



# XI ENCONTRO BRASILEIRO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS

**SUBSTÂNCIAS HÚMICAS, CIÊNCIA E TECNOLOGIA**

19 a 23 de Outubro de 2015, São Carlos (SP)

# Avaliação das características químicas da matéria orgânica do solo em Terra Preta de Índio por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X<sup>1</sup>

Carlos F. B. V. Alho<sup>2</sup>, Joyce R. Araújo<sup>3</sup>, Carlos A. Achete<sup>3</sup>, Wenceslau G. Teixeira<sup>4</sup>, Etelvino H. Novotny<sup>4</sup>, Marcos G. Pereira<sup>5</sup>, Tjisse Hiemstra<sup>6</sup>, Thom W. Kuyper<sup>6</sup>

<sup>(1)</sup> Trabalho executado com recursos do Interdisciplinary and Research and Education Fund (INREF).

<sup>(2)</sup> Doutorando, Wageningen University and Research Centre, Wageningen, Holanda, [carlos.brazaovieiraalho@wur.nl](mailto:carlos.brazaovieiraalho@wur.nl); <sup>(3)</sup> Pesquisador, INMETRO, Xerém, RJ; <sup>(4)</sup> Pesquisador, Embrapa Solos, Rio de Janeiro, RJ; <sup>(5)</sup> Professor, UFRRJ, Seropédica, RJ; <sup>(6)</sup> Professor, Wageningen University and Research Centre, Wageningen, Holanda.

## Resumo

As Terras Pretas de Índio são relatadas como ricas em carbono pirogênico que é altamente resistente à degradação térmica, química e à foto-oxidação e este tem sido reivindicado como o responsável pela estabilidade da matéria orgânica do solo e garantia sustentável de sua fertilidade. O objetivo deste estudo foi usar a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X para avaliar as características químicas da matéria orgânica do solo em Terras Pretas de Índio em frações obtidas por um método aplicado para isolar a fração estável da matéria orgânica do solo. Embora inicialmente a amostra de solo de Terras Pretas de Índio não tratado apresentou maior teor de carbono (44,63 g kg<sup>-1</sup>) do que o solo adjacente não tratado (26,37 g kg<sup>-1</sup>), depois do método, ambas as amostras apresentaram teor de carbono semelhante (18,33 g kg<sup>-1</sup> e 15,84 g kg<sup>-1</sup>, respectivamente). Portanto, outros estudos, incluindo amostras de solo de horizontes mais profundos poderiam melhorar o nosso conhecimento sobre os mecanismos que explicam os estoques elevados da matéria orgânica do solo em Terras Pretas de Índio, que somente a recalctrância intrínseca do carbono pirogênico.

**Palavras Chave:** Terra Preta de Índio, matéria orgânica do solo, estabilidade, carbono pirogênico, XPS

## Introdução

As Terras Pretas de Índio (TPI) são solos antrópicos com estoques elevados de matéria orgânica do solo (MOS), ricas em alguns nutrientes, artefatos de cerâmica (Kämpf et al., 2004) e carbono pirogênico (PyC) (Glaser et al., 2001). Glaser (2003) sugeriu a oxidação parcial do PyC como responsável pela criação de cargas que podem adsorver cátions em solos de TPI. Recentemente, técnicas espectroscópicas avançadas têm sido usadas para estudar as propriedades da MOS que são responsáveis pela recalctrância e reatividade em solos de TPI (Jorio et al., 2012; Archanjo et al., 2014; Araujo et al., 2014).

O objetivo deste estudo foi usar a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) para avaliar as características químicas de frações da MOS obtidas por um método aplicado para isolar a fração estável da MOS.

## Materiais e métodos

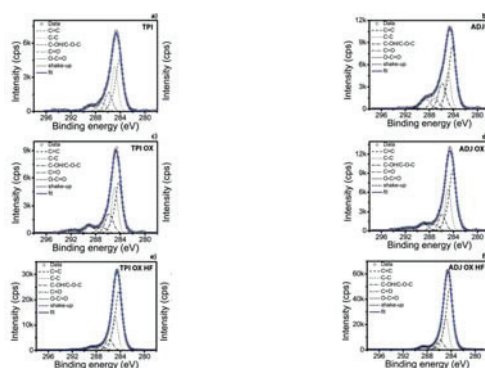
As amostras de solo foram coletadas na profundidade de 0-20 cm em uma área de TPI e de um solo controle adjacente (ADJ) localizado em Iranduba-AM, Brasil. O isolamento da fração estável da MOS foi realizado de acordo com Mikutta et al., (2006). A técnica de XPS (Omicron Nanotechnology) foi usada para estudar a composição química e o estado químico das amostras. As análises de XPS foram realizadas sob vácuo ultra-alto ( $10^{-10}$  mbar) utilizando uma fonte de raios X (Mg),  $K\alpha = 1,253.6$  eV alimentado por uma corrente de emissão de 16 mA e uma tensão de 12,5 kV. Espectros de alta resolução foram obtidos para carbono (1s C), utilizando analisador de passagem de energia de 30 eV e passo de 0,05 eV. As energias de ligação foram referenciadas ao nível de 1s C a 284,6 eV. As linhas de forma Gauss/Lorentzian (70/30) foram usadas para ajustar os outros componentes do pico C 1s após subtração do fundo de Shirley (Araujo et al., 2014).

