



## DISSOLUÇÃO SELETIVA SEQUENCIAL PARA QUANTIFICAÇÃO DE ASSOCIAÇÃO ORGANO-MINERAL EM SOLOS DE TERRA PRETA DE ÍNDIO

Bruna Ramalho<sup>1</sup>, Jeferson Dieckow<sup>2</sup>, Vander de Freitas Melo<sup>3</sup>, Priscila Luzia Simon<sup>4</sup>, Ricardo Henrique Ribeiro<sup>5</sup>

**RESUMO:** Associações de grupos funcionais orgânicos com minerais pedogênicos são consideradas fatores-chave na permanência e longevidade da matéria orgânica do solo (MOS). O estudo tem como objetivo quantificar os teores de carbono orgânico total (COT) associados as classes funcionais de minerais do solo através de dissolução seletiva sequencial. Solos com TPI foram comparados com solos referência (sem pirolisação) em cinco diferentes sítios da Amazônia, em delineamento inteiramente casualizado. Após obtenção da fração argila por fracionamento físico granulométrico e determinadas suas concentrações de COT por combustão seca, foi realizado a extração química sequencial nessa fração com hidroxilamina (HH) 0,1 mol L<sup>-1</sup>, ditionito de sódio (DT) 0,5 mol L<sup>-1</sup>, pirofosfato de sódio (PYR) 0,1 mol L<sup>-1</sup> e hidróxido de sódio (NaOH) 0,2 mol L<sup>-1</sup>. O PYR responsável pela extração de C ligado a fase mineral por complexo de esfera interna foi o maior extrator de C em solos de TPI de todos os sítios avaliados, com correlação positiva entre os teores de C e Fe extraído, indicando a importância da associação organo-mineral como estabilizadora de MOS em solos antrópicos.

### INTRODUÇÃO

Associações de grupos funcionais orgânicos com minerais pedogênicos são consideradas fatores-chave na permanência e longevidade da matéria orgânica do solo (MOS). A resistência à decomposição ocorre principalmente devido aos complexos de esfera interna, caracterizados pela formação de ligações covalentes polares entre os grupos funcionais orgânicos e os minerais do solo (óxidos de Fe e Al). Esse mecanismo por associação organo-mineral tem sido estudado há muito tempo na Ciência do Solo, mas essas informações para a Terra Preta de Índio (TPI) ainda são escassas.

As TPIs são solos de coloração escura conhecidos por sua elevada fertilidade e conteúdos de matéria orgânica estável, sendo considerados grandes reservatórios de C terrestre (Glaser e Birk, 2012). Essas características químicas são resultantes da moradia

<sup>1,5</sup>Estudante de doutorado, UFPR, Rua dos Funcionários 1540, Juvevê, Curitiba-PR, bruu.ramalho@hotmail.com.

<sup>2</sup>Professor associado, UFPR, Rua dos Funcionários 1540, Juvevê, Curitiba-PR.

<sup>3</sup>Professor aposentado, UFPR, Rua dos Funcionários 1540, Juvevê, Curitiba-PR.

<sup>4</sup>Pós-doutoranda, AgResearch (Invermay), 176 Puddle Alley, Mosgiel 9092, Nova Zelândia.

prolongada de povos pré-colombianos, e a incorporação de carvão pirogênico. Além da presença de estruturas altamente recalcitrantes, a permanência da MOS em TPI pode ser conferida pelo mecanismo de associação organo-mineral (Xiao et al., 2016), considerada um dos principais mecanismos de estabilização de C, com ocorrência simultânea com os processos de proteção física e recalcitrância química.

O emprego de técnicas como a dissolução seletiva sequencial tem mostrado ser um método eficiente para identificar a natureza da associação organo-mineral, através da quantificação do conteúdo de COT no solo associado a diferentes fases minerais funcionais seletivamente dissolvidas (Coward et al., 2017).

Com base nessas informações, o objetivo desse estudo foi empregar a técnica de dissolução seletiva sequencial em solos de TPI e solos referência, para quantificação da associação organo-mineral através dos conteúdos de COT, Fe e Al dissolvidos, visto que, esses solos se tornaram um fenômeno nesses últimos anos por atuar como um modelo de sustentabilidade de práticas agrícolas no trópico úmido.

