



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

Novotny, Etelvino Henrique^{1*}; Auccaise, Ruben¹; Lemke, Jasmin²; Teixeira, Wenceslau¹

Palavras Chaves: Carbono Pirogênico, RMN ¹³C, método de extração.

Resumo

As *Terras Pretas de Índios* (TPI) da região amazônica diferem marcadamente dos solos adjacentes pela sua alta fertilidade e maior conteúdo de carbono. Essa alta fertilidade, e em particular a capacidade desses solos manterem-na, a despeito do uso intenso e degradativo (resiliência) são atribuídas ao seu elevado conteúdo de matéria orgânica pirogênica. Dessa forma as TPI nos apresentam um excelente modelo para a melhoria da fertilidade do solo e sequestro de carbono. Entretanto, apesar dos esforços para reproduzir esses solos, não há métodos analíticos para validar essas tentativas. Os ácidos húmicos (AH) extraídos de TPI com soluções aquosas a pH 7 e 10,6 apresentam características peculiares, não observadas em AH regulares, a saber: estruturas aromáticas policondensadas e funcionalizadas com grupos carboxílicos. Essas estruturas, recalcitrantes e reativas, explicariam a alta fertilidade e resiliência desses solos especiais. O método sugerido pode ser utilizado na avaliação das propostas para reproduzir as TPI.

Introdução

O estudo da matéria orgânica do solo (MOS) das TPI – um solo antropogênico arqueológico extremamente fértil encontrado na Amazônia, solo esse que foi enriquecido em carbono pirogênico durante séculos pelas comunidades pré-colombianas – possibilitou a definição de um eficiente modelo para a melhoria das condições físico-químicas do solo e seqüestro de carbono. Esse modelo é caracterizado por estruturas aromáticas policondensadas e funcionalizadas com grupos carboxílicos, que garantem sua recalcitrância e reatividade. Conhecendo-se a estrutura e propriedades do modelo, pode-se buscar materiais e técnicas que visem reproduzir esse modelo numa forma expedita.

A biomassa carbonizada apresenta os grupos aromáticos condensados, que garantem a sua recalcitrância no solo, sendo um eficiente material para seqüestro de carbono (estimativas da sua meia vida variam de séculos a milênios), entretanto não apresenta os grupos carboxílicos, importantes para sua reatividade e contribuição para a CTC do solo. Sua aplicação ao solo e conseqüentes alterações químicas e biológicas acabarão gerando esses grupos ácidos, entretanto esse processo pode demorar décadas.

¹ Embrapa Solos

* etelvino@cnpq.embrapa.br

² Universidade Federal Fluminense

Apoio financeiro: CNPq e FAPERJ



Estudos com Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C (^{13}C -RMN) e métodos quimiométricos mostraram que os ácidos húmicos das TPI podem ser satisfatoriamente modelados como uma mistura binária (Novotny et al., 2009). Um dos componentes dessa mistura é similar aos AH regulares de solos tropicais, apresentando grupos alquilas, N-alquilas, metoxilas, carboidratos, arila, O-arila, carboxilas alifáticas e amidas. Esses grupos químicos indicam a presença de material vegetal em diferentes estádios de humificação. Já o segundo componente é caracterizado por estruturas aromáticas policondensadas com elevada densidade de cargas devido aos grupos carboxílicos ligados diretamente ao núcleo aromático, i.e., carbono pirogênico parcialmente oxidado. Essas estruturas, recalcitrantes e reativas, explicariam a alta fertilidade e resiliência desses solos especiais.

A despeito dos esforços para reproduzir esses solos especiais, principalmente aplicando-se biomassa carbonizada ao solo, não há um método analítico que possa aferir o sucesso dessas propostas ou o tempo necessário para que esses carvões tornem-se funcionalizados. Tendo isso em vista, propõem-se uma modificação do método clássico de extração de AH de solos, sugerido pela International Humic Substances Society, visando extrair seletivamente a fração orgânica recalcitrante e reativa da MOS, que diferencia as TPI dos demais solos.

Material e Métodos

Essa modificação consiste em extrair exaustivamente e sequencialmente as substâncias húmicas dos solos com soluções aquosas ajustadas a pH 7, 10,6 (carbono pirogênico funcionalizado) e 12,6 (AH regulares), adicionalmente, visando simplificar a metodologia, a extração a pH 7 foi suprimida. Após isso, os AH são separados dos ácidos fúlvicos e substâncias não húmicas por precipitação em meio ácido (pH ~ 1); recuperados por centrifugação; dialisados e liofilizados. Ao final as amostras obtidas são analisadas por ^{13}C -RMN.

Essa análise foi realizada no estado sólido, utilizando-se a sequência de polarização cruzada com amplitude variável e rotação em torno do ângulo mágico (15 kHz). Utilizou-se o espectrômetro Varian – Premium Shielded de 11.74 Tesla (Frequências de ressonância de 500 e 125 MHz para ^1H e ^{13}C , respectivamente).