## Resultados e discussões

Para os espectros de C 1s a partir de amostras de SOLO até OX HF, uma diminuição em grupos oxidados (C-OH, COC e C=O) atribuída à degradação de componentes lábeis (por exemplo, celulose) pode ser observada. Ao mesmo tempo, um aumento no pico *shake-up* ( $n \rightarrow n^*$ ) atribuído às estruturas

aromáticas (por exemplo, PyC) é também observado. Embora inicialmente a amostra de solo de TPI não tratado apresentou maior teor de C ( $44,63 \text{ g kg}^{-1}$ ) do que o solo ADJ não tratado ( $26,37 \text{ g kg}^{-1}$ ), depois do método, ambas as amostras apresentaram teor de C semelhante ( $18,33 \text{ g kg}^{-1}$  para TPI e  $15,84 \text{ g kg}^{-1}$  para ADJ). Neste sentido, parece que o teor de MOS inicialmente maior em TPI é relativo a compostos lábeis que foram facilmente oxidados pelo método. Portanto, outros mecanismos de estabilização da MOS devem ser considerados em TPI além da presença de compostos altamente estáveis, tais como PyC.

**Fig. 1** Espectros de XPS C 1s para amostras de solo TPI (a) e solo ADJ (b) não tratados; solo TPI (c) e solo ADJ (d) oxidados e amostras de solo oxidado e tratado com HF em TPI (e) e solo ADJ (f).



## Conclusões

Concluímos que na superfície do solo, as características químicas da fração estável isolada não diferem muito de um típico solo de TPI e um solo ADJ. Portanto outros estudos, incluindo amostras de solo de horizontes mais profundos poderiam melhorar o nosso conhecimento sobre os mecanismos que explicam os estoques elevados da MOS em TPI, além da recalcitrância intrínseca do PyC.

## Referências

Araujo, J.R. et al., 2014. Selective extraction of humic acids from an anthropogenic Amazonian dark earth and from a chemically oxidized charcoal. *Biology and Fertility of Soils*.

Archanjo, B.S. et al., 2014. Chemical analysis and molecular models for calcium-oxygen-carbon interactions in black carbon found in fertile Amazonian anthrosoils. *Environmental Science and Technology*, 48(13), pp.7445–7452.

Glaser, B. et al., 2000. Black carbon in density fractions of anthropogenic soils of the Brazilian Amazon region. *Organic Geochemistry*, 31, pp.669–678.

Glaser, B., 2003. Pyrogenic carbon in native grassland soils along a climosequence in North America. *Global Biogeochemical Cycles*, 17(2), pp.1–8.

Glaser, B. et al., 2001. The “Terra Preta” phenomenon: A model for sustainable agriculture in the humid tropics. *Naturwissenschaften*, 88(1), pp.37–41.

Jorio, a. et al., 2012. Microscopy and spectroscopy analysis of carbon nanostructures in highly fertile Amazonian anthrosoils. *Soil and Tillage Research*, 122, pp.61–66.

Kämpf, N., Woods, W. & Sombroek, W., 2004. Classification of Amazonian Dark Earths and other ancient anthropic soils. *Amazonian Dark ...*, pp.77–102. Available at: <http://www.springerlink.com/index/x4lq4701q0411250.pdf>.

Lehmann, J. et al., 2008. Spatial complexity of soil organic matter forms at nanometre scales. *Nature Geoscience*, 1(4), pp.238–242.

Mikutta, R. et al., 2006. Stabilization of soil organic matter: Association with minerals or chemical recalcitrance? *Biogeochemistry*, 77(1), pp.25–56.

Nguyen, B.T. et al., 2009. Long-term black carbon dynamics in cultivated soil. *Biogeochemistry*, 92(1-2), pp.163–176.

Novotny, E.H. et al., 2007. Studies of the compositions of humic acids from Amazonian Dark Earth soils. *Environmental Science and Technology*, 41(2), pp.400–405.

Skjemstad, J. et al., 1996. The chemistry and nature of protected carbon in soil. *Australian Journal of Soil Research*, 34(2), p.251.