.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esta tese demonstrou que o uso eficiente do Si na agricultura depende de fatores interligados, envolvendo a solubilidade dos fertilizantes, a resposta das cultivares e a precisão dos métodos analíticos.

No primeiro estudo, verificou-se que tanto a granulometria quanto a composição mineralógica dos FSA influenciam significativamente a disponibilidade de Si. O fertilizante granulado promoveu maior acúmulo de Si no arroz ($12,7 \text{ g kg}^{-1}$), enquanto os compostos com misturas minerais apresentaram maior solubilidade (até $34,1 \text{ g kg}^{-1}$) e acúmulo de até $18,9 \text{ g kg}^{-1}$, além de favorecerem a absorção de outros nutrientes.

O segundo estudo revelou variação genotípica expressiva na absorção de Si por cultivares de milho e soja. Em milho, os teores variaram de $2,5$ a $4,0 \text{ g kg}^{-1}$, e em soja de $3,27$ a $6,45 \text{ g kg}^{-1}$. Os cultivares mais responsivos apresentaram ganhos superiores a 50% em relação à testemunha. O Si também influenciou positivamente a absorção de Ca, Mn, Fe, Zn e Cu, com efeitos dependentes da cultivar.

No terceiro estudo, a FRXp mostrou-se eficaz para a quantificação de Si em plantas, com alta correlação com o método padrão ($R^2 = 0,94$), MAE de $0,43 \text{ g kg}^{-1}$ e MAPE de 8,0%. A técnica se destacou por ser rápida, não destrutiva e livre de reagentes.

De forma integrada, os resultados confirmam o potencial do Si como insumo estratégico para a agricultura, contribuindo para sistemas mais produtivos, sustentáveis e tecnicamente eficientes.