As amostras de solos utilizadas foram coletadas de TPI da Manaus-AM e Belém-PA, adicionalmente coletou-se uma amostra de um solo vulcânico das Ilhas Canárias, objetivando verificar se a eventual presença de C pirogênico natural também seria detectada pelo método proposto.

Resultados e Discussão

Os espectros experimentais de ^{13}C -RMN dos AH extraídos das TPI com soluções aquosas de NaOH a pH 7 (Figura 1) e 10,6 são muito similares com aquele estimado por métodos matemáticos (Novotny et al., 2009). Esses espectros são caracterizados por um sinal de grupos arila sem detalhes centrado a 128 ppm, típico de uma estrutura aromática policondensada e por um sinal

de grupo carboxílico claramente deslocado para campo alto (168 ppm), atribuível a grupos carboxílicos ligados diretamente à estrutura aromática. Entretanto, além desses sinais, outros atribuíveis à celulose (72 ppm) e grupos alquilas (0-45 ppm) também foram detectados.

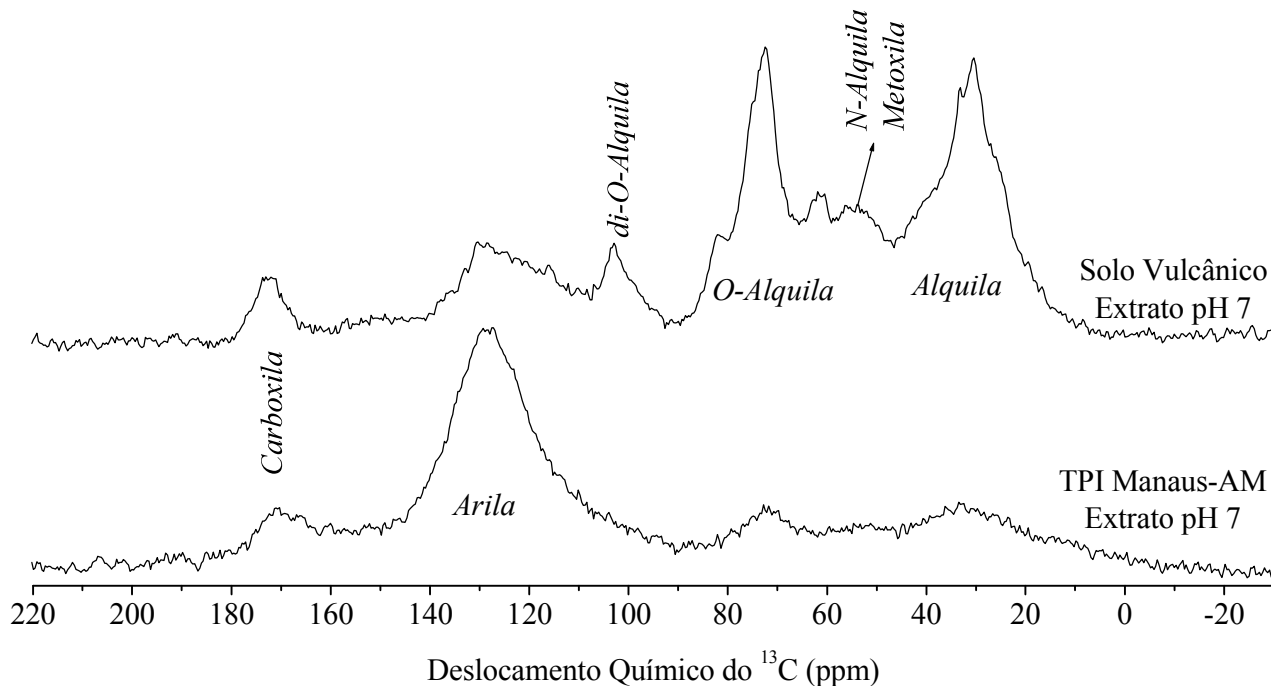


Figura 1. Espectros experimentais de AH extraídos com solução aquosa de NaOH a pH 7.

Já as amostras de AH extraídos do solo vulcânico apresentou uma abundância de estruturas lábeis, típicas de AH de solos regulares (Figura 1), esse resultado indica que, provavelmente não há contribuição de biomassa carbonizada à MO desse solo, podendo-se inferir que o derrame vulcânico soterrou o solo pré-existente e a MOS superficial é posterior à atividade vulcânica.

Para auxiliar na análise dos dados, utilizou-se a técnica de resolução multivariada de curvas (MCR) e novamente foi possível separar matematicamente o componente pirogênico daquele regular (Figura 2A).