## **MATERIAL E MÉTODOS**

O estudo foi conduzido nos sítios de Lago Grande e Caldeirão em Iraduba/AM, no sítio de Maguari em Belterra/PA, e nos sítios de Teotônio e Santa Paula em Porto Velho/RO. O clima da região é tropical mançônico, Am (Köppen), com temperatura média mensal variando entre 25,8 °C no mês mais quente e 25,2° C no mês mais frio, e precipitação pluviométrica anual de 2400 mm, devido às chuvas periódicas.

O experimento foi constituído por dois tipos de solos selecionados pela presença de pirolização (solo de TPI e referência) e cinco sítios com diferentes teores de COT e Fe total, em delineamento inteiramente casualizado com três repetições. Amostras de 0-10 cm foram coletadas em duas paredes verticais de trincheiras de 25x25 cm. As amostras foram secas ao ar à temperatura ambiente, uma alíquota foi retirada e moída até passar em malha de 200 µm para determinação do teor de COT por combustão seca em analisador elementar Vario EL III. Em seguida, foi realizado o fracionamento físico granulométrico com a dispersão das amostras por agitação com esferas e sonicação, e a separação das frações físicas (argila, silte e areia) por peneiração e sedimentação gravitacional.

A partir da fração argila foi realizada a dissolução seletiva com extratores químicos aplicados de forma sequencial. O primeiro extrator utilizado foi a hidroxilamina (HH) 0,2 mol L<sup>-1</sup>, capaz de dissolver C livre e óxidos de Fe de ordenamento estrutural reduzido. Em seguida, as fases cristalinas de Fe e Al foram extraídas com ditonito de sódio (DT)

modificado  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , e os óxidos de Fe e Al de baixa cristalinidade ligados a matéria orgânica extraídos com pirofosfato de sódio (PYR)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Por fim, uma última extração com hidróxido de sódio (NaOH)  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  para extração de aluminossilicatos amorfos e gibbsita. Os teores de Fe e Al em cada sobrenadante extraído foram determinados por espectroscopia de emissão atômica em plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), e o COT do resíduo sólido de cada extrator analisado por combustão seca.

Os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA). Médias entre tratamentos foram comparadas pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ). As análises foram realizadas com o programa estatístico Sisvar e o software de gráficos SigmaPlot 12.0.

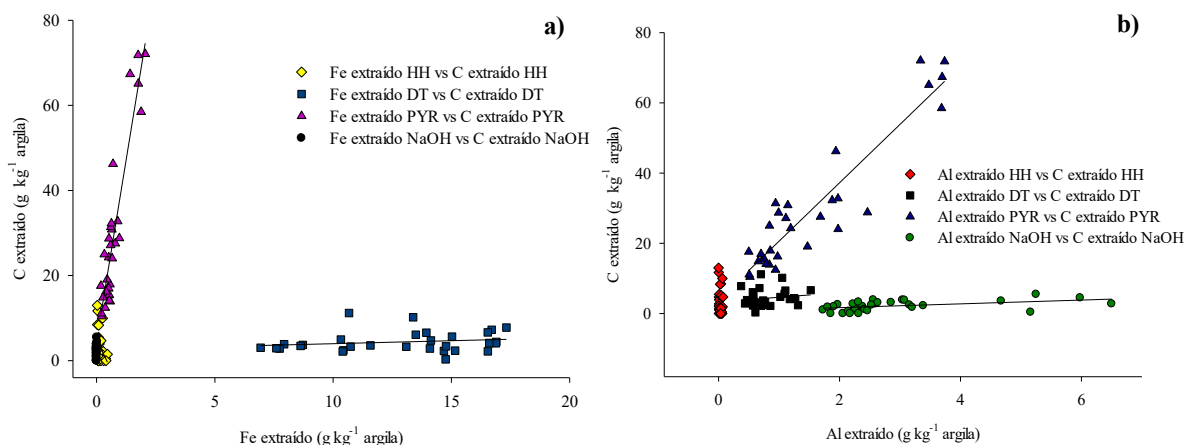
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O PYR responsável pela dissolução de óxidos de Fe e Al de baixa cristalinidade ligados a matéria orgânica apresentou o maior índice de extratibilidade do C. De maneira geral, a HH extraiu cerca de 3% do C total da fração argila, seguido por 8% pelo DT, 65% pelo PYR e 4% pelo NaOH em condição de TPI. Já para o solo referência, esses valores médios apresentaram o mesmo comportamento, porém distribuídos de forma distinta, com média de 10% do C total da argila extraído por HH, 11% pelo DT, 50% pelo PYR e 6% pelo NaOH entre os cinco sítios avaliados (dados não apresentados). A sobreposição de extratores de óxidos de Fe menos cristalinos, permite em um primeiro momento a remoção de uma forma mais lábil desses minerais, possivelmente removido pela HH, e posteriormente, a remoção de uma porção mais estável desses óxidos no solo. Embora não significativo estatisticamente, os solos de TPI mostraram uma tendência de maiores valores de Fe extraído pelo PYR, comparado ao solo referência (dados não apresentados).

