

# EXTRAÇÃO SELETIVA DA FRAÇÃO HÚMICA CARACTERÍSTICA DAS TERRAS PRETAS DE ÍNDIOS

**Etelvino H. Novotny<sup>1</sup>, Marcia H. R. Velloso<sup>1</sup>, Eduardo R. de Azevedo<sup>2</sup>, Tito J. Bonagamba<sup>2</sup>, Guixue Song<sup>3</sup>, Michael H.B. Hayes<sup>4</sup>**

## Resumo

As Terras Pretas de Índios (TPI), encontradas na Amazônia, são solos extremamente férteis e ricos em carbono, e essa fertilidade se mantém no tempo a despeito do seu uso (resiliência). Essas características se devem principalmente às propriedades da matéria orgânica desses solos, de caráter pirogênico. Tendo isso em vista, esses solos nos fornecem um excelente modelo de agricultura sustentável e que sequestra carbono. Embora o empenho na reprodução das TPI seja grande, não existe um método analítico que possa aferir seu êxito. Estudos utilizando a espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>13</sup>C e Resolução Multivariada de Curvas (MCR) mostram que os ácidos húmicos (AH) das TPI podem ser satisfatoriamente modelados como uma mistura binária, sendo o espectro estimado de um dos componentes similar àquele de AH obtidos de solos tropicais ordinários. Por outro lado, o outro componente é caracterizado por estruturas aromáticas policondensadas e funcionalizadas com grupos carboxílicos ligados diretamente aos C aromáticos, sendo essa a responsável pela principal diferença encontrada entre as TPI e os solos adjacente, explicando sua elevada fertilidade e sustentabilidade. Os espectros dos AH das TPI obtidos a partir da extração com soluções aquosas de NaOH ajustadas a pH 7 e 10,6 apresentaram uma grande similaridade com aquele obtido com MCR para o componente rico em estruturas policondensadas e funcionalizadas, o que vem não somente confirmar a precisão e exatidão do modelo matemático, como também sugerir a utilização dessa extração como um método rápido para aferição das propostas de se reproduzir esses solos especiais.

## Introdução

Muitos dos solos da Amazônia são ácidos, com baixa capacidade de troca catiônica (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 Índios (TPI) que contrastam com os demais solos, principalmente no que se refere à fertilidade e à sustentabilidade dessa. Sendo assim, as Terras Pretas de Índio nos fornece um excelente modelo de agricultura sustentável, especialmente em ecossistemas tropicais, e que sequestra carbono.

Estudos utilizando a espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>13</sup>C (<sup>13</sup>C RMN) e Análise de Componentes Principais (PCA) mostraram que os ácidos húmicos das Terras Pretas de Índios são ricos em estruturas aromáticas condensadas e funcionalizadas com grupos carboxílicos ligados diretamente aos C aromáticos policondensados, ou seja, trata-se de uma estrutura extremamente recalcitrante, importante para o sequestro de C, e reativa, importante para a melhoria da fertilidade do solo, enquanto que os ácidos húmicos dos solos

---

<sup>1</sup> Embrapa Solos, R. Jardim Botânico, 1024, CEP 22460-000, Rio de Janeiro-RJ; etelvino@cnpes.embrapa.br; malhena@gmail.com

<sup>2</sup> Instituto de Física de São Carlos-USP, CP 269, CEP 13560-970, São Carlos-SP; azevedo@ifsc.usp.br; tito@ifsc.usp.br

<sup>3</sup> Arizona State University, PO Box 875306, AZ 85287-5306, Tempe USA; guixue.song@asu.edu

<sup>4</sup> Department of Chemical and Environmental Sciences, University of Limerick, Ireland; Michael.H.Hayes@ul.ie

adjacentes apresentam um maior conteúdo de compostos lábeis ou pouco alterados, tais como carboidratos, aminoácidos e resíduos de lignina.

Com base nessas informações, tem-se desenvolvido pesquisas que visam reproduzir as TPI, entretanto não há um método analítico satisfatório para aferir a eficiência dessas propostas, a saber, a produção de matéria orgânica similar àquela encontrada em TPI. Tendo isso em vista, se propõe uma modificação do método de extração de substâncias húmicas sugerido pela IHSS, modificação essa que extrai seletivamente as estruturas recalcitrantes e reativas que diferenciam as TPI dos demais solos.

