

# ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE $^{13}\text{C}$ DE HUMINAS DE TERRAS PRETAS DE ÍNDIO

Novotny, Etelvino H.<sup>\*1,2,3</sup>, Hayes, Michael H.B.<sup>2</sup>, Song, Guixue<sup>2</sup>, deAzêvedo, Eduardo R.<sup>3</sup>, Bonagamba, Tito J.<sup>3</sup>  
*\*etelvino@cnpq.embrapa.br*

<sup>1</sup>Embrapa Solos; <sup>2</sup>Department of Chemical and Environmental Sciences, University of Limerick, Ireland;

<sup>3</sup>Instituto de Física de São Carlos-USP

Palavras Chaves: humina, ressonância magnética nuclear, carbono pirogênico

Muitos dos solos da Amazônia são ácidos, com baixa CTC, baixa fertilidade e conseqüentemente com baixo potencial produtivo. Nesse ambiente, onde a fertilidade do solo é o fator limitante para o desenvolvimento de uma agricultura sustentável, há as Terras Pretas de Índio que contrastam com os demais solos, principalmente no que se refere à fertilidade e à sustentabilidade desta. Esses solos apresentam um horizonte arqueo-antropogênico, que é um horizonte superficial de profundidade variável, enriquecido em matéria orgânica e que contém peças de cerâmica ou artefatos líticos, assim como outras evidências de atividade humana. As Terras Pretas de Índio são de origem pré-Colombiana, resultado da atividade dos povos indígenas.

A alta fertilidade das Terras Pretas de Índio, e particularmente sua sustentabilidade, é atribuída aos seus elevados teores de matéria orgânica e das propriedades físico-químicas desta. Esses solos têm conteúdos de carbono de até  $150 \text{ g kg}^{-1}$  de solo, enquanto que os solos adjacentes esses valores são de apenas  $20\text{-}30 \text{ g kg}^{-1}$ . Adicionalmente, a camada enriquecida de carbono pode ser de até 200 cm, com média da ordem de 40-50 cm, enquanto que nos solos adjacentes se limita aos primeiros 10-20 cm. Assim, o estoque de carbono nas Terras Pretas de Índio pode ser uma ordem de magnitude maior e ser até seis vezes mais estável que nos solos adjacentes. Esse carbono adicional está principalmente na forma de carbono pirogênico.

A fração humina, que tipicamente compreende mais do que 50% da matéria orgânica do solo e é a fração mais recalcitrante dessa, é insolúvel em água a qualquer valor de pH e portanto permanece intimamente associada à fração mineral após a extração exaustiva com soluções aquosas básicas. Devido às dificuldades para sua extração, a composição e propriedades da fração humina são menos estudadas do que os ácidos húmicos e fúlvicos.

Após a extração exaustiva com uma solução aquosa de  $\text{NaOH } 0,5 \text{ Mol L}^{-1}$ , um sistema de solventes, designado para romper ligações de hidrogênio e solvatar compostos menos polares (vide resumo de Song et al.), foi empregado para solubilizar a fração humina de duas amostras de Terras Pretas de Índio. Esse sistema de solventes

compreende uma solução aquosa de Uréia  $6 \text{ Mol L}^{-1}$  +  $\text{NaOH } 0,1 \text{ Mol L}^{-1}$  (Uréia/ $\text{NaOH}$ ) e, em seqüência, dimetilsulfóxido + 6% (v/v) de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado ( $\text{DMSO}/\text{H}_2\text{SO}_4$ ). E por fim o resíduo da extração com  $\text{DMSO}/\text{H}_2\text{SO}_4$  foi tratado, repetidas vezes, com uma solução de ácido fluorídrico a 10%.

A Uréia/ $\text{NaOH}$  extraiu 70-75% do carbono orgânico remanescente após a extração com  $\text{NaOH } 0,5 \text{ Mol L}^{-1}$ , enquanto que o  $\text{DMSO}/\text{H}_2\text{SO}_4$  extraiu 65-70% do carbono orgânico remanescente na fração argila.

Os espectros de amostras de carvão particulado apresentam sinais típicos de carbono pirogênico (129 ppm), material ligno-celulósico e grupos alquílicos (46-0 ppm) e carboxílicos, estes indicando a presença de ácidos graxos, de origem vegetal e microbiana, tais como lipídios, lipoproteínas, ceras e cutina, a presença do material ligno-celulósico se explica pela impossibilidade de remoção completa de fragmentos de raízes e outros tecidos vegetais. O resíduo após a extração seqüencial e exaustiva com Uréia/ $\text{NaOH}$  e  $\text{DMSO}/\text{H}_2\text{SO}_4$  e tratado com  $\text{HF } 10\%$  é muito semelhante a esse material particulado.

A Uréia/ $\text{NaOH}$  foi um extrator mais eficiente para solubilizar o carbono pirogênico em uma das amostras testadas, visto que nesse extrato a contribuição de grupos arila e carboxila foi significativamente maior que no extrato  $\text{NaOH } 0,5 \text{ Mol L}^{-1}$ .

No caso desses solos ricos em carbono pirogênico o  $\text{DMSO}/\text{H}_2\text{SO}_4$  extraiu preferencialmente ácidos graxos, sendo pouco eficiente para a solubilização do carbono pirogênico remanescente e do material ligno-celulósico. Assim esse extrato apresentou-se enriquecido em estruturas associadas a ácidos graxos, com uma maior contribuição de estruturas polimetilênicas cristalinas (33 ppm) em detrimento das amorfas (30 ppm), quando comparado à humina residual.

AGRADECIMENTOS: ao Irish Research Council for Science, Engineering and Technology (IRCSET) pelo suporte financeiro.