A partir das relações entre os teores de Fe e C (Figura 1a) e Al e C extraído (Figura 1b), foi possível notar que a HH apresentou correlação negativa entre essas variáveis, e que embora positivo, o coeficiente de correlação (R) para o DT de  $R=0,2$ , tanto para Fe quanto para Al, e para o NaOH de  $R=0,4$  para Fe e  $R=0,5$  para Al (dados não apresentados) foram não significantes, indicando que essas fases contribuem pouco na dinâmica de acumulação de matéria orgânica em solos de TPI. O PYR foi o único extrator que apresentou boa correlação entre o teor de C extraído e o teor de Fe e Al extraído ( $R=0,93$ ), inferindo que as amostras que liberaram mais C também liberaram mais Fe e Al, em todos os sítios, mas principalmente no sítio de Teotônio que possui valores originalmente altos de C e Fe.

Se realizado a relação molar C:Fe ( $\text{g kg}^{-1}$  argila) para as amostras, apenas o DT, em ambos os solos, possui relações inferiores a 1 (um). Segundo Coward et al. (2017) relações

C:Fe <1 há predominância de reações simples de superfície, ou seja, sem ocorrência de quelação. Matéria orgânica sorvida a óxidos de Fe cristalinos possuem menor relação molar C:Fe àquela sorvida a minerais de baixa cristalinidade. Essa informação confirma a importância da associação organo-mineral, nesse caso, mensurada pelo PYR, como o maior responsável pela acumulação de matéria orgânica nos solos antrópicos.



**Figura 1.** Relações entre C e Fe extraídos (Figura 1a), e C e Al extraídos (Figura 1b) da fração argila de diferentes sítios com e sem TPI, tratada com hidroxilamina (HH), ditionito de sódio (DT), pirofosfato de sódio (PYR) e hidróxido de sódio (NaOH).

## CONCLUSÕES

Os maiores índices de carbono e de óxidos de Fe e Al de baixo ordenamento estrutural foram extraídos pelo pirofosfato de sódio (PYR), sugerindo que associação organo-mineral via complexos de esfera interna extraídos por esse extrator químico são os responsáveis pela maior parte da matéria orgânica estabilizada em solos com e sem presença de pirolisação. Portanto, além da recalcitrância química pelas estruturas pirogênicas, o mecanismo de associação organo-mineral tem relevante contribuição no processo de estabilização da MOS em solos de TPI.

## REFERÊNCIAS

- Coward EK, Thompson AT, Plante AF. Iron-mediated mineralogical control of organic matter accumulation in tropical soils. *Geoderma*. 2017; 306:206–216.
- Glaser B, Birk JJ. State of the scientific knowledge on properties and genesis of Anthropogenic Dark Earths in Central Amazonia (Terra Preta de Índio). *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2012; 82:39-51.
- Xiao J, He X, Hao J, Zhou Y, Zheng L, Ran W, Shen Q, Yu G. New strategies for submicron characterization the carbon binding of reactive minerals in long-term contrasting fertilized soils: implications for soil carbon storage. *Biogeosciences*. 2016; 13:3607-3618.