Auxiliar aos métodos químicos e espectroscópicos, as técnicas de análise de dados multivariados (quimiometria), especialmente aquelas baseadas em componentes principais, têm sido intensivamente utilizadas, em especial em estudos de amostras de elevada complexidade, caso típico das substâncias húmicas, visto que essas técnicas têm como objetivo a simplificação dos espectros e a detecção da estrutura nos dados, ou seja, revelar quais variáveis (por exemplo, picos espectroscópicos) apresentam a maior variabilidade, no conjunto de amostras estudadas, e também como essas variáveis se correlacionam. Uma extensão da Análise por Componentes Principais é a técnica de Resolução Multivariada de Curvas (Multivariate Curve Resolution – MCR), indicada para descrever sistemas de misturas multi-componentes. Com ela é possível estimar-se espectros “puros” em uma mistura, assim como a concentração de cada componente nessa mistura.

## **Material e métodos**

Para a análise quimiométrica (MCR) foram utilizados os espectros de ácidos húmicos extraídos pelo método sugerido pela IHSS de solos amazônicos (TPI e controle). Tais resultados já foram publicados (Novotny et al., 2009). Adicionalmente, duas dessas TPI foram submetidas ao método de extração proposto, que consiste na extração sequencial utilizando soluções aquosas de NaOH a valores de pH crescente: 7; 10,6 e 12,6. As extrações são efetuadas de forma similar ao método sugerido pela IHSS, com exceção do pH das soluções empregadas. Dos extratos obtidos os ácidos húmicos foram separados por precipitação a pH 2, dialisados e liofilizados. As análises por  $^{13}\text{C}$  RMN no estado sólido foram realizadas utilizando-se um espectrômetro VARIAN INOVA operando nas frequências de 100,5 e 400 MHz para o  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ , respectivamente. Utilizou-se a seqüência de pulsos polarização cruzada com amplitude variável e rotação em torno do ângulo mágico.

## **Resultados e discussão**

Os resultados da MCR mostram que as amostras de ácidos húmicos podem ser satisfatoriamente modeladas como uma mistura binária, sendo o espectro estimado de um dos componentes similar àquele de ácidos húmicos obtidos de solos tropicais ordinários, com picos típicos de grupos alquilas, N-alquilas, metoxilas, carboidratos, aromáticos, O-aromáticos, carboxílicos alifáticos e amidas, entretanto a região dos grupos aromáticos apresentou-se artificialmente depletada (Novotny et al., 2009). Esses grupos químicos indicam a presença de material vegetal em diferentes estágios de humificação (ácidos graxos, material proteináceo, lignina e celulose). Por outro lado, o outro componente é caracterizado por estruturas aromáticas policondensadas e grupos carboxílicos aromáticos (Figura 1), estrutura que pode ser modelada como carbono pirogênico parcialmente oxidado (anéis policondensados funcionalizados com grupos carboxílicos).