Estudos adicionais estão em andamento para se efetuar essa separação quimicamente. Obtendo-se uma fração purificada de origem pirogênica, mas com grupos ácidos (solúvel em pH superior ao pK_a do grupo carboxílico aromático), será possível aplicar o método sugerido para aferir-se a eficiência de propostas de reprodução da MOS das TPI. Pela similaridade entre as amostras extraídas a pH 7 e 10,6 (Figura 2B), é possível suprimir-se aquela, efetuando-se a extração exaustiva apenas a pH 10,6, tornando o método mais rápido e prático.

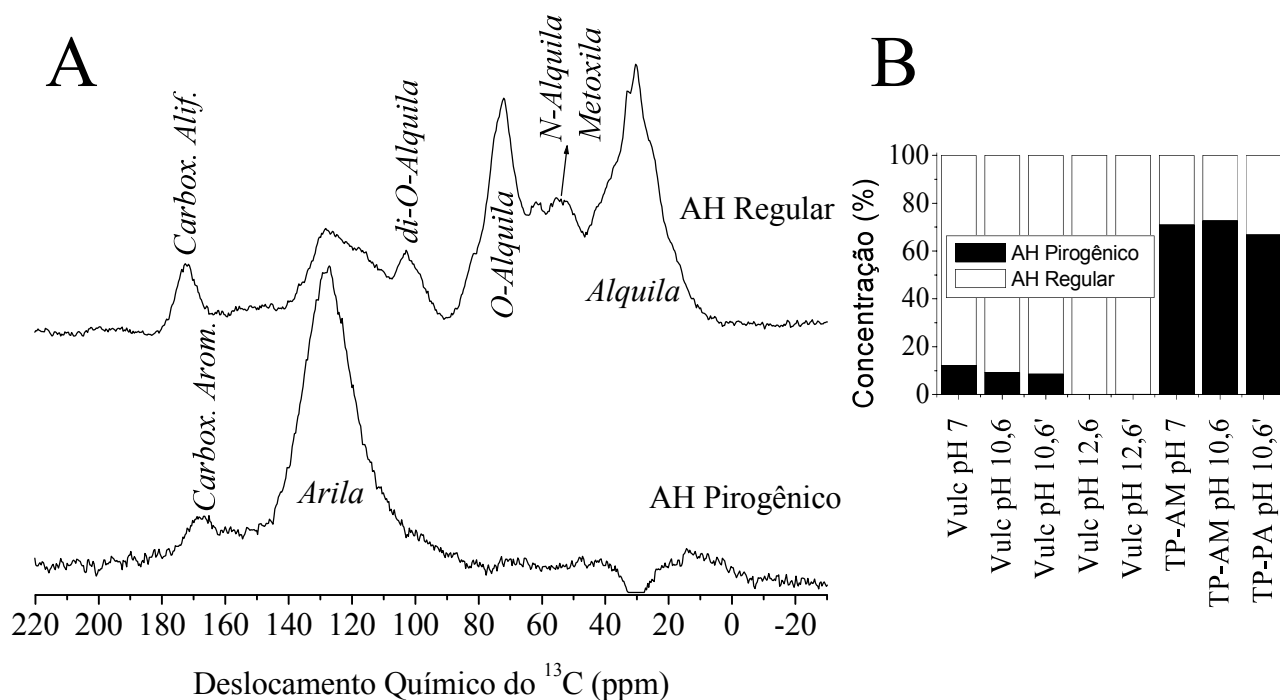


Figura 2. (A) Espectros estimados por Resolução Multivariada de Curvas (MCR) e (B) as respectivas concentrações estimadas. Vulc: Solo Vulcânico; TP-AM: TPI de Manaus-AM; TP-PA: TPI de Bélem-PA; Os valores do pH se referem ao pH da solução extratora. O 'Índice linha' se refere aos extratos obtidos suprimindo-se a primeira extração a pH 7.

Conclusões

O método sugerido extraiu seletivamente os AH típicos de TPI e diferenciou claramente amostras ricas em MO pirogênica humificada, constituída de estruturas aromáticas policondensadas e funcionalizadas com grupos carboxílicos, daquela de solos sem esse componente. Essas estruturas, recalcitrantes e reativas, explicariam a alta fertilidade e resiliência desses solos especiais. Novos estudos estão em andamento para se purificar esses AH pirogênicos, de forma a se dispensar a onerosa espectroscopia de ^{13}C -RMN na avaliação das propostas para reproduzir as TPI.

Agradecimentos

Ao laboratório de RMN do CBPF. Novotny e Aucaise agradecem ao CNPq e à CAPES pelas bolsas de produtividade em pesquisa e de Pós-Doutorado, respectivamente.

Referências

Novotny, EH et al. 2009. Lessons from the Terra Preta de Índios of the Amazon Region for the Utilisation of Charcoal for Soil Amendment. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 20, p. 1003-1010.