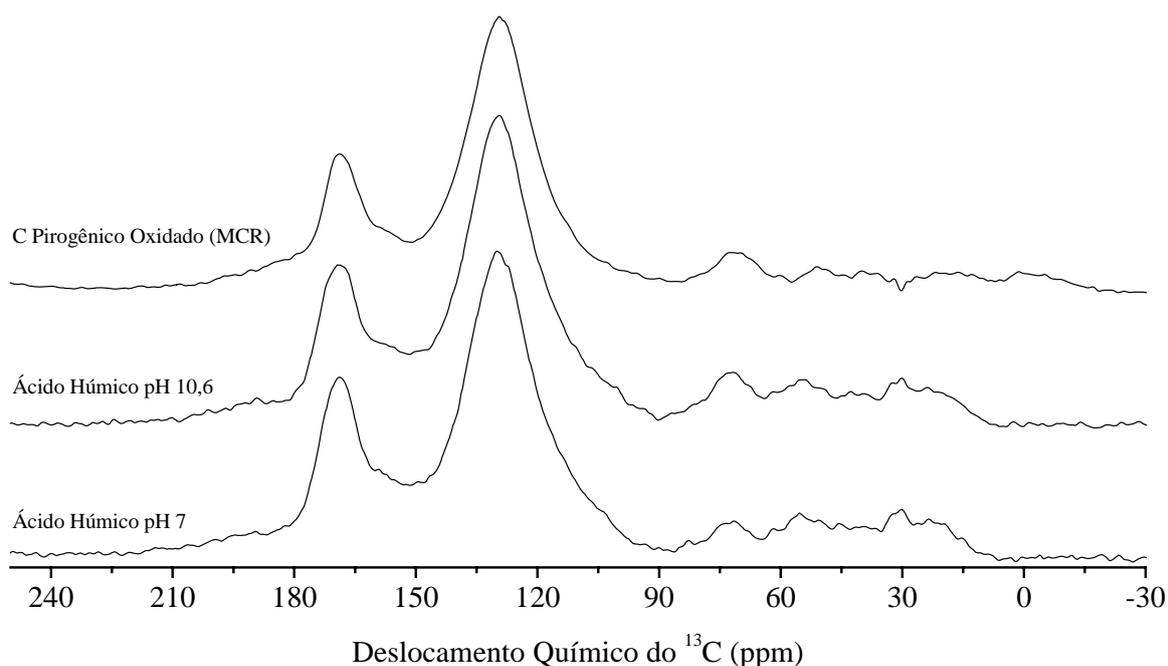


Figura 1 – Espectro estimado por MCR e espectros experimentais de amostras de ácidos húmicos obtidos a pH 7 e 10,6.

Ao se analisar a contribuição de cada componente nas diferentes amostras analisadas, observou-se que a contribuição relativa do componente pirogênico carboxilado é menor nos solos controle, conforme esperado. Entre as amostras de TPI, esse componente é mais abundante nas áreas cultivadas, indicando que o cultivo degrada seletivamente a matéria orgânica ordinária, mais lábil, e concentra estruturas carbonizadas, evidenciando experimentalmente a recalcitrância dessas estruturas, enquanto que a presença de grupos carboxílicos ligados diretamente a essa estrutura carbonizada confere reatividade a esse componente, o que explica a elevada fertilidade e sustentabilidade dessa, visto que, devido ao cultivo, esse componente é seletivamente preservado.

Os espectros dos ácidos húmicos obtidos a pH 7 e 10,6 apresentaram uma grande similaridade ao espectro obtido matematicamente (Figura 1), confirmando a precisão e exatidão do método matemático, assim como a adequabilidade do método de extração proposto. Ou seja, o uso de soluções aquosas de NaOH ajustadas a pH 7 e 10,6 extrai seletivamente a fração húmica característica e própria das TPI, a saber, estruturas aromáticas policondensadas e carboxiladas. Esse método pode ser facilmente utilizado na aferição das propostas de se reproduzir esses solos especiais, e será testado para esse fim.

## Conclusões

O uso de soluções aquosas de NaOH com pH ajustado a 7 e 10,6 extrai seletivamente a fração húmica típica das TPI, que se trata de estruturas aromáticas policondensadas e funcionalizadas, esse método pode ser utilizada na aferição da eficiência das propostas de recriar-se esses solos. Adicionalmente, o método da MCR apresentou-se exato e preciso na caracterização e quantificação da fração húmica própria das TPI.

## **Agradecimentos**

Os autores são gratos a FAPERJ, CNPq, Irish Research Council for Science, Engineering and Technology (IRCSET) e Science Foundation Ireland (SFI) pelo suporte financeiro.

## **Referências**

NOVOTNY, E.H.; HAYES, M.H.B.; MADARI, B.E.; BONAGAMBA, T.J.; DEAZEVEDO, E.R.; DESOUZA, A.A.; SONG, G.; NOGUEIRA, C.M; MANGRICH, A.S. 2009. Lessons from the Terra Preta de Índios of the Amazon Region for the Utilisation of Charcoal for Soil Amendment. J. Braz. Chem. Soc., 20: 1003-1010.